

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA
DO RIO DE JANEIRO



Paulo Gustavo Cândido de Oliveira

**Impacto de Modelos de Difusão Molecular na
Previsão de Deposição de Parafina**

Dissertação de Mestrado

Orientadora: Profa. Angela Ourivio Nieckele

Co-Orientador: Ivan Fernney Ibanez Aguilar

Rio de Janeiro

Outubro 2022



Paulo Gustavo Cândido de Oliveira

**Impacto de Modelos de Difusão Molecular na
Previsão de Deposição de Parafina**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo.

Profa. Angela Ourivio Nieckele, Ph.D.

Orientadora

Departamento de Engenharia Mecânica – PUC-Rio

Ivan Fernney Ibanez Aguilar, D.Sc.

Co-Orientador

Departamento de Engenharia Mecânica – PUC-Rio

Felipe Pereira Fleming, Dr.

Petrobras

Prof. Luis Fernando A. Azevedo.

Departamento de Engenharia Mecânica – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 20 de Outubro de 2022

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização do autor, do orientador e da universidade.

Paulo Gustavo Cândido de Oliveira

Obteve Bacharelado em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal Fluminense em 2015

Ficha Catalográfica

Oliveira, Paulo Gustavo Cândido de

Impacto de modelos de difusão molecular na previsão de deposição de parafina / Paulo Gustavo Cândido de Oliveira ; orientadora: Angela Ourivio Nieckele ; co-orientador: Ivan Fernney Ibanez Aguilar. – 2022.

96 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Mecânica, 2022.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Mecânica – Teses. 2. Deposição de parafina. 3. Modelo de mistura. 4. Difusão multicomponente. 5. Stefan-Maxwell. 6. Lei de Fick. I. Nieckele, Angela Ourivio. II. Ibanez Aguilar, Ivan Fernney. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Mecânica. IV. Título.

Dedico esse trabalho a minha Irmã Elen e ao
meu Pai José Paulo que sempre foram para mim
uma fonte inesgotável de força

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Aos meus orientadores professora Angela Nieckele e Ivan Ibanez, e coordenador Luís Fernando Azevedo, que nunca desistiram de mim, nem mesmo nos momentos mais difíceis durante a pandemia e também por todo o conhecimento que me foi passado de CFD e relacionado ao projeto de deposição de parafina e pelas valiosas e incontáveis horas dedicadas ao projeto.

À PUC-Rio pela oportunidade da realização desta dissertação de mestrado.

Ao meu Pai e minha Irmã que sempre estiveram ao meu lado em toda a trajetória da minha vida e sempre me apoiaram em tudo o que eu precisei.

Ao meu amigo de longa data Bruno Jorge que me apresentou a faculdade PUC-Rio e muitas vezes me auxiliou a fazer boas escolhas na universidade.

Aos meus amigos Fábio Gaspar e Enrico Perroco que foram amigos feitos durante o mestrado e que levarei para a vida.

Finalizando com um poema de Allan Dias Castro: (@allandiascastro)

Nesse dia acordou bem mais cedo,
Deixou as desculpas na areia,
Trocou o velho rancor do passado
Por um punhado de esperança
Esquecido no canto do cais.
Nesse dia seu barco já não pesava mais.
Passadas as águas das primeiras ondas,
Sem ter a quem culpar, apontou o dedo:
“É depois do medo que eu quero chegar!”
E atravessou. Sim, enfim atravessou.
Depois do medo, sentiu que os ventos
Sopravam,
Só que, agora, a favor.
E, nosso velho marujo
Finalmente deu a volta ao mundo.

Resumo

Cândido de Oliveira, Paulo Gustavo; Nieckele, Angela O.; Ibanez, Ivan (co-orientador). **Impacto de Modelos de Difusão Molecular na Previsão de Deposição de Parafina**. Rio de Janeiro, 2022. 96p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O petróleo é constituído por uma cadeia de hidrocarbonetos, os quais se precipitam na forma de partículas sólidas de parafina, quando a sua temperatura cai abaixo de um patamar conhecido como TIAC (Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais). Essas partículas podem se depositar nas paredes internas dos dutos obstruindo o escoamento, podendo gerar prejuízos da ordem de milhões de dólares. Por esse motivo, a habilidade de previsão e controle da deposição de parafina em eventos futuros é de fundamental importância tanto para projetistas como operadores de tubulações. Visando lidar com esse problema, grande esforço vem sendo feito pela comunidade científica com o intuito de aperfeiçoar as metodologias para previsão do depósito de parafina. Frequentemente, a modelagem da difusão das espécies é realizada utilizando a Lei de Fick, válida para misturas binárias, apesar dos hidrocarbonetos presentes no petróleo formarem uma mistura multicomponente. O presente trabalho propõe avaliar o fluxo difusivo de massa das espécies utilizando o modelo Stefan-Maxwell, compatível com sistemas multicomponentes. Para determinar a evolução axial e temporal da espessura do depósito de parafina, o escoamento foi modelado como uma mistura líquido/sólido e equações de conservação de energia, massa, quantidade de movimento linear e continuidade das espécies são resolvidas, acopladas com o modelo termodinâmico de múltiplas soluções sólidas, para determinação da precipitação da parafina. As equações de conservação foram resolvidas utilizando o software de código livre OpenFOAM®. Uma comparação das previsões obtidas com a modelagem de Fick e de Stefan-Maxwell com dados experimentais, mostrou que no início do processo de deposição, o impacto do modelo difusivo é desprezível. Porém, observou-se que a medida que o tempo passa, o modelo de Stefan Maxwell prevê um maior

incremento da concentração das espécies mais pesadas no interior do depósito de parafina quando comparado com a previsão da modelagem de Fick.

Palavras-Chave:

Deposição de parafina, Modelo de mistura, Difusão multicomponente, Stefan-Maxwell, Lei de Fick.

Abstract

Cândido de Oliveira, Paulo Gustavo; Nieckele, Angela O.; Ibanez, Ivan (co-advisor). **Impact of Molecular Diffusion Models in The Prediction of Wax Deposition**. Rio de Janeiro, 2022. 96p. Master dissertation – Department of Mechanical Engineering, Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro.

Petroleum is formed by a chain of hydrocarbons, which precipitates in the form of solid particles of paraffin, when its temperature drops below a threshold known as Wax Appearance Temperature (WAT). These particles can be deposited on the inner walls of the pipelines, obstructing the flow, which can generate losses in the order of several millions of dollars. For this reason, the ability to predict and control wax deposition in future events is of fundamental importance for both designers and operators of pipelines. In an attempt to deal with this problem, a great effort has been made by the scientific community aiming to improve wax deposition prediction methodologies. Often, the modeling of species diffusion is performed using Fick's law, valid for binary mixtures, although the hydrocarbons present in the oil form a multicomponent solution. The present work proposes to evaluate the species mass diffusive flux employing the Stefan-Maxwell model, compatible with multicomponent systems. To determine the axial and temporal evolution of the wax deposition thickness, the flow was modelled as a liquid/solid mixture and the conservation equations of energy, mass, linear momentum and species continuity were solved coupled with the thermodynamic model of multiple solid solutions, to determine the paraffin precipitation. The conservation equations were solved using the open-source software OpenFOAM®. A comparison of the predictions obtained with the Fick and Stefan-Maxwell models with experimental data showed that at the beginning of the deposition process, the impact of diffusive model is negligible. However, it was observed that as time passes, the Stefan-Maxwell model predicts a greater increase in the concentration of heaviest species inside the wax deposit when compared to the prediction of Fick's law.

Keywords:

Wax deposition, Mixture model, Multi-component diffusion, Stefan-Maxwell, Fick's law

Sumário

Resumo	6
Abstract	8
1. Introdução	20
1.1. Objetivo	23
1.2. Organização do Trabalho	24
2. Revisão Bibliográfica	25
2.1. Modelos dos Fenômenos de Transporte	27
2.2. Conclusão	30
3. Modelagem da Deposição	33
3.1. Configuração de Interesse	33
3.1.1. Caso teste	34
3.2. Modelagem Matemática	36
3.2.1. Conservação das Espécies	36
3.2.2. Conservação Massa	37
3.2.3. Conservação da Quantidade de Movimento Linear	37
3.2.4. Equação de Conservação da Energia	38
3.3. Propriedades	38
3.3.1. Modelo Termodinâmico	39
3.3.2. Densidade	41
3.3.3. Viscosidade	41
3.3.4. Condutividade Térmica	42
3.4. Modelos de Difusão de Massa	43
3.4.1. Modelo de Fick Simplificado	44
3.4.2. Modelo de Stefan Maxwell	44
3.5. Modelo Numérico	46
4. Resultados	49
4.1. Evolução dos Campos no Tempo	49
4.2. Evolução dos Perfis Radiais no Tempo e no Espaço	60
4.3. Espessura do Depósito	65
4.4. Comparação entre os Modelos de Fick e Stefan-Maxwell	66
4.4.1. Perfis Radiais de Fração em Massa das Espécies Na Mistura	66
4.4.2. Divergente do Fluxo Difusivo	71

4.4.3.	Coeficiente de Difusão	74
4.4.4.	Composição das Espécies no Depósito	76
4.4.5.	Esforço Computacional	80
5.	Conclusões e Sugestões	81
	Referências Bibliográficas	84
	Apêndice A: Testes preliminares na ausência de deposição, em regime permanente	90
	Apêndice B: Teste de malha na presença de deposição de parafina	95

Lista de Figuras

Figura 1.1: Produção vem se deslocando para águas profundas. Petrobras.....	20
Figura 1.2: Esquema produção petróleo: do reservatório até plataforma. Petrobras.....	20
Figura 1.3: Aumento de viscosidade e bloqueio de tubulação com a deposição. Petrobras.	21
Figura 1.4: Exemplos de métodos de prevenção e remediação de deposição de parafina. Petrobras.....	22
Figura 2.1: Publicações relacionadas a deposição de parafina entre 2020 e 2021, Fonte: Azevedo et al., 2022.	31
Figura 3.1: Representação esquemática da seção de teste e do duto anular, fonte: Veiga (2017) e Veiga <i>et al.</i> (2020).....	33
Figura 3.2: Fluxograma	47
Figura 4.1: Evolução temporal do campo de temperatura.	50
Figura 4.2: Evolução temporal da fração volumétrica de sólido dentro do depósito	50
Figura 4.3: Evolução temporal do campo do componente axial de velocidade.....	50
Figura 4.4: Evolução temporal da densidade do líquido, ρ_l	52
Figura 4.5: Evolução temporal da densidade do sólido, ρ_s	52
Figura 4.6: Evolução temporal da densidade da mistura, ρ_m	52
Figura 4.7: Fração mássica dos componentes C_{12} e C_{39} na mistura.	53
Figura 4.8: Evolução temporal do solvente: densidade de C_{12} na mistura ρ_m , c_{12} , fração em massa de C_{12} na mistura cc_{12} , fração em massa de C_{12} no líquido clc_{12}	54
Figura 4.9: Evolução temporal da densidade da espécie na mistura ρ_m , i para as espécies $C_{22}, C_{23}, C_{28}, C_{34}, C_{38}$ e C_{39}	55
Figura 4.10: Evolução temporal da fração mássica na mistura ci para as espécies $C_{22}, C_{23}, C_{28}, C_{34}, C_{38}$ e C_{39}	57
Figura 4.11: Evolução temporal da fração mássica no líquido c_{il} no sólido c_{is} para as espécies C_{22}, C_{23} e C_{28}	58
Figura 4.12: Evolução temporal da fração mássica no líquido c_{il} e no sólido c_{is} das espécies C_{34}, C_{38} e C_{39}	59
Figura 4.13: Perfis radiais de velocidade, temperatura e fração volumétrica de sólido, ao longo do canal, em $z/L = 0,25; 0,5; 0,8$. Para $t = 5\text{mim}; 10\text{ mim.}, 30\text{ mim}$ e 60 mim . Modelo de Fick simplificado e Stefan-Maxwell.	63
Figura 4.14: Perfis radiais de fração mássica na mistura ci nas coordenadas zL igual a $0,25, 0,5$ e $0,75$ no tempo de 5min e 60 min . Fick e Stefan-Maxwell	64
Figura 4.15: Impacto dos modelos de difusão na espessura de depósito.....	65

Figura 4.16: Comparação da espessura de depósito obtida com os modelos de difusão com dados experimentais.	66
Figura 4.17: Perfis radiais das frações em massa das espécies C_{22} , C_{23} e C_{28} na mistura em $z/L = 0,75$. Para $t = 5; 10, 30$ e 60 mim. Modelo de Fick e Stefan-Maxwell.	68
Figura 4.18: Perfis radiais das frações em massa das espécies C_{34} , C_{38} e C_{39} na mistura em $z/L = 0,75$. Para $t = 5; 10, 30$ e 60 mim. Modelo de Fick e Stefan-Maxwell.	69
Figura 4.19: Evolução da fração mássica das espécies na mistura c_i (C_{22} , C_{23} , C_{28} , C_{34} , C_{38} e C_{39}) com o tempo em $z/L = 0,75$	70
Figura 4.20: Perfis radiais do divergente do fluxo de espécies leves (C_{22} , C_{23} e C_{28}), em $z/L = 0,5$. Para $t = 5; 10, 30$ e 60 mim. Modelo de Fick e Stefan-Maxwell.	72
Figura 4.21: Perfis radiais do divergente do fluxo de espécies pesadas (C_{34} , C_{38} e C_{39}), em $z/L = 0,5$. Para $t = 5; 10, 30$ e 60 mim. Modelo de Fick e Stefan-Maxwell.	73
Figura 4.22: Perfis radiais em $z/L = 0,75$, para $t = 5; 10, 30$ e 60 mim do a) coeficiente de difusão binário ideal de todas as espécies em relação ao solvente C_{12} , b) coeficiente de difusão multicomponente da espécie C_{22} e c) coeficiente de difusão multicomponente da espécie C_{39}	75
Figura 4.23: Comparação da evolução temporal do coeficiente de difusão entre as modelagens de Fick e Stefan Maxwell dos coeficientes de difusão das espécies C_{22} e C_{39} em $z/L = 0,75$	76
Figura 4.24: Distribuição de espécies médias no depósito em $zL = 0,75$, $t = 40$ s e 1 h, obtidas com o modelo de Fick e Stefan-Maxwell.	77
Figura 4.25: Comparação entre a distribuição de espécies no depósito em $zL = 0,75$, $t = 40$ s e 1 h, obtidas com o modelo de Fick e Stefan-Maxwell.	77
Figura 4.26: Variação percentual entre as frações em massa média de todas as espécies previstas pelo modelo de Stefan-Maxwell em relação ao modelo de Fick, para 4 instantes de tempo: 5 mim, 10 mim, 30 mim e 1 h.	78
Figura 4.27: Comparação da fração em massa média das espécies na mistura com os modelos de Fick e Stefan-Maxwell com dados experimental de Veiga et al. (2020), em $zL = 0,75$ e $t = 1$ h.	79
Figura 4.28: Comparação da fração em massa média das espécies na mistura na metade inferior do depósito obtidas com os modelos de Fick e Stefan-Maxwell com dados experimental de Azevedo al. (2021), em $zL = 0,75$ e $t = 1$ h.	79
Figura 4.29: Comparação da fração em massa média das espécies na mistura na metade superior do depósito obtidas com os modelos de Fick e Stefan-Maxwell com dados experimental de Azevedo al. (2021), em $zL = 0,75$ e $t = 1$ h.	79
Figura A.1: Perfil de velocidade na região de escoamento desenvolvido.	92
Figura A.2: Perfil de tensão cisalhante na região de escoamento desenvolvido. Malha 1	92

Figura A.3: Influência da malha na variação axial do perfil de velocidade axial em diferentes coordenadas radiais.	92
Figura A.4: Influência da malha no perfil axial da temperatura de mistura.....	93
Figura A.5: Influência da malha no perfil radial de temperatura $zL=0,75$	94
Figura A.6: Perfil de temperatura axial para escoamento desenvolvido.....	94
Figura B.1: Influência da malha e passo de tempo na espessura do depósito axial para 5 instantes de tempo	96

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 – Composição do fluido. (Veiga, 2017).....	35
Tabela 3.2 – Coeficientes para cálculo das densidades de referência	41
Tabela 3.3 – Coeficientes para cálculo da viscosidade de materiais de referência	42
Tabela 3.4 – Coeficientes para cálculo das condutividades térmicas de referência	43
Tabela A.1: Distribuição de elementos.....	93
Tabela B.2: Distribuição de elementos.....	103

Lista de Símbolos

A	Área [m^2]
B_j	Fração mássica da fase j [–]
B	Matriz de coeficiente de Stefan Maxwell [s/m^2]
c	Fração mássica [–]
c_p	Capacidade calorífica à pressão constante [J/KgK]
d	Força motriz [m^{-1}]
D	Coefficiente de difusão de Fick [m^2/s]
\mathcal{D}	Coefficiente de difusão de Stefan-Maxwell [m^2/s]
\mathcal{D}^o	Coefficiente de difusão em diluição infinita [m^2/s]
D_h	Diâmetro Hidráulico [m]
f	Fator de atrito [–]
\hat{f}	Fugacidade [Pa]
gap	Região de escoamento do duto anular [mm]
h	Entalpia [J/Kg]
j	Fluxo difusivo de massa [Kg/m^2s]
k	Condutividade térmica
L	Comprimento do duto na direção axial [m]
m	Massa da espécie [Kg]
MM	Massa molar [Kg/mol]
N_c	Número de componentes da mistura [–]
p	Pressão [Pa]
P_c	Pressão crítica [Pa]
Pm	Perímetro molhado [m]
q	Fluxo difusivo de calor [W/m^2]
r	Direção radial [m]
R	Raio do duto [m]
RR	Razão de raios do duto anular [–]
Re	Número adimensional de Reynolds [–]

R_{ex}	Raio externo da seção de teste [m]
R_{in}	Raio interno da seção de teste [m]
S_j	Fração de volume da fase j [–]
t	Tempo [s]
T	Temperatura [K]
T_c	Temperatura crítica [K]
T_{ex}	Temperatura externa [K]
T_{in}	Temperatura na entrada [K]
T_w	Temperatura medida [K]
S	Fração volumétrica [–]
u	Velocidade [m/s]
u_m	Velocidade média na entrada [m/s]
V	Volume molar [m^3/mol]
V_c	Volume crítico [m^3]
x	Fração molar [–]
ω	Fator acêntrico [–]
z	Direção axial do escoamento [m]
Z	Fator de compressibilidades [–]

Lista de símbolos gregos

μ	Viscosidade [m^2/s]
Ω	Parâmetro de ajuste [–]
τ	Tensão Cisalhante [Pa]
Γ	Matriz coeficiente de atividade [–]
γ	Coeficiente de atividade [–]
θ_r	Temperatura adimensional [–]
δ	Espessura do depósito [–]
ω	Fator acêntrico [–]
ϕ	Propriedade geral [–]
ϕ_m	Propriedade média da mistura [–]
ρ	Densidade [Kg/m^3]
\forall_T	Volume total da mistura [m^3]

φ	Coeficiente de fugacidade [–]
χ_j	Fração molar da fase j [–]
\hat{V}_i	Volume molar do componente i [m^3/mol]

Subscritos

i	Componentes da mistura
j	Fase
l	Líquido
m	Mistura
r	Propriedade reduzida
s	Sólido
T	Total

Sobrescritos

L	<i>Fase líquida</i>
R	<i>Propriedade residual</i>
GI	<i>Propriedade de gás ideal</i>

Neste mundo não existe verdade universal. Uma mesma verdade pode apresentar diferentes fisionomias. Tudo depende das decifrações feitas através de nossos prismas intelectuais, filosóficos, culturais e religiosos.

Dalai Lama

1. Introdução

A demanda global por energia ainda coloca o petróleo como uma das principais fontes de energia do mundo e a garantia do seu escoamento é um dos grandes desafios enfrentado pela indústria. Durante os últimos anos, a produção de petróleo tem se movido em direção a locais com profundidades cada vez maiores, como ilustrado na Figura 1.1. Um fato associado com a grande profundidade encontra-se relacionado com a baixa temperatura do meio externo, i.e., da água do mar.

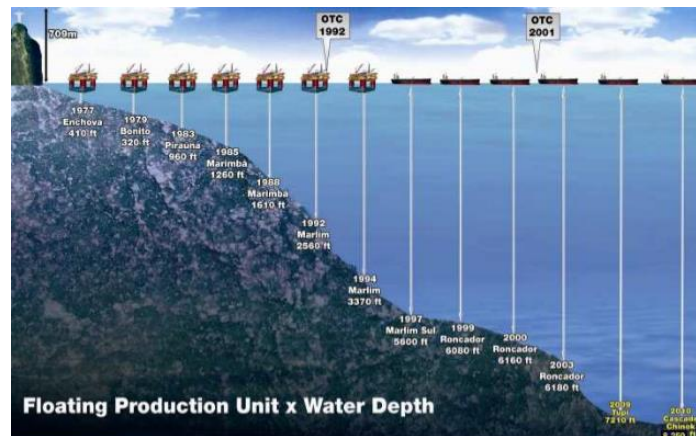


Figura 1.1: Produção vem se deslocando para águas profundas. Petrobras

Durante a produção, o fluido escoar do reservatório para as unidades de processamento através de um complexo sistema de equipamentos como dutos e válvulas, partindo do reservatório com alta temperatura e pressão. Ao escoar ao longo das tubulações, ocorre queda de pressão e troca de calor com o ambiente frio até chegar na plataforma (Figura 1.2).

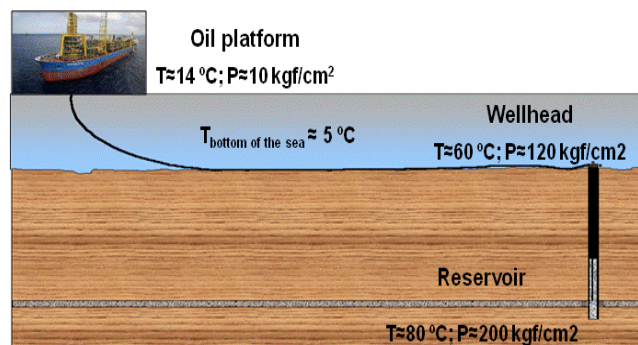


Figura 1.2: Esquema produção petróleo: do reservatório até plataforma. Petrobras

O petróleo proveniente do reservatório a alta temperatura e pressão é um fluido constituído de hidrocarbonetos dissolvidos em uma solução que se encontra em equilíbrio termodinâmico. Uma queda de pressão e temperatura altera as condições de equilíbrio propiciando mudança de fases e originando um escoamento multifásico. Assim quando o fluido atinge temperaturas abaixo de um patamar conhecido como TIAC (Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais), ou em inglês WAT (Wax Appearing Temperature) ocorre o início da precipitação de parafina sólida. A presença da parafina sólida na mistura pode aumentar a viscosidade do fluido, alterar o comportamento do fluido de Newtoniano para Não-Newtoniano, podendo ainda se depositar nas paredes da tubulação, obstruindo a seção transversal (Figura 1.3). Qualquer que seja a situação, ocorre um aumento da potência de bombeamento requerida. Nos casos extremos, pode ocorrer obstrução total do escoamento, resultando em prejuízos da ordem de milhões de dólares (Singh *et al.*, 2000).



Figura 1.3: Aumento de viscosidade e bloqueio de tubulação com a deposição. Petrobras.

Para prevenir o efeito negativo da formação de depósito, a habilidade de prever e controlar a deposição de parafina em eventos futuros é importante para projetistas e operadores. Na etapa de projeto, é necessário decidir, por exemplo, se a tubulação deve ser isolada ou não (Figura 1.4). Também é preciso projetar os locais de entrada e saída ao longo dos dutos de PIGs (*pipeline inspection gauge* - dispositivos introduzidos na tubulação para remover o depósito, Figura 1.4). Já durante a operação da linha, é necessário determinar a frequência correta das técnicas de mitigação, como remoção mecânica (com PIGs) ou tratamento químico na produção offshore.

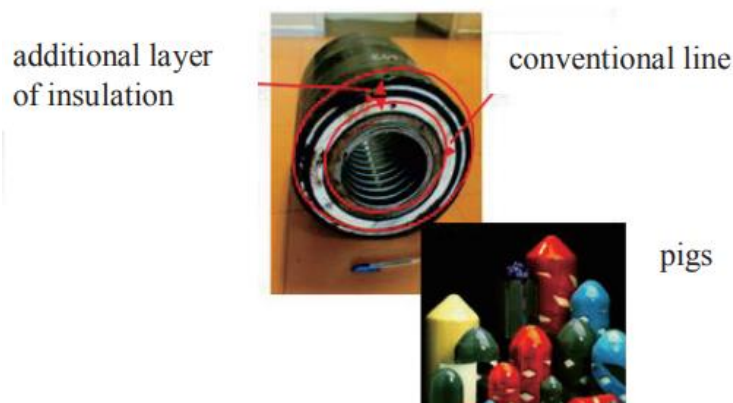


Figura 1.4: Exemplos de métodos de prevenção e remediação de deposição de parafina. Petrobras

Devido aos inconvenientes causados pelo fenômeno de deposição de parafina, seu estudo é de grande relevância. Em 1958, Jessen e Howell (1958) apresentaram um dos primeiros estudos que avaliaram diferentes variáveis que poderiam influenciar durante a formação do depósito, *i.e.*: i) regime do escoamento (laminar ou turbulento); ii) taxa de resfriamento; iii) tipo do material das tubulações.

Burger *et al.*, (1981) desenvolveram outro estudo que disserta sobre os mecanismos físicos que governam o processo de deposição de parafina. Dentre os mecanismos descritos por Burger *et al.*, (1981) pode-se citar a difusão molecular, dispersão por cisalhamento e difusão Browniana. Esses autores identificaram a difusão molecular como mecanismo dominante e mencionam que a influência da difusão browniana é muito pequena se comparada com os outros mecanismos de deposição.

Outros trabalhos como aquele desenvolvido por Brown *et al.*, (1995) também apontam a difusão molecular como principal mecanismo de deposição, contudo, o uso de constantes empíricas em seu trabalho torna seu modelo específico para determinadas situações. Além disso, eles ressaltam que a deposição em escoamento multifásico é um fenômeno pouco compreendido e que novos experimentos são necessários para a obtenção de um modelo mais realístico. Além disso o envelhecimento do depósito dificulta sua remoção.

O trabalho de revisão da literatura dos mecanismos de deposição de parafina de Azevedo e Teixeira (2003) ressaltaram que existia contradição em relação a relevância dos mecanismos de deposição relatados em trabalhos pioneiros, chegando à conclusão que em condições de operações específicas a difusão

molecular pode não ser o mecanismo predominante na deposição de parafina e a difusão Browniana não pode ser descartada como mecanismo de deposição. Durante os últimos 2 anos, diversos artigos de revisão da literatura com relação ao estudo da deposição da parafina foram publicados (Mehrotra *et al.*, 2020; Sousa *et al.*, 2020; van der Geest *et al.*, 2021; Agarwal *et al.*, 2021; Ma *et al.*, 2022), confirmando que a deposição de parafina ainda é um fenômeno pouco compreendido e que novas pesquisas em ambientes controlados são necessárias para esclarecer a importância de cada mecanismo na deposição.

Durante os últimos 20 anos, o grupo de pesquisa do Laboratório de Engenharia de Fluidos (LEF) do Departamento de Engenharia Mecânica da PUC-Rio vem investindo esforços para contribuir com o conhecimento sobre o mecanismo de deposição. A metodologia utilizada consiste em analisar numericamente diferentes modelos para prever o fenômeno de deposição de parafina, e comparar com dados experimentais obtidos em experiências controladas.

1.1. Objetivo

O presente trabalho tem como objetivo contribuir com o esforço que vem sendo desenvolvido pelo grupo de pesquisa do LEF, para compreender o fenômeno de deposição de parafina e desenvolver modelos mais precisos para a previsão do fenômeno. A frente utilizada nesse trabalho é voltada para a previsão do transporte de massa de um fluido multicomponente aplicado ao escoamento de uma mistura de óleo e parafina. Investiga-se o impacto de modelagem da difusão de massa através do modelo de Fick ou de Maxwell-Stefan, identificando as diferenças advindas desses tipos de modelagem.

Para prever a precipitação da parafina sólida, o modelo termodinâmico de Coutinho *et al.*, (2006b) foi selecionado, de acordo com recomendações de Fleming (2018).

A determinação do escoamento (velocidade, pressão e temperatura), assim como fração em massa de cada componente é determinada utilizando a metodologia de Volume Finitos, empregando o pacote de fluidodinâmica computacional (CFD) OpenFOAM (Weller *et al.*, 1998), de código livre.

1.2. Organização do Trabalho

O presente trabalho é subdividido em 5 capítulos. No capítulo 1 é apresentada uma breve introdução ao tema e a relevância do mesmo para a comunidade científica. No capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica dos diversos mecanismos e modelos de predição do fenômeno de deposição de parafina. No capítulo 3 é realizada uma descrição detalhada da modelagem matemática utilizada no presente trabalho, descrevendo as equações de conservação e modelos de transporte de massa. O capítulo 4 apresenta os resultados obtidos nas simulações computacionais referentes a diferentes modelos de transporte de massa. Finalmente o capítulo 5 apresenta as conclusões e sugestões de trabalhos futuros.

2. Revisão Bibliográfica

O esforço empregado para entender o fenômeno da deposição de parafina tem crescido ao longo do tempo e tem levado a inúmeros trabalhos relevantes na literatura. A deposição de parafina tem sido objeto de estudo há mais de 40 anos (Burger *et al.*, 1981; Brown *et al.*, 1993; Singh *et al.*, 2000; Matzain *et al.*, 2002; Merino-Garcia *et al.*, 2007; Huang *et al.*, 2011; Zheng *et al.*, 2017; Veiga *et al.*, 2020; Agarwal *et al.*, 2021). A comunidade científica tem buscado identificar os mecanismos físicos relevantes na formação, crescimento e envelhecimento dos depósitos de parafina, e desenvolver modelos numéricos de predição.

Burger *et al.* (1981) foram um dos pioneiros na discussão da influência da difusão molecular no processo de deposição de parafina. Nesse estudo, a difusão molecular é entendida como mecanismo dominante no processo, conceito considerado válido por diversos autores tais como Brown *et al.* (1995) e Singh *et al.* (2000). No entanto, em 2003, no trabalho de revisão da literatura apresentado por Azevedo e Teixeira (2003) foi levantado que outros mecanismos podem apresentar um papel significativo no processo de deposição, *i.e.*: Difusão Browniana e Dispersão por cisalhamento. Merino-Garcia *et al.* (2007) apresentaram uma excelente descrição dos diversos mecanismos que influenciam na deposição de parafina, além da difusão molecular de Fick, que no geral baseia-se em um transporte de massa induzido por um gradiente de concentração, que de uma forma mais complexa para o caso de uma mistura multicomponente, a equação de continuidade para cada espécie é calculada, foram detalhados os mecanismos relativos à difusão de Soret, o qual tem o gradiente de temperatura como força motriz para a deposição de parafina, difusão Browniana, relacionada ao gradiente de concentração causado pela colisão de partículas fora de solução, termoforesis que é caracterizado pelo movimento de uma partícula sólida em um gradiente de temperatura de uma região quente para uma região fria, dispersão por cisalhamento, que é o fluxo de massa líquido quando várias partículas escoam muito perto uma das outras com diferentes condições de cisalhamento, sustentação de Saffman, que se caracteriza pela força de sustentação causada em partículas devido a diferenças

de velocidades entre o fluido que carrega a partícula sólida e a própria partícula sólida e descamação (*shear stripping*) que se caracteriza pela remoção do depósito estático causado pelo escoamento do fluido.

Ao longo dos anos, o grupo do pesquisador Mehrotra (Bidmus e Mehrotra, 2004; Ehsani e Mehrotra, 2019; Mehrotra *et al.*, 2020) tem focado na hipótese de que o fenômeno de deposição de parafina é dominado pela transferência de calor. Na experiência conduzida pelo grupo Mehrotra, a temperatura da interface do depósito de parafina permanece igual a WAT. No entanto, Linhares (2020) conduziu uma medição detalhada da temperatura da interface, e observou que inicialmente a temperatura da interface permanece igual a WAT (Temperatura de aparecimento de Cristais) e rapidamente alcança um valor entre a WAT e a temperatura de desaparecimento de cristais (WDT). Linhares (2020) também observou a presença de cristais de parafina localmente na solução em temperaturas acima da WAT.

Evidências de estudos recentes (Veiga *et al.*, 2020; Lee *et al.* 2020) mostraram que o crescimento e envelhecimento do depósito de parafina são dominados pela transferência de calor e transporte de massa, respectivamente.

Independente do modelo para determinar a espessura do depósito, um modelo de difusão de massa é necessário para a determinação das distribuições das diversas espécies químicas presentes no óleo, através da solução das equações de conservação de massa das espécies. Na maioria dos trabalhos encontrados na literatura, a difusão de massa é modelada segundo a lei de Fick, a qual é baseada em correlações binárias. No entanto, é conhecido que a maior parte dos óleos são formados por uma quantidade considerável de hidrocarbonetos. O modelo de Fick possui aplicações muito restritas quando o assunto é transporte de massa multicomponente devido ao fato do mesmo ser concebido para misturas binárias. Recentemente, Agarwal *et al.* (2021) enfatizaram a necessidade de aplicação de modelos capazes de reproduzir uma mistura multicomponente e para esse fim uma correlação multicomponente torna-se necessária. O modelo de Maxwell-Stefan de Krishna e Wesselingh (1997) possui uma abordagem mais geral, uma vez que leva em consideração as não idealidades termodinâmicas e iterações mais complexas entre as moléculas. Para determinação do coeficiente de difusão de Maxwell-Stefan, o modelo de Vignes (Vignes, 1966) tem sido muito utilizado, porém, este não representa de forma satisfatória o fenômeno físico da difusão em misturas

multicomponente. Na tentativa de melhor descrever o fenômeno da difusão molecular, diversos modelos foram desenvolvidos como os de Krishna e Van Baten (2005), Kooijman e Taylor (1991) e Krishna e Wesselingh (1997).

Durante o processo de formação, crescimento e envelhecimento dos depósitos de parafina coexistem vários processos, tais como, transporte de quantidade de movimento; transferência de calor; transferência de massa; mudanças reológicas da mistura parafínica (Newtoniano para não-Newtoniano) e variações das relações de estado termodinâmicas. Modelos robustos de deposição de parafina têm sido desenvolvidos pela comunidade especializada. A seguir são descritas as modelagens disponíveis na literatura que visam resolver as equações de conservação que governam os fenômenos de transporte que acontecem durante a deposição de parafina, posteriormente são apresentadas as diferentes abordagens desenvolvidas que buscam simular as relações de estado termodinâmicas.

2.1. Modelos dos Fenômenos de Transporte

Como mencionado anteriormente, os primeiros estudos sobre o fenômeno de deposição de parafina esboçaram que o mecanismo dominante era a difusão molecular, conseqüentemente existe uma serie de modelagens numéricas focalizadas na resolução da equação de transferência de massa onde a influência da difusão molecular é levada em consideração.

Burger *et al.* (1981) utilizaram a lei de Fick para representar a difusão molecular no transporte de parafina na presença de um gradiente de temperatura.

Ramirez-Jaramillo *et al.* (2004) propuseram um modelo que resolve as relações termodinâmicas através da abordagem desenvolvida por Lira-Galeana *et al.* (1996), neste estudo também é levado em consideração o comportamento não-Newtoniano da mistura que depende da fração de sólido, temperatura e taxa de deformação. O campo de temperatura foi determinado a partir de um equilíbrio entre a convecção axial e a condução radial. Nesta modelagem foi considerada a difusão molecular induzida por um gradiente de temperatura entre o líquido e parede do duto exterior. Ainda neste estudo, foi considerado um regime quase permanente e uma mistura incompressível. O transporte de massa foi modelado segundo a lei de Fick.

Romero *et al.* (2005), Leiroz *et al.* (2005) e Romero *et al.* (2006a, 2006b)

implementaram uma modelagem unidimensional (1D) na tentativa de estimar a espessura do depósito. Uma malha móvel coincidente com a interface do depósito foi utilizada entre as duas fases, onde fora do depósito o escoamento (Eq. de quantidade movimento) é resolvido e dentro do depósito resolvesse somente a equação de conservação de energia.

Merino-Garcia et al., (2007) propuseram uma modelagem considerando que o depósito cresce rapidamente por gelificação, sendo posteriormente dependente no transporte radial dos sólidos. O crescimento do depósito é interrompido pela ação combinada de transferência de calor e efeitos de cisalhamento.

Bhat e Mehrota (2005) propõem um modelo com ênfase na transferência de calor, onde as equações são resolvidas numericamente para explorar o comportamento do depósito e a evolução da interface do depósito no tempo e na direção radial. Nesta modelagem é usado uma malha móvel coincidente com a interface do depósito.

Minchola (2007) utilizando um sistema bidimensional (2D) de coordenadas móvel, coincidente com a interface entre o depósito e o fluido, analisou o fenômeno de deposição, baseado nos modelos de difusão molecular e difusão Browniana, considerando o fluido como newtoniano. Com a mesma metodologia de malha móvel, adaptada a interface do depósito, o modelo de difusão de Soret foi avaliado (Minchola *et al.*, 2010). Adicionalmente neste estudo, o impacto do comportamento não-Newtoniano do fluido foi investigado (Minchola *et al.* 2010).

Souza (2014) desenvolveu um modelo entalpia-porosidade baseado no trabalho de Banki *et al.* (2008), tratando o gel como um meio poroso, com o intuito de descrever o efeito da desaceleração da mistura no depósito. Nesta metodologia, fora do depósito as equações de Navier-Stokes são resolvidas, e dentro do depósito a aproximação de meio poroso de Darcy é utilizada. Ainda na abordagem de Souza (2014) foi utilizado o modelo termodinâmico multisólido de Lira-Galeana *et al.*, (1996) para determinar a precipitação das espécies e propriedades. A grande vantagem deste enfoque é permitir a existência de escoamento dentro do depósito. Veiga *et al.* (2020) comparou os resultados do modelo de entalpia-porosidade com medições experimentais de temperatura, espessura e composição do depósito. Albagli *et al.* (2017) empregaram o mesmo modelo para prever a deposição na presença de escoamento turbulento, utilizando modelagem baseada em média de Reynolds.

Zheng *et al.* (2017) propuseram uma modelagem considerando o regime turbulento do escoamento e o comportamento não-Newtoniano. A turbulência foi modelada através das metodologias LES (Large Eddy Simulation) e RANS (Reynolds-averaged Navier–Stokes). A modelagem não-Newtoniana baseou-se no modelo de Papanastasiou (1987), dependente de uma tensão limite de escoamento, i.e., o escoamento só ocorre, se a tensão cisalhante imposta pelo fluido for superior a tensão limite de escoamento. O comportamento não-Newtoniano do fluido também foi tratado por Zheng *et al.* (2016) utilizando o modelo Suspension of Fractal Aggregates (SoFA).

Fleming (2018) propôs modelar o fluido e sólido como uma mistura, com ambas as fases escoando com a mesma velocidade. Neste modelo, a viscosidade da mistura depende da saturação de sólido. O grande aumento da viscosidade da mistura com a saturação do sólido, causa desaceleração do escoamento, dando origem ao depósito.

Magnini e Matar (2019) apresentaram uma análise dos mecanismos que governam a deposição de parafina e remoção de depósito durante o transporte do óleo através das linhas de transporte. Uma modelagem numérica é utilizada onde óleo e depósito são tratados como duas fases imiscíveis e separados por uma interface livre. A metodologia (VOF) é adotada para resolver a dinâmica da interface livre e equações de conservação de massa, quantidade de movimento, energia e espécies são resolvidas. O transporte de massa é modelado através da lei de Fick. O fluido é modelado como não newtoniano (tixotrópico) para caracterizar o envelhecimento do depósito e o modelo termodinâmico de Svendsen (1993) é utilizado para modelar o equilíbrio químico termodinâmico.

Jiang *et al.* (2020) assim como Magnini e Matar (2019) desenvolveram um modelo numérico para remoção de depósito de parafina e utilizou também o modelo (VOF) que aliado modelo termodinâmico de entalpia-porosidade simula a fusão do depósito durante a sua remoção.

A determinação da quantidade de parafina precipitada pode ser obtida de forma precisa através do conhecimento de sua curva de solubilidade que pode ser obtida usando dados experimentais de centrifugação e cromatografia (Han *et al.*, 2010; Huang *et al.*, 2011)

Outra forma de determinação mais complexa é o uso de modelos termodinâmicos capazes de identificar a fração de sólido em função da composição,

pressão e temperatura da mistura, com o intuito de representar o equilíbrio sólido-líquido na mistura de parafina. Alguns desses modelos levam em consideração a não-idealidade da mistura líquida e a natureza da fase sólida. Dentre estes podemos citar os modelos de (Svendsen 1993; Lira-Galeana *et al.*, 1996; Won 1986 e Coutinho *et al.*, 2006b).

A modelagem de Svendsen (1993) foi criada para prevê a deposição de parafina relacionada a cada hidrocarboneto individualmente. Cada componente é caracterizado pela sua fração mássica, calor de fusão, e temperatura de ponto de fusão. O modelo considera que a transição de fase líquido-sólido pode criar um gradiente local de densidade e fluxo de massa, o qual depende do gradiente local de temperatura.

A modelagem de Won (1986) possibilita a existência de diferentes fases, mas sem identificar as espécies de cada fase. Nessa modelagem a fase sólida é considerada como uma mistura homogênea. Uma modelagem modificada desse modelo foi utilizada por Erickson *et al.* (1993)

Lira-Galeana *et al.* (1996) propuseram o modelo Multi-Sólido que assume a existência de várias fases sólidas onde cada fase sólida é descrita como um componente puro ou pseudocomponente que não se mistura com outras fases sólidas, enquanto que as propriedades das fases líquidas são obtidas através de uma equação de estado.

Para determinação da quantidade de parafina precipitada e a composição de cada fase na mistura, Coutinho *et al.* (2006b) desenvolveram um modelo baseado na combinação do modelo modificado UNIFAC (Larsen *et al.*, 1987) e Flory free-volume (Coutinho *et al.*, 1995) para representar as não-idealidades da fase líquida e o modificado modelo UNIQUAC para representação das não-idealidades da fase sólida. Esse modelo é conhecido na literatura como modelo de múltiplas soluções sólidas, foi verificando em seu trabalho que a nova modelagem apresenta menos limitações quando comparada com outras propostas.

2.2. Conclusão

Visando ilustrar a importância do tema relacionado com a deposição de parafina, ilustra-se na Figura 2.1, as publicações no tema dos últimos 2 anos, com mais de 40 trabalhos escritos, e destes trabalhos, 10 foram de revisão, indicando

que ainda não se conseguiu identificar totalmente como modelar o problema, e que existe tanto um esforço experimental, para fornecer dados de testes, quanto numéricos para propor e testar novos modelos. Os diversos trabalhos de revisão da literatura visam contrastar as diferentes posições da comunidade científica em torno dos mecanismos dominantes no processo de deposição de parafina, como por exemplo (Liu *et al.* 2020; Ragunathan, *et al.*, 2020; Sousa *et al.*, 2020; van der Geest *et al.*, 2021). Nestes trabalhos foram discutidos vários mecanismos de deposição, como difusão molecular, difusão de Soret, Difusão Browniana, deposição por efeitos gravitacionais, dispersão por cisalhamento, descamação (*shear stripping*) e transição de fase (transferência de calor). Por outro lado, no trabalho de revisão realizado por Mehrotra *et al.*, (2020), a ênfase é feita especificamente na influência da transferência de calor no desenvolvimento do depósito.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1920931/CA

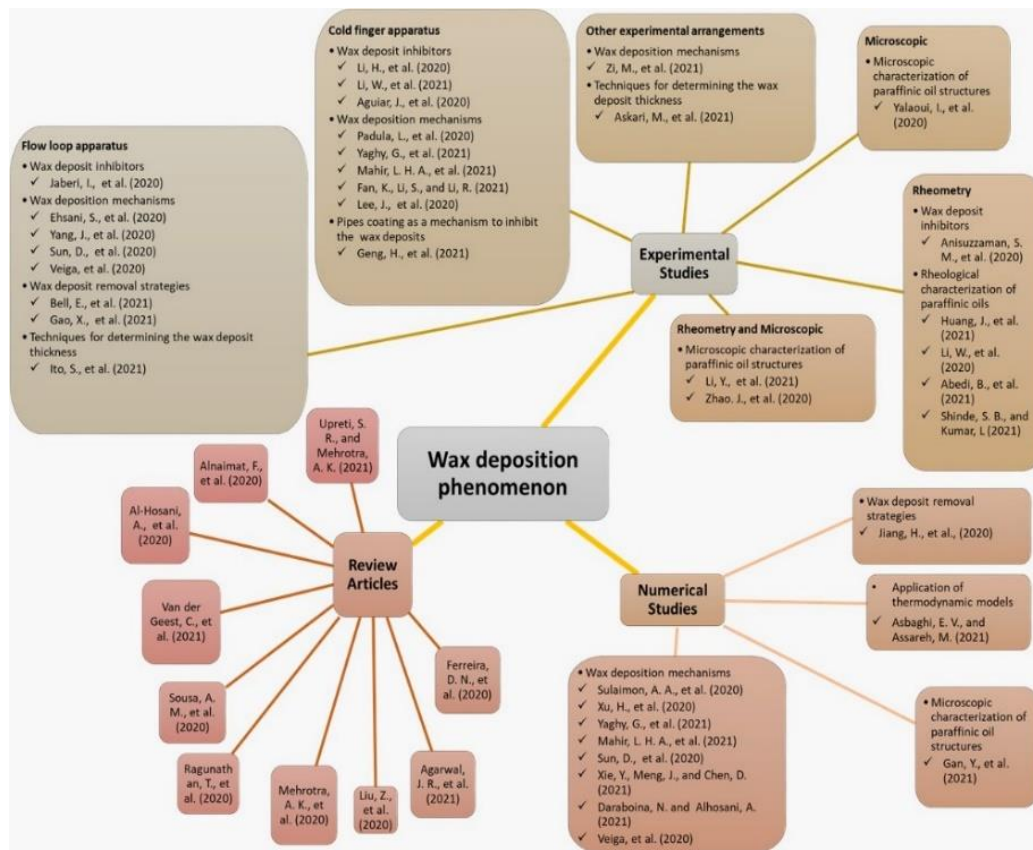


Figura 2.1: Publicações relacionadas a deposição de parafina entre 2020 e 2021, Fonte: Azevedo et al., 2022.

No intuito de modelar os vários fenômenos físicos (dispersão por cisalhamento, difusão molecular, transferência de calor e massa) que podem influenciar o processo de formação, crescimento e envelhecimento do depósito de

parafina (Van der Geest *et al.*, 2021; Mehrotra *et al.*, 2020; Merino-Garcia *et al.*, 2007), um modelo matemático robusto é fundamental (Svendsen, 1993). A robustez do modelo necessariamente precisa ser capaz de resolver as equações de conservação (massa, quantidade de movimento, espécies e temperatura) com as equações constitutivas adequadas para a viscosidade e coeficiente de difusão molecular das espécies (Magnini e Matar, 2019; Jiang *et al.*, 2020) e um modelo termodinâmico com equações de estado para determinar a precipitação (Coutinho *et al.*, 2006b; Lira-Galeana *et al.*, 1996). Fica claro que o desafio é grande, necessitando da definição de muitos modelos diferentes, além de ainda não se ter um consenso sobre quais os melhores modelos.

Atualmente a maioria dos modelos de difusão molecular na modelagem da deposição de parafina, são baseados na lei de Fick que considera somente o processo de transferência de massa entre dois componentes de uma mistura. No entanto, é conhecido que a maior parte dos óleos são formados por uma quantidade considerável de hidrocarbonetos. Visando avaliar de forma mais fidedigna o processo de transferência de massa entres todos os componentes de uma mistura parafínica, o presente trabalho propõe uma modelagem compatível com correlações multicomponentes na tentativa de eliminar ou diminuir as limitações da modelagem na representação do complexo fenômeno físico do transporte de massa multicomponente. Selecionou-se determinar o fluxo de difusão de massa com o modelo de Stefan-Maxwell (Krishna e Wesselingh, 1997), o qual é compatível com sistemas multicomponentes.

3. Modelagem da Deposição

Nesta seção a modelagem utilizada no presente trabalho é descrita. Inicialmente, a configuração de interesse utilizada nos experimentos, realizados no LEF, é apresentada. A seguir, a modelagem matemática para a determinação do escoamento, temperatura e concentração das diferentes espécies presentes na mistura são detalhadas, seguido do modelo termodinâmico para determinar a precipitação das espécies sólidas e concentração de sólido. Finalmente, a metodologia numérica é introduzida.

3.1. Configuração de Interesse

A configuração utilizada no presente trabalho é exatamente a mesma utilizada por Veiga (2017) e Veiga *et al.* (2020) para viabilizar uma comparação direta com os dados medidos experimentalmente. A seção de teste construída no LEF, ilustrada na Figura 3.1, consiste em um duto anular, mergulhado em um banho com temperatura controlada. A tubulação possui $L = 1,05$ m de comprimento, o raio interno da seção de teste é $R_{in} = 9,5$ mm e o raio externo é $R_{ex} = 17$ mm, formando uma folga radial (*gap*) de 7,5 mm ($gap = R_{ex} - R_{in}$).

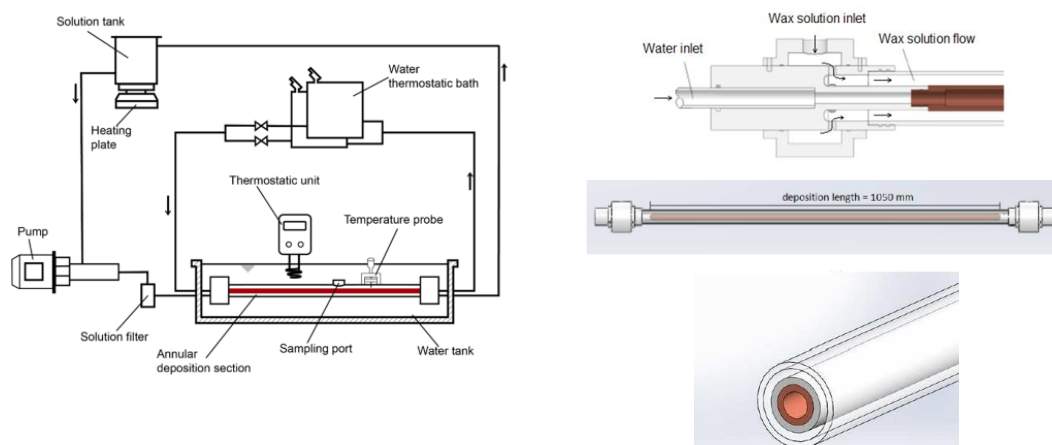


Figura 3.1: Representação esquemática da seção de teste e do duto anular, fonte: Veiga (2017) e Veiga *et al.* (2020).

Uma mistura de hidrocarbonetos com composição bem definida é inserida no espaço anular, com temperatura T_{in} , maior que a temperatura inicial de aparecimento de cristais da mistura ($TIAC$ ou WAX – Wax Appearing Temperature), com vazão volumétrica \dot{V} . O banho externo é mantido na mesma temperatura da entrada ($T_{ex} = T_{in}$), garantindo temperatura da parede externa da seção anular constante no tempo e axialmente. Considera-se pressão atmosférica na saída da seção de teste. Inicialmente, todo o fluido se encontra com temperatura constante e igual a T_{in} . Água fria ($T_c < WAX$) é inserida no duto central de forma a induzir a formação do depósito. O duto central é formado de cobre, garantindo temperatura de sua superfície uniforme axialmente. De forma a reproduzir fielmente a experiência, a variação temporal de sua temperatura, $T_w(t)$, é medida, durante toda a experiência.

Considera-se que as paredes do duto anular são impermeáveis e sem deslizeamento, isto é, o fluxo difusivo da fração mássica de todas as espécies nas paredes é nulo, e as velocidades são nulas. Na saída, despreza-se o fluxo difusivo de todas as espécies e da temperatura ($\partial/\partial z = 0$).

O escoamento é governado, entre outros parâmetros, pelo número de Reynolds, Re , o qual baseado na tubulação limpa é

$$Re = \frac{\rho_m u_m D_h}{\mu_m} \quad ; \quad D_h = \frac{4A_t}{P_m} \quad ; \quad u_m = \frac{\dot{V}}{A_t} \quad (3.1)$$

onde u_m é a velocidade média na entrada da seção anular e D_h é o diâmetro hidráulico, sendo A_t a área da seção transversal e P_m o perímetro molhado. Para o duto limpo, $D_h = 2(R_{ex} - R_{in})$.

O processo de deposição é fortemente influenciado pela composição do fluido e conseqüentemente por suas propriedades. Também é influenciado pelo nível de resfriamento que pode ser caracterizado pelo θ_r descrito a seguir.

$$\theta_r = \frac{T_{in} - WAT}{T_{in} - T_{w\infty}} \quad (3.2)$$

sendo $T_{w\infty}$ a temperatura da parede de cobre após se estabilizar.

3.1.1. Caso teste

O fluido utilizado no experimento do caso investigado aqui é uma mistura de

multicomponentes contendo um solvente $C_{12}H_{26}$ e parafina com componentes entre $C_{22}H_{46}$ e $C_{39}H_{80}$, conforme descrito na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Composição do fluido. (Veiga, 2017).

Componente	Fração molar	Fração mássica	Componente	Fração molar	Fração mássica
$C_{12}H_{26}$	$9,03 \times 10^{-1}$	$7,97 \times 10^{-1}$	$C_{31}H_{64}$	$7,20 \times 10^{-3}$	$1,63 \times 10^{-2}$
$C_{22}H_{46}$	$6,61 \times 10^{-5}$	$1,06 \times 10^{-4}$	$C_{32}H_{66}$	$4,63 \times 10^{-3}$	$1,08 \times 10^{-2}$
$C_{23}H_{48}$	$4,59 \times 10^{-4}$	$7,72 \times 10^{-4}$	$C_{33}H_{68}$	$2,91 \times 10^{-3}$	$7,01 \times 10^{-3}$
$C_{24}H_{50}$	$2,49 \times 10^{-3}$	$4,37 \times 10^{-3}$	$C_{34}H_{70}$	$1,81 \times 10^{-3}$	$4,49 \times 10^{-3}$
$C_{25}H_{52}$	$7,00 \times 10^{-3}$	$1,28 \times 10^{-2}$	$C_{35}H_{72}$	$1,13 \times 10^{-3}$	$2,89 \times 10^{-3}$
$C_{26}H_{54}$	$1,21 \times 10^{-2}$	$2,30 \times 10^{-2}$	$C_{36}H_{74}$	$7,20 \times 10^{-4}$	$1,90 \times 10^{-3}$
$C_{27}H_{56}$	$1,56 \times 10^{-2}$	$3,08 \times 10^{-2}$	$C_{37}H_{76}$	$4,71 \times 10^{-4}$	$1,27 \times 10^{-3}$
$C_{28}H_{58}$	$1,60 \times 10^{-2}$	$3,27 \times 10^{-2}$	$C_{38}H_{78}$	$3,16 \times 10^{-4}$	$8,76 \times 10^{-4}$
$C_{29}H_{60}$	$1,38 \times 10^{-2}$	$2,92 \times 10^{-2}$	$C_{39}H_{80}$	$2,07 \times 10^{-4}$	$5,89 \times 10^{-4}$
$C_{30}H_{62}$	$1,05 \times 10^{-3}$	$2,30 \times 10^{-2}$			

Na entrada da seção de teste, inseriu-se a solução com vazão volumétrica $\dot{V}=3,5$ lt/min. Como a TIAC desta solução de hidrocarbonetos é 36°C , utilizou-se na entrada da seção de teste a temperatura $T_{in}=38^\circ\text{C}$, sendo a temperatura da água fria mantida igual a $T_c=12^\circ\text{C}$.

A medida da temperatura da superfície do cobre durante o experimento foi ajustada com o seguinte polinômio, com tempo t em segundos e temperatura $T_w(t)$ em graus Kelvin

$$T_w(t) = \begin{cases} 311,31 & t < 3 \\ 0,1838 t^2 - 5,0382 t + 326,81 & 3 \leq t \leq 16 \\ 0,0018 t^2 - 0,1640 t + 294,53 & 16 \leq t \leq 50 \\ - 0,0032 t + 290,70 & 50 \leq t \leq 1200 \\ 286,75 & t < 1200 \end{cases} \quad (3.3)$$

Para as condições dadas na entrada da seção de teste, a massa específica e viscosidade da mistura são iguais a $\rho_m = 750,806 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$, $\mu_m = 1,462 \text{ cP}$, respectivamente, de acordo com os modelos para as propriedades descritos na seção 3.3. No presente caso teste, $Re = 645$, caracterizando regime laminar de escoamento. Este número de Reynolds é um pouco mais baixo do que o número de Reynolds reportado por Veiga (2017), pelo fato do valor ligeiramente diferente da viscosidade ter sido usado na referência.

3.2. Modelagem Matemática

O problema a ser resolvido é um escoamento laminar de uma mistura de óleo e parafina. O escoamento é modelado como uma mistura homogênea líquido-sólido (Pereira Fleming, 2018). Uma mistura homogênea implica que não existe deslizamento entre uma partícula de fluido e partícula sólida, i.e., a velocidade de cada uma das fases, u_k ; $k=s$ ou l (sólido ou líquido) é igual a velocidade de mistura ($u_l = u_s = u_m$).

Neste modelo, todas as propriedades da mistura ϕ_m são definidas ponderando as grandezas das fases ϕ_l com a fração volumétrica da fase, S_l , como:

$$\phi_m = S_l \phi_l + S_s \phi_s \quad ; \quad S_l = 1 - S_s \quad (3.4)$$

sendo a fração volumétrica da fase igual a razão entre o volume da fase l , V_l e o volume total $V = V_s + V_l$

$$S_l = \frac{V_l}{V} \quad (3.5)$$

Já a entalpia é ponderada na massa específica

$$h_m = \frac{S_l \rho_l h_l + S_s \rho_s h_s}{\rho_m} \quad (3.6)$$

A massa específica da espécie i na mistura $\rho_{m,i}$ é definida em função da fração em massa da espécie i , $c_{i,l}$ em cada fase $l = s$ ou l , como

$$\rho_{m,i} = c_{i,l} S_l \rho_l + c_{i,s} S_s \rho_s = c_i \rho_m \quad (3.7)$$

c_i é a fração em massa da espécie i na mistura. Note que a soma das frações em massa de todas as espécies N em cada fase l deve ser sempre igual a 1.

$$\sum_{i=1}^N c_{i,l} = 1 \quad (3.8)$$

As equações de conservação da mistura são apresentadas a seguir, na sequência a obtenção das propriedades é descrita e finalmente, o modelo numérico é apresentado.

3.2.1. Conservação das Espécies

A equação de conservação de massa de cada espécie em cada fase (Bird *et*

al., 1960) é

$$\frac{\partial}{\partial t} (c_{i,l} \rho_l S_l) + \nabla \cdot (c_{i,l} \rho_l S_l u_l) = -\nabla \cdot (j_{i,l}) ; l = s e l \quad (3.9)$$

Combinando as equações das duas fases e desprezando o fluxo difusivo da fase sólida, obtém-se a equação de conservação de massa da espécie na mistura como (Pereira Fleming, 2018)

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_{m,i}) + \nabla \cdot (\rho_{m,i} u_m) = -\nabla \cdot (j_i) \quad (3.10)$$

onde j_i é o fluxo de massa difusivo da espécie i na mistura, o qual deve respeitar a restrição de que a soma de todos os fluxos de massa difusivo deve ser nulo

$$\sum_{i=1}^N j_i = 0 \quad (3.11)$$

Para a determinação do fluxo de massa difusivo é necessário introduzir equações constitutivas, e como discutido na revisão da literatura, existem diferentes modelos de difusão. Como o foco do presente trabalho consiste em avaliar o impacto na modelagem da deposição de parafina de modelos de difusão de massa, Fick simplificado proposto por Fleming (2018) e Stefan-Maxwell (Taylor e Krishna, 1993), estes são apresentados na seção 3.4.

3.2.2. Conservação Massa

A equação de conservação de massa da mistura é obtida somando as equações de conservação de todas as espécies ($\rho_m = \sum \rho_{m,i}$)

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_m) + \nabla \cdot (\rho_m u_m) = 0 \quad (3.12)$$

3.2.3. Conservação da Quantidade de Movimento Linear

A equação de conservação de quantidade de movimento linear da mistura também é obtida somando as equações de conservação referente as duas fases (Pereira Fleming, 2018). Desprezando a força gravitacional por ser considerada muito inferior as outras forças presentes, tem-se

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_m u_m) + \nabla \cdot (\rho_m u_m u_m) = -\nabla p + \nabla \cdot \tau_m \quad (3.13)$$

onde p é a pressão e τ_m é o tensor viscoso, o qual para um fluido Newtoniano, com viscosidade absoluta μ_m , é

$$\tau_m = \mu_m \left[\nabla u_m + \nabla^T u_m - \frac{2}{3} \nabla \cdot u_m I \right] \quad (3.14)$$

3.2.4. Equação de Conservação da Energia

Mais uma vez, a equação da mistura também é obtida combinando a equação da energia para cada fase (Bird *et al.*, 1960). Neste estudo, o trabalho de compressão é desprezado, uma vez que os efeitos de compressibilidades são relativamente pequenos, para que este trabalho seja significativo. Adicionalmente, uma vez que o escoamento é laminar, e o fluido não é muito viscoso, a energia térmica é dominante e a dissipação viscosa também pode ser desprezada, resultando em (Pereira Fleming, 2018)

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_m h_m) + \nabla \cdot (\rho_m h_m u_m) = - \nabla \cdot (q) \quad (3.15)$$

onde q é o fluxo difusivo de calor. Para fluidos multi-componentes, o fluxo de calor difusivo, apresenta além da contribuição clássica devido ao gradiente térmico, governada pela lei de Fourier, uma segunda parcela, correspondente a convecção inter difusiva, dependente da entalpia de cada espécie i na fase líquida, $h_{i,l}$, carregada pelo fluxo de massa difusivo da espécie j_i , sendo dada por

$$q = - k_m \nabla T + \sum_{i=1}^N j_i h_{i,l} \quad (3.16)$$

3.3. Propriedades

Um modelo termodinâmico é aplicado para determinar, em função de pressão P , temperatura T e composição global de massa de cada espécie i (c_i), a fração molar de cada espécie i em cada fase l ($x_{i,l}$) através de um FLASH.

A fração molar da fase l pode ser obtida com

$$x_\ell = \sum_i^N x_{i,\ell} \quad ; \ell = s \text{ e } l \quad (3.17)$$

E a fração em massa de cada espécie i na fase l é

$$c_{il} = M M_i x_{i,l} \quad (3.18)$$

onde MM_i é a massa molecular da espécie i .

A fração volumétrica de sólido é obtida a partir de

$$S_s = \frac{V_s}{V} = \frac{m_s/\rho_s}{M_t/\rho_m} = B_s \frac{\rho_m}{\rho_s} \quad ; \quad B_s = \chi_s \frac{MM_s}{MM_T} \quad (3.19)$$

A massa molecular da fase l é obtida com

$$MM_\ell = \sum_{i=1}^N x_{i,\ell} MM_i \quad (3.20)$$

onde MM_T é a massa molecular total da mistura

$$MM_T = \sum_{i=1}^N x_i MM_i \quad ; \quad x_i = x_{i,s} \chi_s + x_{i,l} (1 - \chi_s) \quad (3.21)$$

A composição molar de cada fase é usada para calcular sua densidade (ρ_l , ρ_s), a viscosidade de cada componente e da fase líquida (μ_l) e a condutividade térmica das fases líquida e sólida (k_l , k_s) com os métodos descritos nas seções a seguir.

Com essas informações é possível calcular todas as propriedades de mistura ϕ_m (Eq. 3.3). A partir do modelo termodinâmico, as entalpias específicas de cada fase l e de cada espécie i na fase líquida (h_l e $h_{i,l}$) também são obtidas.

3.3.1. Modelo Termodinâmico

O modelo termodinâmico usado na determinação da composição de cada fase na mistura e conseqüentemente na determinação da quantidade de parafina precipitada é baseado no modelo de múltiplas soluções sólidas proposto por (Coutinho *et al.*, 2006b).

O cálculo *Flash* utilizado no presente trabalho foi desenvolvido por da Silva (2018) e Fleming (2018), e detalhes podem ser obtidos nestas referências onde considerou-se uma condição de equilíbrio de pressão e temperatura e que o potencial químico para cada espécie i seja o mesmo em ambas as fases (Michelsen, 1982; Smith *et al.*, 2004). Esta condição implica em igualdade das fugacidades de cada espécie i em cada fase j para uma dada pressão, temperatura e composição.

O modelo de (Coutinho *et al.*, 2006b) utiliza uma combinação da modificada dos modelos de (Baltzer Hansen *et al.*, 1991) e Flory free- volume (Coutinho *et al.*, 1995) para descrever as não idealidades da fase líquida e o modificado modelo

UNIQUAC para descrever as não-idealidades da fase sólida.

O equilíbrio sólido líquido foi calculado pela igualdade entre suas fugacidades na fase líquida e na fase sólida, onde aplicou-se modelos de energia livre de Gibbs para descrever o equilíbrio sólido líquido de parafinas. Os parâmetros usados nesses modelos foram estimados relacionando as iterações energéticas entre os pares de moléculas com suas entalpias de sublimação, onde esses mesmos parâmetros foram implementados com sucesso no modelo NRTL e UNIQUAC. A fugacidade dos coeficientes na fase líquida foi calculada usando a equação de estado Peng-Robinson (1976). O uso da equação de estado de Peng-Robinson para descrever as não idealidades da fase líquida tem a vantagem de ser já amplamente usada na indústria de óleo e gás.

A equação de estado utilizada juntamente com o FLASH é a equação de Peng-Robinson (1976)

$$\hat{V}_l = P Z_l N T \quad (3.22)$$

onde N é a constante universal dos gases, \hat{V}_l é o volume molar da fase l . O fator Z_l é obtido através da solução da seguinte equação cúbica

$$Z_l^3 + (B_l - 1)Z_l^2 + (A_l - 2B_l - 3B_l^2)Z_l + (B_l^3 + B_l^2 - A_l B_l) = 0 \quad (3.23)$$

onde

$$A_\ell = \frac{a_{\ell m} P}{(\mathfrak{R} T)^2}; B_k = \frac{b_{\ell m} P}{\mathfrak{R} T}; a_{\ell m} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N a_{ij} x_{\ell i} x_{\ell j}; b_{\ell m} = \sum_{i=1}^N x_{\ell i} b_i \quad (3.24)$$

Os parâmetros a_{ij} e b_i dependem da temperatura crítica (T_c), da pressão crítica (P_c) e fator acêntrico (ω_i) de cada espécie i , os quais por sua vez, podem ser calculados em função do número de carbono de cada hidrocarboneto.

A entalpia e o calor específico correspondente a um determinado valor de pressão e temperatura, podem ser obtidos somando-se seus valores residuais (\hat{h}_l^R e $\hat{c}p_l^R$), obtidos em relação a propriedade de referência de pressão, a seus valores de gás ideal (\hat{h}_l^{GI} e $\hat{c}p_l^{GI}$) obtidas nas condições de referência de temperatura para cada fase l .

As frações molares de cada espécie i de cada fase l , $x_{i,l}$, são obtidas através

do equilíbrio sólido-líquido, igualando as fugacidades de cada espécie i de cada fase l

$$\hat{f}_{i,l}(P, T, x_l) = \hat{f}_{i,s}(P, T, x_s) \rightarrow K_i = \frac{x_{i,l}}{x_{i,s}} = \frac{\Phi_{i,l}}{\Phi_{i,l}} \quad (3.25)$$

onde os coeficientes de fugacidades da espécie i da fase l , $\Phi_{i,l}$ são determinados de acordo com a equação de Peng-Robinson.

3.3.2. Densidade

A densidade de cada fase l poderia ser obtida com a equação de Peng-Robinson, porém Fleming (2018), para melhorar a precisão de sua estimativa, recomenda utilizar a densidade reduzida, $\rho_{r,l}$, baseada em três valores de referência ρ_n ; $n = 1, 2$ e 3 (Queimada *et al.*, 2005) e fator acêntrico da fase ω_l , a partir de

$$\rho_l = \frac{\rho_{r,l}}{V_{c,l}} MM_l ; \quad \rho_s = 1,1 \frac{\rho_{r,s}}{V_{c,s}} MM_s \quad (3.26)$$

$$\rho_n = \frac{A_\rho}{10^3 B_\rho^{1+[1-T/c_\rho]^{D_\rho}}} ; n = 1, 2 \text{ e } 3 \quad (3.27)$$

$$\omega_l = \sum_i x_{i,l} \omega_i \quad (3.28)$$

$$V_{c,l} = \sum_i \sum_k x_{i,l} x_{k,l} 0,125 (V_{c,i}^{1/3} + V_{c,k}^{1/3})^3 \quad (3.29)$$

onde $V_{c,l}$ é o volume crítico da fase $l = l$ e s , e a variável n representa cada material de referência. As variáveis A_ρ , B_ρ , C_ρ e D_ρ são mostrados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Coeficientes para cálculo das densidades de referência

	A_ρ	B_ρ	C_ρ	D_ρ
C_4H_{10}	1,0688	0,27188	425,12	0,28688
$C_{15}H_{32}$	0,2844	0,25269	708,00	0,30786
$C_{26}H_{54}$	0,1624	0,24689	819,00	0,34102

3.3.3. Viscosidade

Para a determinação da viscosidade, o mesmo procedimento utilizado para a

massa específica foi empregado, isto é, a viscosidade da fase líquida, l , e de cada espécie i foram obtidas em função da viscosidade reduzida e de três valores de referência (Queimada *et al.*, 2005)

$$\mu_q = \mu_r \frac{MM_q^{1/2} T c_q^{1/2}}{V c_q^{2/3}} ; \mu_r = \mu(\mu_n, \omega_q) ; n = 1, 2 \text{ e } 3 ; q = i \text{ ou } l \quad (3.30)$$

onde $V c_q$, $T c_q$ e MM_q são, respectivamente, o volume crítico, temperatura crítica e massa molecular da fase líquida l ou espécie i .

As viscosidades de referência são obtidas com

$$\mu_n [mPas] = \exp\left(A_\mu + \frac{B_\mu}{T} + C_\mu \ln(T) + D_\mu T^{E_\mu}\right) \times 10^3 ; n = 1, 2 \text{ e } 3 \quad (3.31)$$

onde os parâmetros A_μ , B_μ , C_μ , D_μ e E_μ para os três materiais de referência são mostrados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Coeficientes para cálculo da viscosidade de materiais de referência

	A_μ	B_μ	C_μ	D_μ	E_μ
C_2H_6	-7,0046	276,380	-0,6087	$3,111 \times 10^{-18}$	7
C_8H_{18}	-7,7310	979,376	-0,5460	0	0
$C_{18}H_{38}$	-2,3884	1280,02	-1,3112	0	0

Uma vez que a viscosidade do líquido é calculada, a viscosidade da mistura pode ser calculada em função da saturação de sólido S_s , com a seguinte equação, proposta por Fleming (2018), onde Ω foi ajustado com 200 utilizando os dados experimentais de viscosidade de Veiga (2017).

$$\mu_m = \mu_l \exp(\Omega S_s) \quad (3.32)$$

3.3.4. Condutividade Térmica

A condutividade térmica de cada fase também é determinada utilizando a condutividade térmica reduzida, a qual é obtida utilizando 3 propriedades de referência (k_n), as quais são obtidas com o modelo de Paradela *et al.*, (2005)

$$k_n = A_k + B_k T + C_k T^2 ; n = 1, 2, 3. \quad (3.33)$$

onde os parâmetros A_k , B_k e C_k encontram-se na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Coeficientes para cálculo das condutividades térmicas de referência

	A_k	$B_k \times 10^4$	$C_k \times 10^7$
C_4H_{10}	0,2348	-3,7626	-2,5291
$C_{15}H_{32}$	0,1860	-1,1813	-1,9797
$C_{26}H_{54}$	0,2399	-3,0556	1,3889

A condutividade térmica do líquido, k_l , depende da temperatura crítica $T_{c,l}$, do volume crítico $V_{c,l}$ e da massa molar da fase líquida.

$$k_l = k_r \frac{T_{c,l}^{1/2}}{V_{c,l}^{2/3} M M_l^{1/2}} ; \quad k_r = k(k_n, \omega_l) ; \quad n = 1, 2 \text{ e } 3 \quad (3.34)$$

A condutividade térmica da fase sólida foi definida como

$$k_s = 2 k_l \quad (3.35)$$

pois, de acordo com Vélez et al. (2015) para misturas de n-alcenos k_s deve ser de duas a três vezes o valor da condutividade da fase líquida.

3.4. Modelos de Difusão de Massa

O principal foco do presente trabalho consiste em analisar o impacto de diferentes modelos para determinar o fluxo difusivo de massa no processo de deposição. O transporte de massa multicomponente é complexo em função do elevado número de espécies químicas envolvidas e as possíveis iterações intermoleculares (Wesselingh and Krishna, 1990; Bird *et al.*, 1960; Jatobá, 2010).

O modelo de Fick foi concebido para sistemas binários, porém, tem sido muito utilizado para prever a difusão de massa em soluções com multicomponentes (Agarwal *et al.*, 2021; Ramirez-Jaramillo *et al.*, 2004; Brown *et al.*, 1995; Matzain *et al.*, 2001). Já a formulação de Maxwell-Stefan que foi desenvolvida para descrever o transporte de massa multicomponente, proporciona uma formulação mais robusta, uma vez que considera não idealidades termodinâmicas e iterações complexas entre as espécies. Os modelos selecionados para serem examinados são detalhados a seguir.

3.4.1. Modelo de Fick Simplificado

O modelo denominado aqui de Fick simplificado, foi proposto por Fleming (2018). A difusão do sólido é desprezada, e o efeito multicomponente na difusão das diferentes espécies também é descartado, sendo a difusão de cada espécie calculada como se estivesse em uma mistura binária com o solvente ($C_{12}H_{26}$). O coeficiente de difusão torna-se então o coeficiente de difusão binária de Fick para o solvente e espécie i . Para garantir que a soma de todos os fluxos difusivos é nula ($\sum_{i=1}^N \mathbf{j}_i = 0$), o fluxo difusivo do solvente é calculado a partir da soma dos fluxos difusivos de todas as outras espécies.

$$\mathbf{j}_{C_{12}} = - \left(\sum_{\substack{i=1 \\ i \neq C_{12}}}^N \mathbf{j}_i \right) \quad (3.36)$$

Neste caso, o fluxo difusivo mássico da espécie i pode ser escrito na forma.

$$\mathbf{j}_i = -D_i \nabla(c_{i,l} S_l \rho_l) \quad (3.37)$$

onde o coeficiente de difusão D_i é calculado pela fórmula de Hayduk e Minhas (1982). Considerando o solvente como n-dodecane, o coeficiente de difusão D_i pode ser escrito como

$$D_i = \mathbb{D}_{i12} = \mathbb{D}_{i12}^0 = 13,3 \times 10^{-4} T^{1,47} \mu_{C_{12}}^{\left(\frac{10,2}{\hat{V}_i} - 0,791\right)} \hat{V}_i^{-0,71} \quad (3.38)$$

onde D_i é obtido em m^2/s , sendo T a temperatura em K, $\mu_{C_{12}}$ é a viscosidade do solvente ($C_{12}H_{26}$) em mPa.s (Eq. 3.28) e \hat{V}_i é o volume molar do soluto em cm^3/mol .

3.4.2. Modelo de Stefan Maxwell

Para fluidos não ideais, com multicomponentes, o fluxo molar das diversas espécies, $\hat{\mathbf{j}}$, utilizando o modelo de difusão de Stefan-Maxwell (Taylor e Krishna, 1993) é mais facilmente definido em forma matricial, devido a interação entre as diversas espécies. Desprezando a difusão dos sólidos, como no modelo Fick simplificado, tem-se,

$$[B] \hat{\mathbf{j}} = -\chi_l d \quad \text{ou} \quad \hat{\mathbf{j}} = -\chi_l [B]^{-1} d \quad (3.39)$$

sendo d o forçamento da transferência de massa devido ao gradiente das frações molares das espécies (Krishna and Wesselingh, 1997) definido como

$$\mathbf{d} = [\Gamma] \nabla \mathbf{x} \quad \text{ou} \quad d_i = \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \Gamma_{ij} \nabla x_{l,j} \quad (3.40)$$

onde a matriz $[\Gamma]$ é responsável por representar a não idealidade do processo, ao introduzir o coeficiente de atividade das espécies i , γ_i no forçamento do fluxo

$$\Gamma_{ij} = \delta_{ij} + x_{l,i} \frac{\partial \ln \ln(\gamma_i)}{\partial x_{l,j}} \quad (\text{índice repetido não significa soma}) \quad (3.41)$$

Vale notar que se $\Gamma_{ij} = \delta_{ij}$, o modelo de Fick (completo) é obtido.

O coeficiente de atividade γ_i é determinado aqui utilizando o modelo de sistemas multicomponente NRTL (*non random two liquid*) descrito em Taylor e Krishna (1993).

Os componentes da matriz $[\mathbf{B}]$ dados por

$$B_{ii} = \frac{x_i MM_i}{\mathfrak{D}_N MM_N} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^n \frac{x_k}{\mathfrak{D}_{ik}} \quad ; \quad B_{ij} = -x_i \left(\frac{1}{\mathfrak{D}_{ij}} - \frac{MM_j}{\mathfrak{D}_{iN} MM_N} \right) \quad (3.42)$$

O coeficiente de difusão pode ser interpretado como

$$\mathfrak{D} = [B]^{-1} \quad (3.43)$$

e o fluxo molar pode ser escrito como

$$\hat{j} = -\chi_l [B]^{-1} [\Gamma] \nabla x_l \quad (3.44)$$

O fluxo de massa da espécie i é

$$j_i = MM_i \hat{j}_i \quad (3.45)$$

O coeficiente de difusão de Stefan Maxwell \mathfrak{D}_{ij} é estimado com base em uma correlação multicomponente (Wesselingh e Krishna, 1990) em função do coeficiente de difusão ideal binário \mathfrak{D}_{ij}^o , que é dado pela correlação de Hayduk e Minhas (1982) entre as espécies i em relação à espécie j

$$\mathfrak{D}_{ij} = (\mathfrak{D}_{ij}^o)^{\frac{1+x_j-x_i}{2}} (\mathfrak{D}_{ji}^o)^{\frac{1+x_i-x_j}{2}} \quad (3.46)$$

O coeficiente de difusão em diluição infinita foi adotado segundo (Hayduk and Minhas, 1982), baseada na viscosidade de cada espécie j e no volume molar de cada espécie i

$$D_{ij}^0 = 13,3 \times 10^{-4} T^{1,47} \mu_j^{\left(\frac{10,2}{\bar{V}_i} - 0,791\right)} \bar{V}_i^{-0,71} \quad (3.47)$$

3.5. Modelo Numérico

Para resolver as equações que regem o problema, selecionou-se o código livre OpenFOAM (Field Operation and Manipulation), o qual se destaca entre os pacotes de CFD pela facilidade e liberdade que proporciona no desenvolvimento de novos códigos. O mesmo possui uma série de bibliotecas na linguagem C++ responsáveis por operações matemáticas. A discretização das equações de conservação no OpenFOAM é desenvolvida utilizando o método dos Volumes Finitos (Patankar, 1980, Versteeg & Malalasekera, 2007). No método dos volumes finitos o domínio é dividido em volumes de controle. No interior de cada volume de controle localiza-se um nó, onde são calculados os valores de todas as variáveis. As equações discretizadas são obtidas através da integração no tempo e no espaço das equações de conservação em cada volume de controle do domínio computacional.

Para resolver as equações de conservação, selecionou-se o método Upwind de 2ª ordem para tratar os termos convectivos e o esquema de diferenças centrais para os termos difusivos. Já para a discretização temporal, selecionou-se o esquema *backward* de 2ª ordem implícito.

O acoplamento velocidade pressão foi resolvido com o algoritmo PISO e a solução do sistema algébrico foi resolvido utilizando o método PbiCG (Preconditioned bi-conjugate gradiente) com pré-condicionador DILU (Diagonal Incomplete LU decomposition) para as variáveis Fração mássica, Temperatura e Velocidade e utilizando o método PCG (Preconditioned Conjugate Gradiente) com pré-condicionador DIC (Diagonal Incomplete-Cholesky) para a pressão.

Visando diminuir o custo computacional das simulações, foi utilizado a técnica de processamento paralelo. Nesta estratégia, o domínio computacional foi dividido em partes iguais em cada um dos processadores do computador. O sucesso da estratégia de paralelização é atribuído especialmente ao fato de possibilitar resolver de forma simultânea em várias regiões do domínio computacional o

custoso modelo termodinâmico de múltiplas soluções sólidas.

Para verificar o uso correto do procedimento de solução implementado no OPENFOAM, inicialmente resolveu-se o escoamento laminar hidrodinamicamente desenvolvido em um duto anular com a mesma razão de aspecto que o duto do aparato experimental. Os resultados foram comparados com a solução exata e encontra-se no Apêndice A. Estes testes também auxiliaram na primeira estimativa da malha a ser utilizada no problema de deposição de interesse neste trabalho.

A Figura 3.2 apresenta o fluxograma utilizado para resolver o modelo termodinâmico e as equações de conservação.

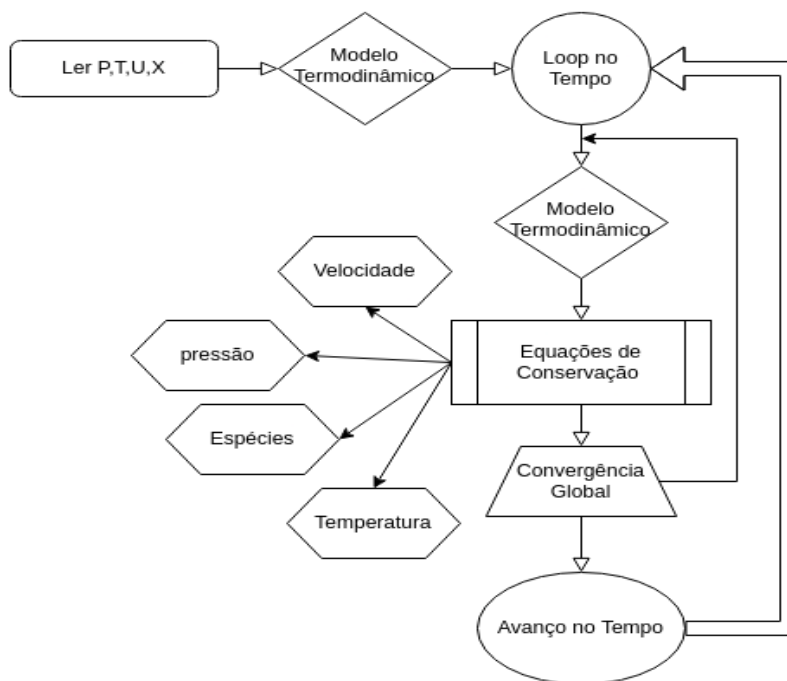


Figura 3.2: Fluxograma

Uma vez que as equações de conservação são não lineares, utilizou-se fator de sub-relaxação para as equações de conservação de quantidade de movimento linear igual a 0,8 e para a pressão 1. Para as equações correspondentes a cada espécie, utilizou-se o fator igual 0,5. Devido à forte dependência das propriedades (precipitação da parafina) na temperatura, foi necessário utilizar um fator de sub-relaxação baixo para a equação da energia ($\alpha_T=0,06$). O passo de tempo escolhido foi de 0,05 segundos.

Como critério de convergência, foi imposto que todos os resíduos das equações de conservação fossem inferiores a 1×10^{-10} . Adicionalmente, duas convergências gerais foram estabelecidas: *i*) convergência do balanço global de

massa foi garantido em cada passo de tempo, i.e., as frações mássicas das espécies obtidas da solução de suas equações de conservação de massa foram diretamente comparadas com as frações mássicas na saída do modelo termodinâmico, obedecendo um critério de tolerância de 1×10^{-7} ; *ii*) foi garantido que a variação da temperatura entre iterações de cada passo de tempo obedece-se um critério de tolerância de 5×10^{-4} .

4. Resultados

O impacto de modelos de difusão de massa para prever a deposição de parafina é analisado neste capítulo. Para prever o desempenho dos modelos, os resultados das previsões numéricas são comparados com dados experimentais obtidos no Laboratório de Engenharia de Fluidos (LEF) do Departamento de Engenharia Mecânica da PUC-Rio.

Os modelos de difusão de massa de Fick e Stefan-Maxwell foram descritos no Capítulo 3, assim, como a configuração da seção de teste, a qual é igual a utilizada nos experimentos.

A avaliação dos modelos é apresentada através de comparações da evolução no tempo e no espaço da espessura do depósito. Avalia-se também a evolução temporal do campo de temperatura, velocidade e concentração das diferentes espécies na seção de teste. Além disso testes de malha foram realizados e os resultados são apresentados nos Apêndices A e B, a malha 1 selecionada ao final dos testes, apresenta 62 volumes de controle na direção radial e 80 volumes de controle na direção axial. O passo de tempo de 0,05 segundos foi utilizado nas simulações.

4.1. Evolução dos Campos no Tempo

Como mencionado no Capítulo 3, inicialmente, a mistura solvente/soluto encontra-se quente, escoando em regime permanente. O processo se inicia com o resfriamento da parede interna do duto anular. Visando fornecer uma visão geral do processo, selecionou-se apresentar nesta sub-seção, a solução obtida com o modelo de Stefan-Maxwell.

Uma vez que a razão de aspecto do duto é muito pequena, para facilitar a visualização do escoamento, introduziu-se um fator de escala igual a 100 na direção axial. A Figura 4.1 até a Figura 4.6 apresentam na seção de teste os iso-contornos, da temperatura, fração de sólido, componente de velocidade axial e densidade do líquido, sólido e mistura, em três instantes de tempo: 40 s, 10 min e 1 hora.

Analisando a Figura 4.1, que apresenta o campo de temperatura, observa-se a pequena região não aquecida na entrada da tubulação, com alta temperatura. A partir da coordenada de início do resfriamento, a temperatura do fluido cai significativamente, e se difunde no interior do domínio, mantendo-se quente próximo a parede externa do duto, a qual é mantida a 38 °C. À medida que o tempo passa, observa-se claramente o impacto da difusão de calor no interior do domínio, com o aumento da região resfriada.

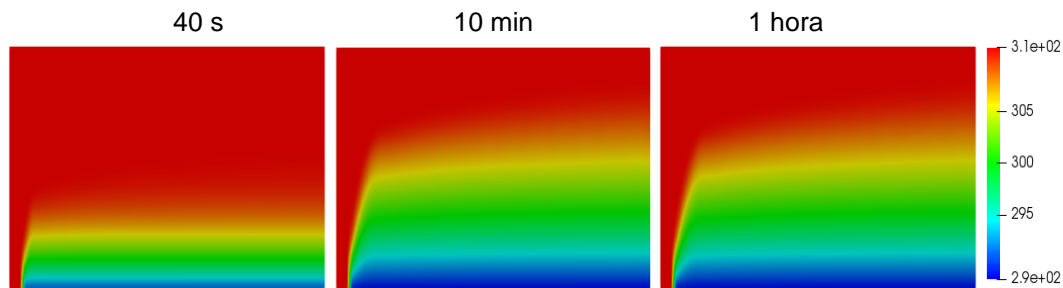


Figura 4.1: Evolução temporal do campo de temperatura.

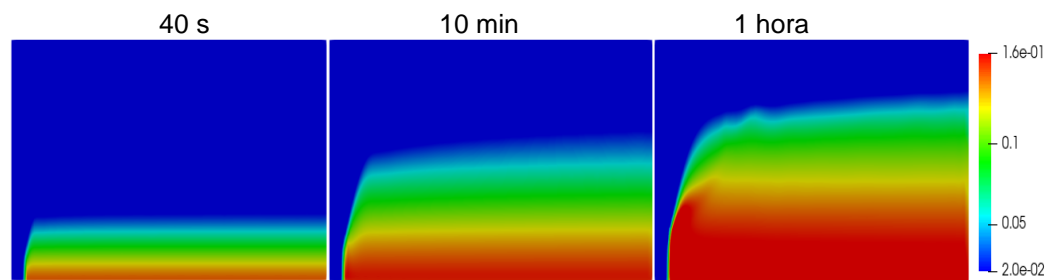


Figura 4.2: Evolução temporal da fração volumétrica de sólido dentro do depósito

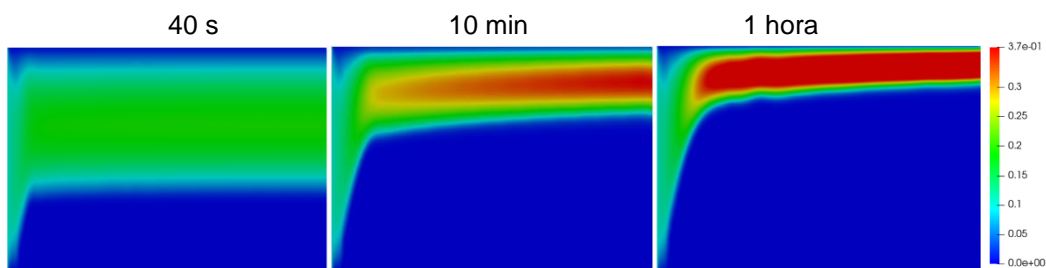


Figura 4.3: Evolução temporal do campo do componente axial de velocidade.

De acordo com o modelo termodinâmico descrito, à medida que a temperatura cai, diferentes espécies se precipitam formando o depósito. No presente trabalho, definiu-se como depósito, a região da seção de teste com frações de sólido acima de 2% como recomendado por Holder e Winkler (1965). Dessa forma, para visualizar o crescimento do depósito, a Figura 4.2 ilustra os iso-contornos de fração de sólido no interior do depósito onde $S_s \geq 0,02$. A região abaixo da iso-superfície $S_s = 0,02$ até a parede fria, indica a região de depósito. A concentração de sólido

aumenta com o passar do tempo na região próxima a parede, se estendendo para o interior da seção de teste. Analisando o campo de temperatura na Figura 4.1, juntamente com o campo da fração de sólido na Figura 4.2, observa-se, o gradiente acentuado da espessura do depósito e da temperatura na região de início de resfriamento, seguido de uma espessura aproximadamente constante ao longo da seção de teste. Nota-se ainda, a correlação direta entre o campo de temperatura e espessura do depósito com o aumento do tempo de resfriamento. Percebe-se que em 40 s, 1/3 da tubulação aproximadamente foi tomada pelo depósito, enquanto que após 10 minutos de operação, aproximadamente metade da seção transversal da tubulação foi ocupada pelo depósito, e após 1 hora de resfriamento, sobra somente 1/5 da seção transversal da tubulação livre para o escoamento.

A consequência do crescimento do depósito no campo de velocidade pode ser apreciada na Figura 4.3, onde observa-se o aumento de velocidade devido à redução da seção transversal. Como a velocidade é nula no interior do depósito e na parede externa, as maiores velocidades são visualizadas na região central do espaço anular livre.

A densidade da fase líquida e sólida dependem da temperatura, pressão e composição da fase, sendo o impacto da pressão bem pequeno. Enquanto o aumento da temperatura leva a uma redução da massa específica, o incremento do peso molecular das espécies presentes na fase, possui o efeito oposto. Analisando a densidade do líquido na Figura 4.4, observa-se um comportamento interessante, devido aos dois efeitos contrários, com valores mais elevados na região da interface caindo em direção a parede, comportamento associado com as espécies presentes, porém aumentando novamente próximo à parede fria, devido à baixa temperatura. A densidade do sólido é ilustrada na Figura 4.5. Esta é aproximadamente 20% maior que a do líquido, sendo constante no interior do depósito para todos os instantes de tempo. Como a concentração de sólido é inferior a 2 % fora do depósito, a densidade do sólido nesta região é aproximadamente nula. A densidade da mistura é ilustrada na Figura 4.6. De acordo com a Eq. (3.4) está depende das densidades de cada fase, ponderadas com as respectivas frações volumétricas. A densidade do sólido é constante e superior à do líquido, dessa forma, a variação de S_s tem um peso grande e a densidade da mistura apresenta uma distribuição mais uniforme do que a do líquido, semelhante a distribuição de S_s , diminuindo gradativamente do valor máximo na região da parede com baixa temperatura e alta fração volumétrica de

sólido até a interface do depósito, como um comportamento bem semelhante ao do campo de temperatura (Figura 4.1).

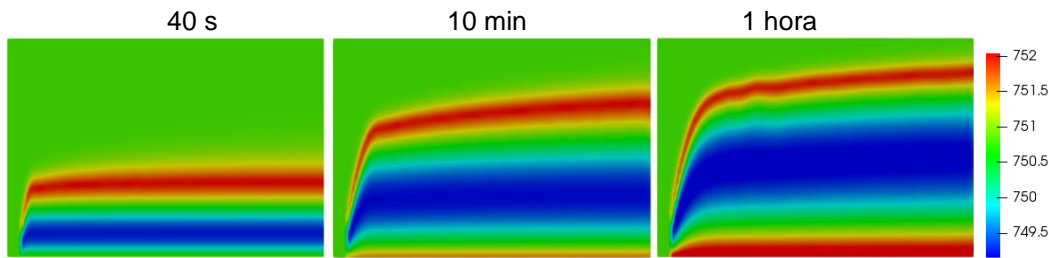


Figura 4.4: Evolução temporal da densidade do líquido, ρ_l .

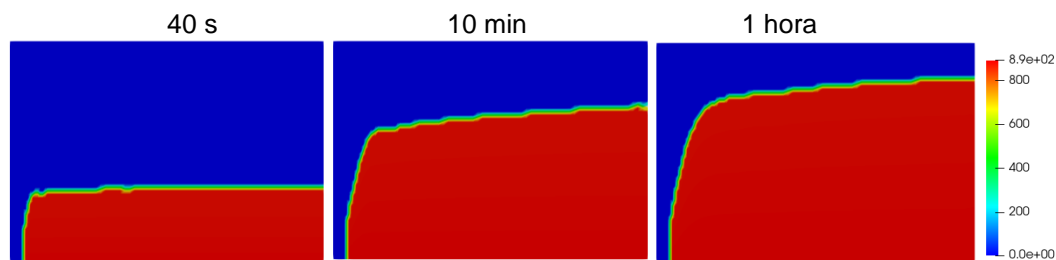


Figura 4.5: Evolução temporal da densidade do sólido, ρ_s .

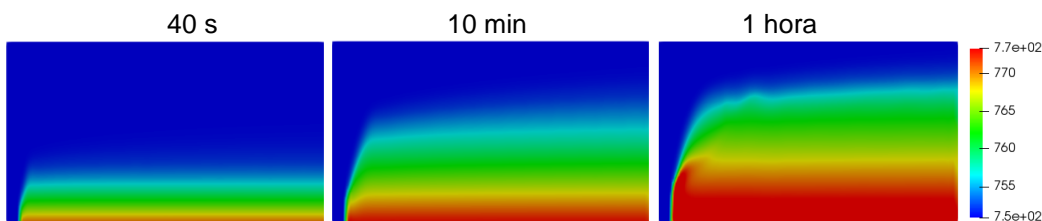


Figura 4.6: Evolução temporal da densidade da mistura, ρ_m .

O impacto da composição das espécies presentes em cada fase no escoamento e na formação de depósito é complexa, não só pelo elevado número de espécies presentes na solução (19), mas pelas não linearidades presentes no processo. Antes de avaliar a evolução temporal das espécies na mistura, apresenta-se uma análise qualitativa do processo, ilustrada na Figura 4.7, os iso-contornos de duas espécies: o solvente C_{12} , que é leve e a espécie C_{39} , que é a mais pesada.

Inicialmente, todas as espécies encontram-se dissolvidas no líquido. Adicionalmente, a seção de teste é continuamente alimentada pela mistura inicial, sem espécies sólidas, rica em solvente C_{12} . Com o resfriamento da parede, as espécies mais pesadas começam a se precipitar nessa região, causando o deslocamento das espécies mais leves para longe da parede, como indicado na Figura 4.7. Note que na região imediatamente acima da interface (Figura 4.7), ocorre uma redução da espécie pesada que sai da solução se difundindo em direção

a parede fria e um aumento da espécie leve, a qual é difundida em direção oposta, indo para região acima da interface.

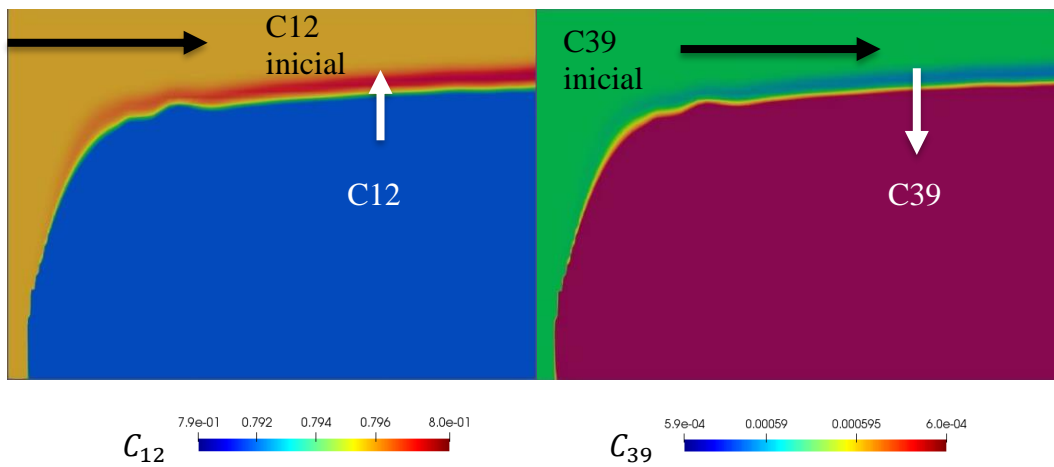


Figura 4.7: Fração mássica dos componentes C_{12} e C_{39} na mistura.

Para avaliar a evolução temporal dos campos das espécies, selecionou-se o solvente C_{12} e 6 das espécies, que formam o soluto: C_{22} , C_{23} , C_{28} , C_{34} , C_{38} e C_{39} . Para cada variável, analisa-se o campo da massa específica das espécies na mistura, $\rho_{m,i}$, que é obtida pela solução da equação de conservação de massa das espécies na mistura, Eq. (3.10). Avalia-se também os campos das frações em massa das espécies na mistura c_i , a qual está relacionada com a massa específica das espécies na mistura, $\rho_{m,i}$, pela densidade da mistura ρ_m , (Eq. 3.7), ilustrada na Figura 4.6. Finalmente, analisa-se também as frações em massa das espécies nas fases líquida $c_{l,i}$ e sólida $c_{s,i}$, as quais são obtidas pelo modelo termodinâmico, mas que também compõem $\rho_{m,i}$ (Eq. 3.7). Vale lembrar que o problema é considerado convergido quando os valores obtidos pelos dois procedimentos convergem.

Os resultados para o solvente são apresentados na Figura 4.8. No caso do solvente C_{12} , como este não precipita, a fração em massa de C_{12} na fase sólida, $c_{s,12}$ é nula. É interessante observar que o solvente (massa específica de C_{12} na mistura, $\rho_{m,C_{12}}$) é difundido em direção a parede fria, porém à medida que os solutos precipitam formando o depósito, ocorre uma diminuição de $\rho_{m,C_{12}}$ em $t=1h$, especialmente na região de gradiente acentuado de temperatura e de saturação de sólido. A distribuição da fração em massa do solvente na mistura, $c_{C_{12}}$ é semelhante à distribuição de sua massa específica na mistura, $\rho_{m,C_{12}}$, contudo através do campo do $c_{C_{12}}$ é possível notar mais claramente a diminuição do conteúdo de solvente

dentro da região do depósito. Finalmente, observa-se que a fração em massa do solvente no líquido $c_{l,c_{12}}$ apresenta uma variação suave na região do depósito, com valor máximo na região da parede fria, diminuindo em direção a interface. Neste caso, a influência de S_l e ρ_l em $\rho_{m,c_{12}}$ eliminou a região localizada de baixos valores de solvente.

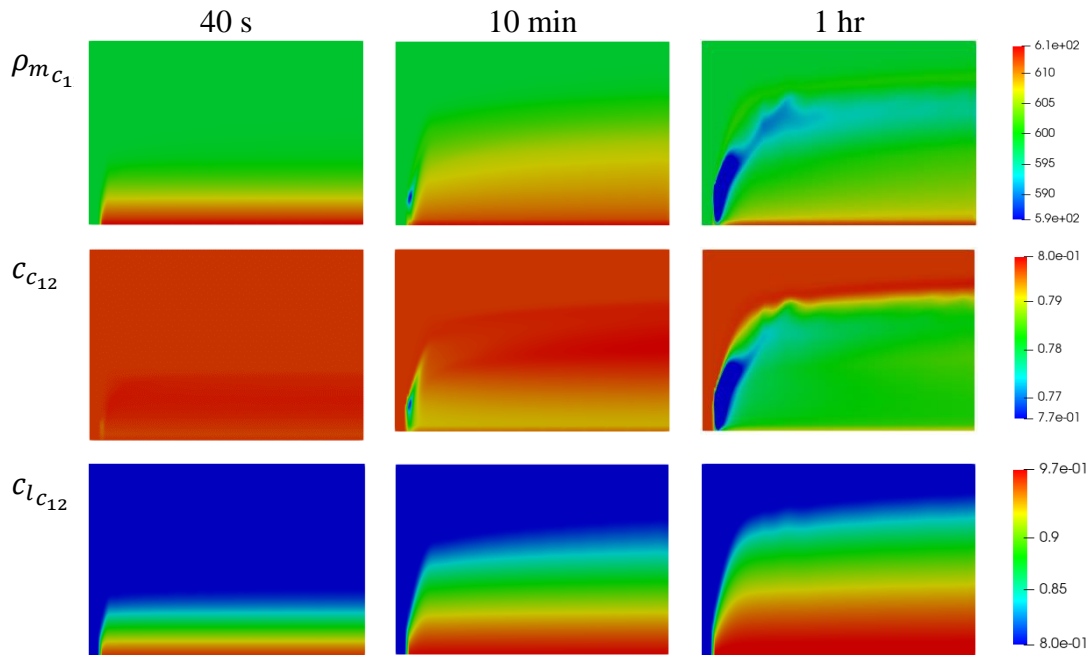


Figura 4.8: Evolução temporal do solvente: densidade de C_{12} na mistura $\rho_{m,c_{12}}$, fração em massa de C_{12} na mistura $c_{c_{12}}$, fração em massa de C_{12} no líquido $c_{l,c_{12}}$.

Os resultados para os solutos selecionados podem ser visualizados da Figura 4.9 a Figura 4.12. Analisando a Figura 4.9, correspondente a massa específica nas espécies na mistura, $\rho_{m,i}$, observa-se o aumento das espécies leves (C_{22} e C_{23}) na região da parede fria, diminuindo na direção da interface do depósito. À medida que o tempo passa, o comportamento é análogo, porém, apresentando uma difusão maior para o interior do domínio. Com a evolução do tempo, observa-se para ambas as espécies leves, uma redução de $\rho_{m,i}$ na região de variação acentuada da espessura do depósito, próxima da posição de início de resfriamento do duto, a qual cresce de tamanho à medida que o processo evolui se propagando para dentro do depósito. Estas duas espécies apresentam distribuição semelhante a distribuição do solvente C_{12} (Figura 4.8). Nesta mesma região de depleção de $\rho_{m,C_{22}}$ e $\rho_{m,C_{23}}$ ocorre um aumento de $\rho_{m,C_{28}}$. Este componente apresenta uma distribuição mais complexa, com valores máximos de $\rho_{m,C_{28}}$ no interior do depósito, e valores abaixo dos valores

da corrente livre na região da interface do depósito. Os campos de massa específica dos componentes pesados (C_{34} , C_{38} e C_{39}) são muito semelhantes no tempo e no espaço, com menores valores máximos de $\rho_{m,i}$ no interior do depósito à medida que o número de carbonos aumenta. Nota-se em $t=10$ min, o aumento de $\rho_{m,i}$ na mesma região de aumento de $\rho_{m,C28}$, porém, em $t=1$ h, observa-se uma propagação muito maior dessas espécies mais pesadas para a região superior do depósito.

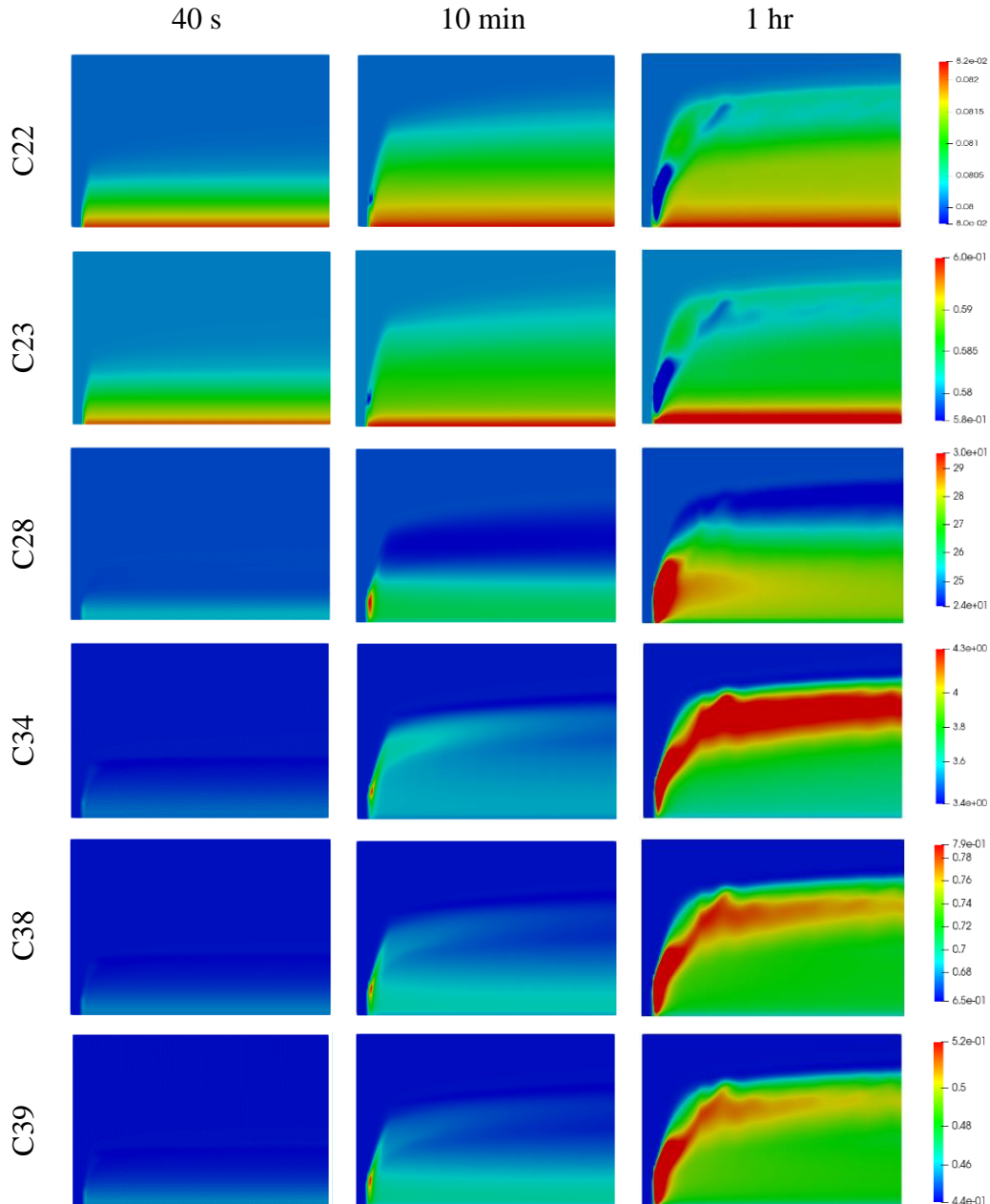


Figura 4.9: Evolução temporal da densidade da espécie na mistura $\rho_{m,i}$ para as espécies C22,C23,C28,C34,C38 e C39.

A ilustração da evolução temporal dos campos da fração mássica das espécies

na mistura, c_i , dos seis componentes selecionados (C_{22} , C_{23} , C_{28} , C_{34} , C_{38} e C_{39}) encontra-se na Figura 4.10. Como mencionado esta grandeza é proporcional a massa específica da espécie na mistura, ilustrada na Figura 4.9 e inversamente proporcional a massa específica da mistura, ilustrada na Figura 4.6 (Eq. 3.7). No entanto a variação de ρ_m dentro do depósito é de somente 2%, impactando muito pouco no campo de c_i , que apresenta uma distribuição muito semelhante a aquela observada para ρ_{m_i} na Figura 4.9. O pouco impacto do ρ_m no campo de c_i pode ser apreciado principalmente na distribuição das espécies pesadas.

A Figura 4.11 apresenta as frações mássicas no líquido c_{il} e no sólido c_{is} para os componentes leves C_{22} , C_{23} e C_{28} , enquanto a Figura 4.12 corresponde aos campos das espécies pesadas (C_{34} , C_{38} e C_{39}) em cada fase. Vale lembrar que como o depósito é definido com a região com fração volumétrica acima de somente 2%, este possui grande volume de líquido em seu interior.

Nota-se na Figura 4.11, que os componentes C_{22} e C_{23} apresentam distribuição semelhante entre si quando se compara a evolução temporal dos campos de suas frações mássicas tanto no líquido, quanto no sólido. Inicialmente uma maior concentração em ambas as fases pode ser observada próximo à parede fria, diminuindo em direção a interface do depósito. Observe, no entanto, que as faixas de fração em massa são diferentes para cada fase e espécie. À medida que o tempo passa, a concentração no sólido cresce na região fria e a do líquido diminui, resultando numa região com concentração no líquido mais elevada no interior do depósito.

A distribuição da fração em massa de C_{28} na fase líquida (Figura 4.11) é mais semelhante à das outras espécies mais pesadas, ilustradas na Figura 4.12, apresentando valores baixos na região da parede fria e crescendo em direção a interface do depósito, sendo máxima fora deste, comportamento oposto ao observado para as espécies mais leves. A fração em massa do C_{28} na fase sólida é análoga a da fase líquida, porém, com tendência oposta, indicando que a espécie saiu da fase líquida, precipitando na fase sólida. Essa relação direta entre as frações em massa não é sempre trivial (como observado para C_{22} e C_{23}), pois a fração em massa depende da massa de cada fase e espécie, i.e., depende também da temperatura.

No caso das espécies mais pesadas (C_{34} , C_{38} e C_{39}), observa-se na Figura 4.12, uma grande semelhança de distribuição espacial e temporal das espécies no domínio. Observa-se redução das frações em massa das espécies na fase líquida da

região da interface do depósito em direção a região fria. Adjacente à parede fria, existe ausência de espécies pesadas na fase líquida, e ao mesmo tempo, observa-se aumento de sua concentração na fase sólida. O fenômeno explicado anteriormente, com o auxílio da Figura 4.7 (pico de concentração das espécies pesadas na região da interface), pode ser claramente observada no caso da fração em massa das espécies pesadas na fase sólida.

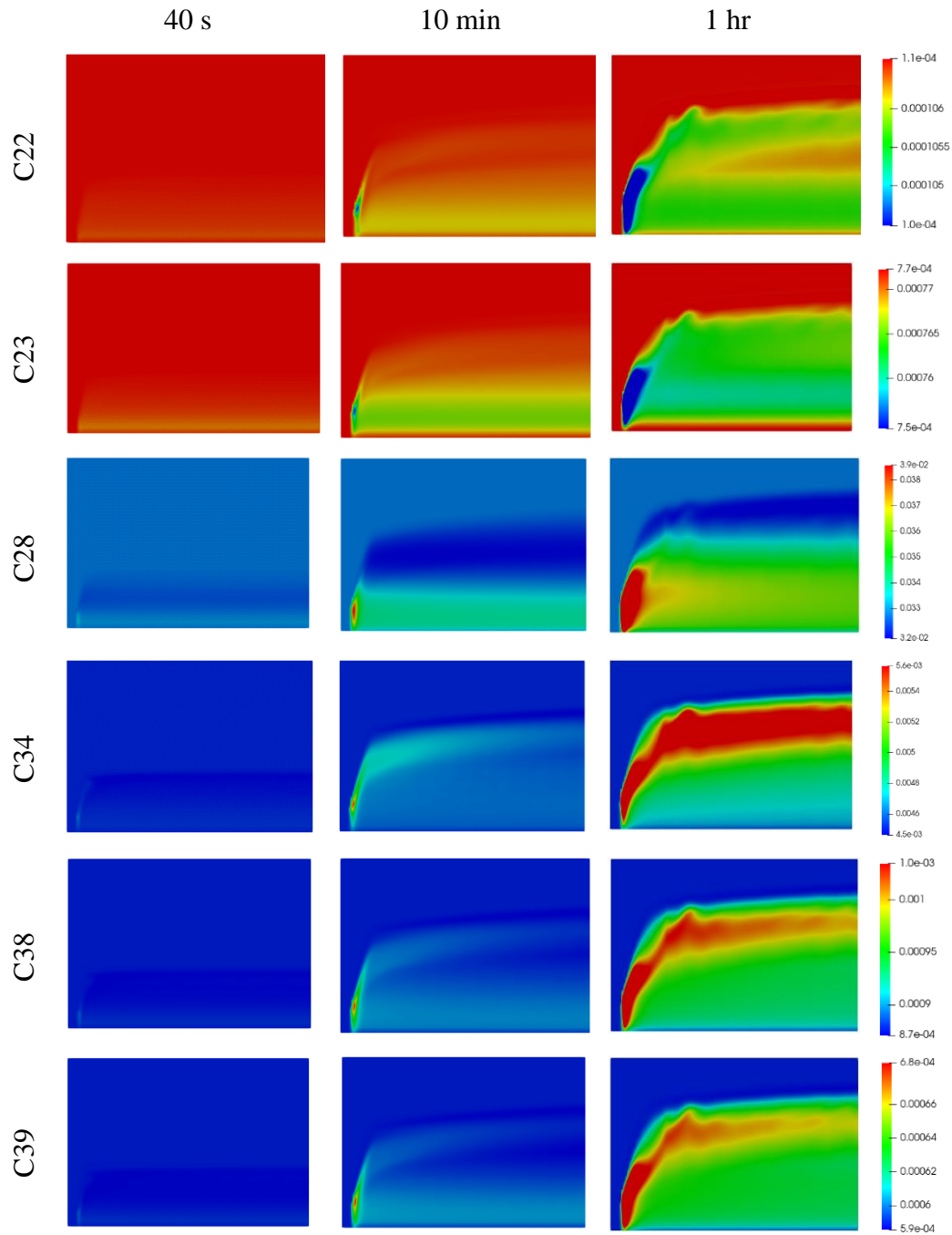


Figura 4.10: Evolução temporal da fração mássica na mistura c_i para as espécies C22,C23,C28,C34,C38 e C39.

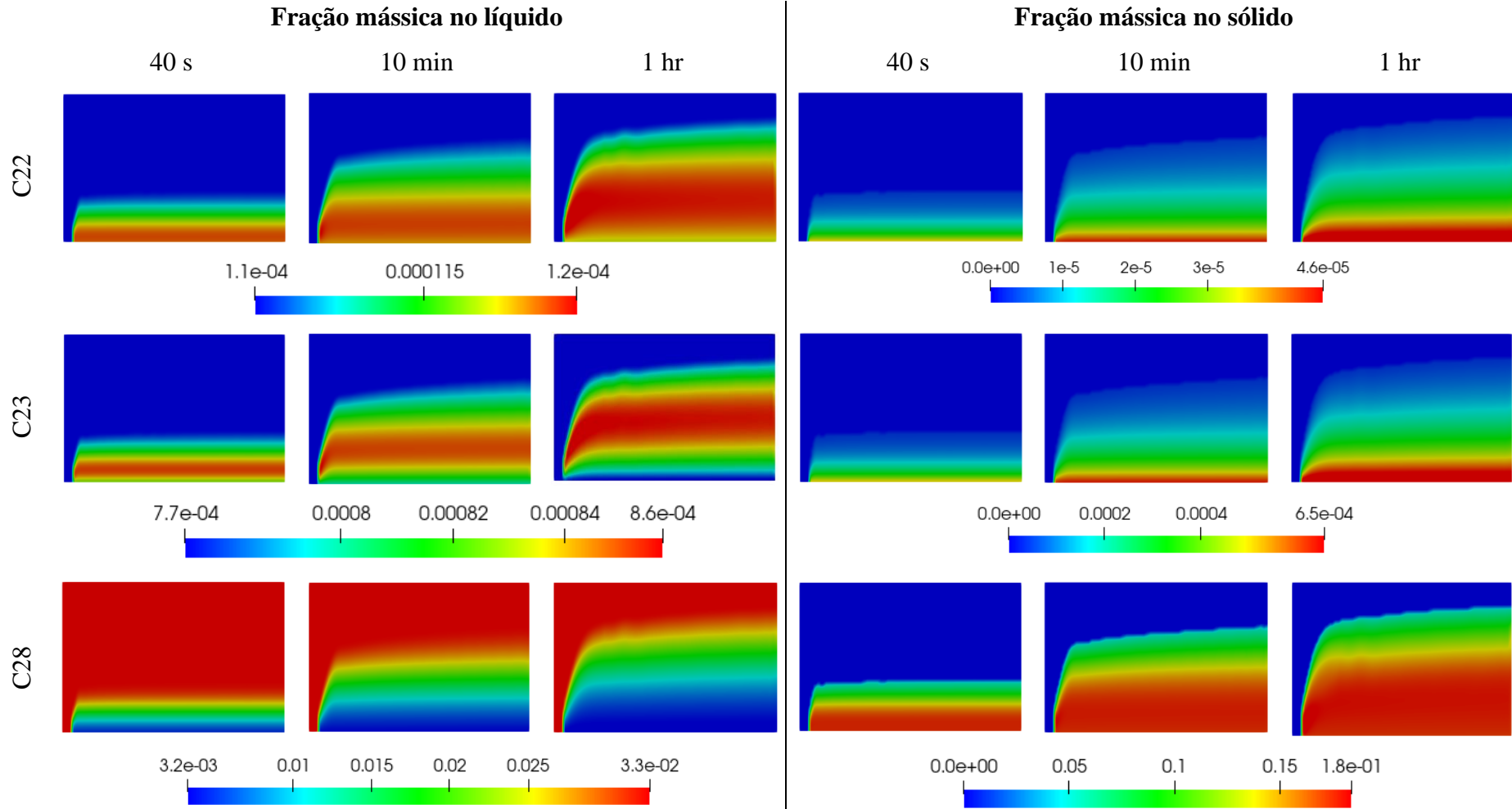


Figura 4.11: Evolução temporal da fração mássica no líquido c_{il} no sólido c_{is} para as espécies C22,C23 e C28.

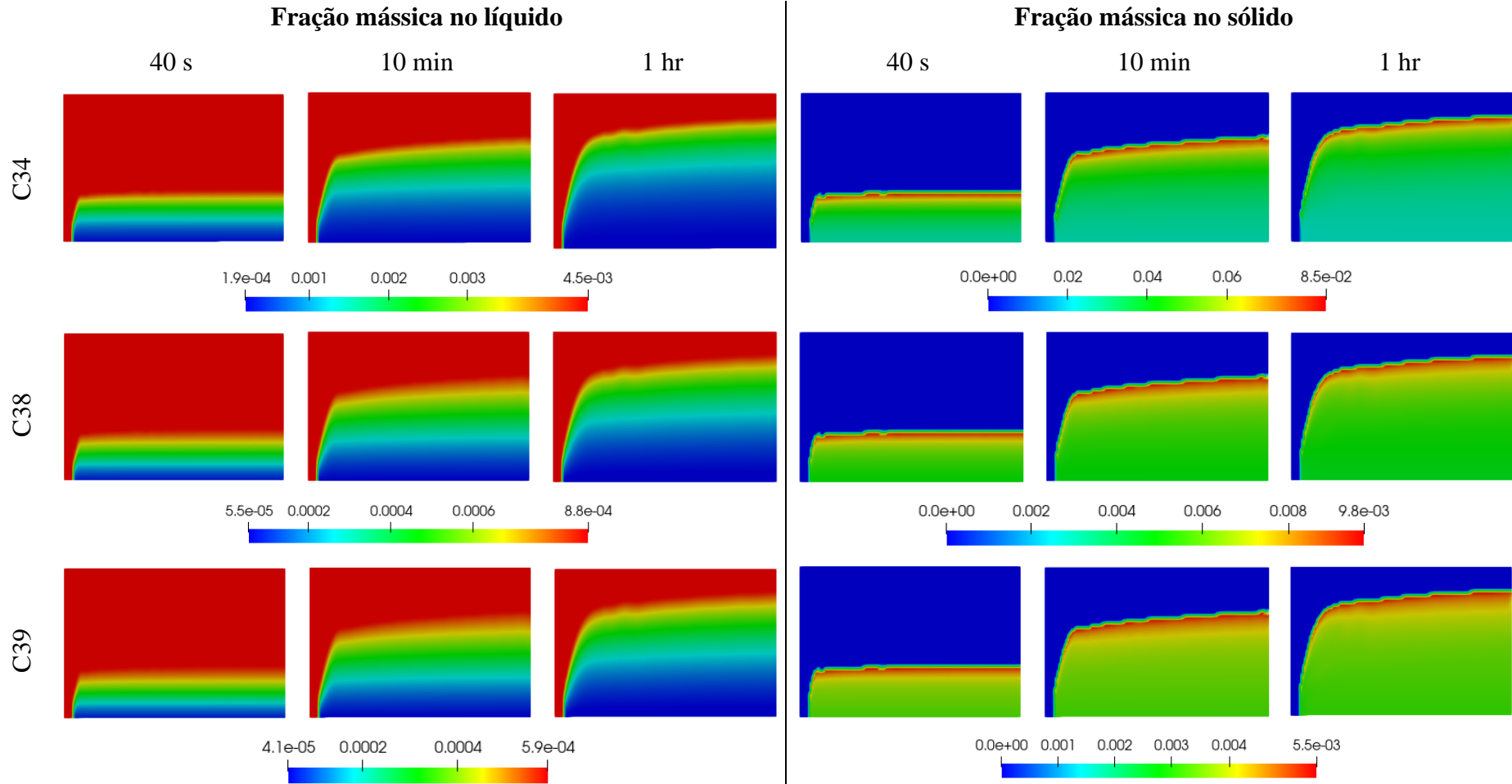


Figura 4.12: Evolução temporal da fração mássica no líquido c_{il} e no sólido c_{is} das espécies C34, C38 e C39.

4.2. Evolução dos Perfis Radiais no Tempo e no Espaço

Para melhor avaliar a solução obtida para temperatura, velocidade e concentração de sólido, apresenta-se nesta seção uma análise quantitativa, ao traçar os respectivos perfis radiais para os instantes de tempo iguais a $t = 5$ min, $t = 10$ min, $t = 30$ min e $t = 60$ min em 3 coordenadas na direção axial, em $z/L = 0,25$; $z/L = 0,5$ e $z/L = 0,8$ (Figura 4.13). Compara-se também os resultados das previsões obtidas com o modelo de difusão de massa usando a Lei de Fick e o modelo de Stefan-Maxwell. Para cada caso, uma curva representando a espessura do depósito é adicionada ao gráfico para ajudar na compreensão global dos resultados. Note que os dois modelos apresentam resultados idênticos para todas as variáveis, para todas os instantes e posições avaliados.

A Figura 4.13a apresenta o perfil de temperatura, onde uma linha foi incluída para indicar a temperatura ($34,6$ °C) que corresponde a $S_s = 0,02$. Observa-se perfil aproximadamente uniforme fora do depósito, próximo ao valor da parede externa (38 °C), a qual também é igual a temperatura na entrada do duto. Próximo a interface do depósito observa-se uma redução do valor da temperatura, não só devido a menor convecção axial, pois a velocidade do fluido é reduzida próximo a interface (Figura 4.13b), mas também devido a difusão radial. Dentro do depósito, a variação da temperatura é somente devido à condução, conseqüentemente obtém-se um perfil logarítmico, que para pequenas variações radiais é aproximadamente linear, como observado nas figuras.

Para a coordenada $z/L=0,8$; dados medidos experimentalmente de temperatura nos instantes de tempo iguais a 5 min e 60 min, também foram incluídos. É notório a excelente comparação entre o perfil de temperatura previsto por ambos os modelos com a temperatura medida experimentalmente no instante de 5min. Porém, nota-se que essa mesma concordância não se manteve no tempo de 60 min, no interior do depósito, indicando que a estimativa da condutividade térmica pode não estar adequada, pois duas razões:

- (i) a condutividade térmica do sólido igual ao dobro da condutividade térmica do líquido (Eq. 3.33) pode não ser adequada
- (ii) avaliação da condutividade térmica da mistura pela Eq. (3.4).

O perfil de velocidade na região do fluido (Figura 4.13b) apresenta um perfil próximo do parabólico, típico de escoamento laminar, sendo nulo no interior do depósito. Observa-se, no entanto, uma desaceleração adicional do fluido na região bem próxima da interface, devido a presença de partículas sólidas, i.e., fração volumétrica de sólido diferente de zero (Figura 4.13c). Como já mencionado, com a obstrução da seção transversal do escoamento, a velocidade máxima cresce, resultando em gradientes mais acentuados, resultando numa queda de pressão maior na seção de teste.

A Figura 4.13c apresenta os perfis da saturação volumétrica de sólido. Neste caso, uma linha correspondendo a $S_s = 0,02$ foi adicionada aos gráficos, pois corresponde ao critério adotado para definição da espessura do depósito. Nota-se concentração de sólido nula na mistura líquida fora do depósito, onde a temperatura é aproximadamente igual a 38 °C. Na mesma região do fluido próxima à interface, onde observou-se uma queda da temperatura, observa-se um aumento da fração de sólido, a qual cresce significativamente dentro do depósito em direção a parede fria, devido à queda da temperatura. Para $t = 5$ min e 10 min, perfis de S_s análogos são obtidos. Nota-se, porém, que com o aumento de tempo do processo de deposição, a fração de sólido dentro do depósito aumenta, com uma maior uniformização de S_s , apesar do campo de temperatura não variar muito, indicando que a difusão das espécies está se tornando dominante, impactando na dureza do depósito.

Os perfis radiais das frações em massa na mistura c_i das seis espécies selecionadas (C_{22} , C_{23} , C_{28} , C_{34} , C_{38} e C_{39}) obtidas com os dois modelos de difusão (Fick e Stefan-Maxwell) são apresentados na Figura 4.14, para os instantes de tempo iguais a 5 min e 60 min. Neste caso, as coordenadas axiais selecionadas foram $z/L = 0,25$; 0,5 e 0,75. Uma curva correspondendo a fração em massa inicial na mistura de cada espécie é incluída nos gráficos.

Analisando a Figura 4.14 observa-se, como esperado de acordo com as análises dos campos realizada na sub-seção anterior, perfis semelhantes dos componentes leves (C_{22} e C_{23}) e dos pesados (C_{34} , C_{38} e C_{39}) para os dois instantes de tempo, sendo o perfil de C_{28} um pouco diferente, com comportamento entre os dois conjuntos. Observa-se na Figura 4.14, uma pequena diferença nas tendências das previsões obtidas com os dois modelos de difusão. No início do processo, as espécies leves (C_{22} e C_{23}) apresentam perfis radiais semelhantes nas

três coordenadas espaciais, com redução da fração em massa próximo à parede fria, sendo que a diminuição é menor com o modelo de Stefan-Maxwel, que prevê um aumento da fração em massa na mistura na região da interface, como já discutido.

Ainda analisando a Figura 4.14, observa-se para as espécies pesadas, uma pequena diferença entre os perfis radiais nas diferentes coordenadas axiais, com aumento da fração em massa das espécies na mistura na altura da interface em posições mais a jusante. Observa-se ainda um aumento da fração em massa na região da parede fria, com a redução na região da interface. A espécie C_{28} apresenta perfil radial semelhante ao das espécies mais pesadas, porém mais suavizado.

Após uma hora de resfriamento, observa-se para todos os casos, uma variação maior dos perfis radiais nas diferentes posições axiais, para ambos os modelos. Enquanto as espécies leves apresentam diminuição da fração em massa nas coordenadas mais a jusante, as espécies pesadas apresentam aumento das frações em massa na mistura, com deslocamento do valor máximo nas proximidades da interface. Novamente as espécies leves apresentam perfis semelhantes entre si, assim como as espécies pesadas, sendo que a espécie C_{28} apresenta comportamento diferente das outras espécies. Observa-se ainda, para tempo mais avançados após o início de resfriamento, um impacto maior dos modelos de difusão com relação aos perfis das espécies mais leves.

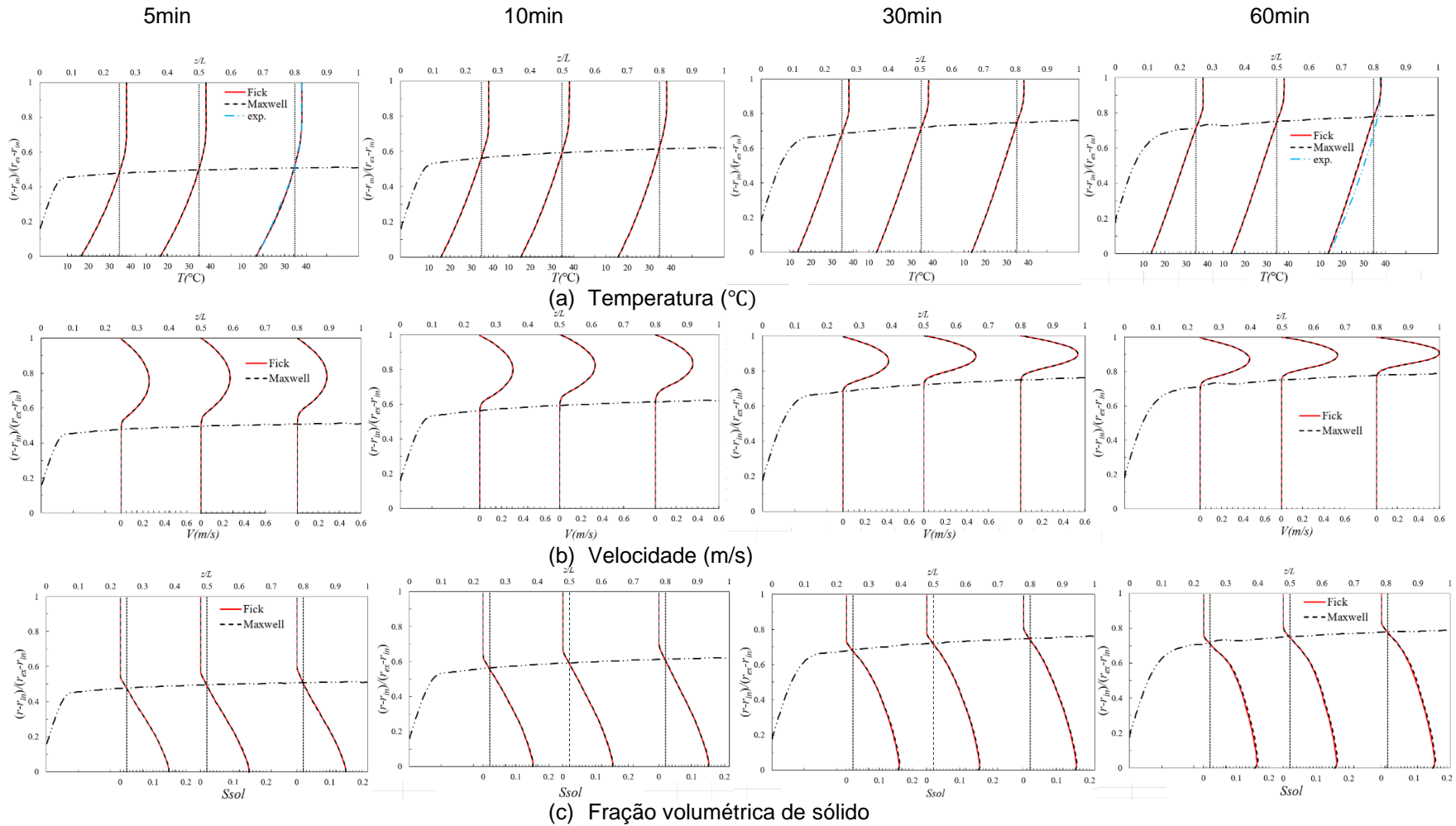


Figura 4.13: Perfis radiais de velocidade, temperatura e fração volumétrica de sólido, ao longo do canal, em $z/L = 0,25; 0,5; 0,8$. Para $t = 5\text{min}; 10\text{min.}, 30\text{min}$ e 60min . Modelo de Fick simplificado e Stefan-Maxwell.

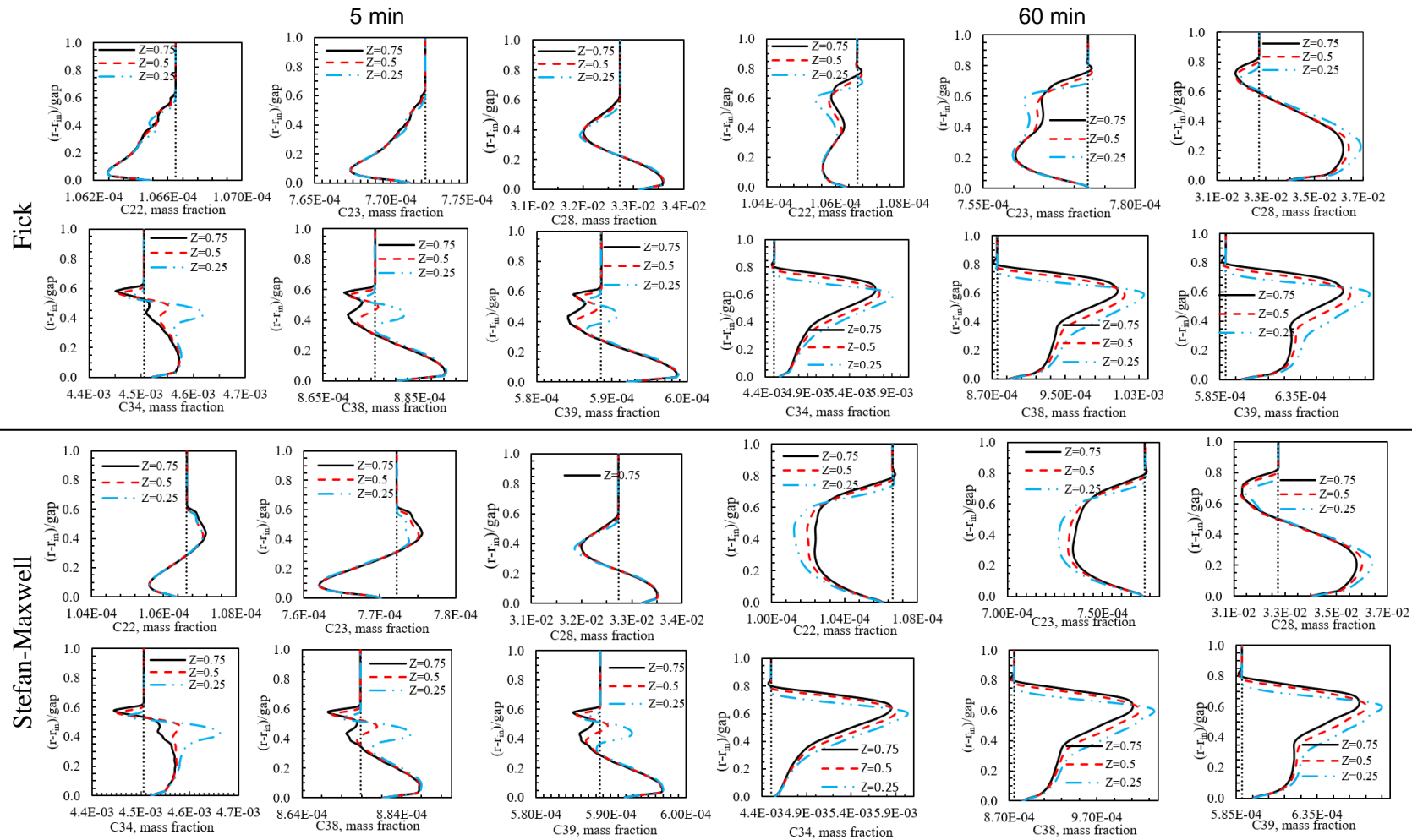


Figura 4.14: Perfis radiais de fração mássica na mistura c_i nas coordenadas z/L igual a 0,25, 0,5 e 0,75 no tempo de 5min e 60 min. Fick e Stefan-Maxwell

4.3. Espessura do Depósito

Nesta seção apresenta-se na Figura 4.15, uma comparação quantitativa da espessura do depósito, obtida com os dois modelos de difusão (Fick Simplificado e Stefan Maxwell), ao longo da seção de teste, para diferentes instantes de tempo. Analisando a figura, observa-se que tanto o modelo de Stefan Maxwell quanto o modelo de Fick apresentam concordância até o tempo de 1 hora, como já discutido na análise das seções anteriores.

A Figura 4.16 apresenta uma comparação direta dos resultados das previsões numéricas com dados experimentais de Veiga *et al.* (2020). Qualitativamente os resultados são semelhantes, com um gradiente acentuado na região de início de resfriamento, tendendo a assintotizar ao longo do canal. Interessante observar que quantitativamente os resultados apresentam uma boa aderência nos instantes iniciais iguais a 40 s e 1 min, sendo a espessura do depósito ligeiramente subavaliada. À medida que a deposição começa a ocorrer, a distância entre previsões e medidas experimentais cresce, indicando que a modelagem ainda precisa ser aprimorada. Já nos instantes finais (30 min e 60 min), a espessura do depósito se aproxima de seu valor máximo, indicando que tanto o problema térmico como o hidrodinâmico atingiram regime permanente, resultando numa melhor concordância entre previsões e medidas experimentais.

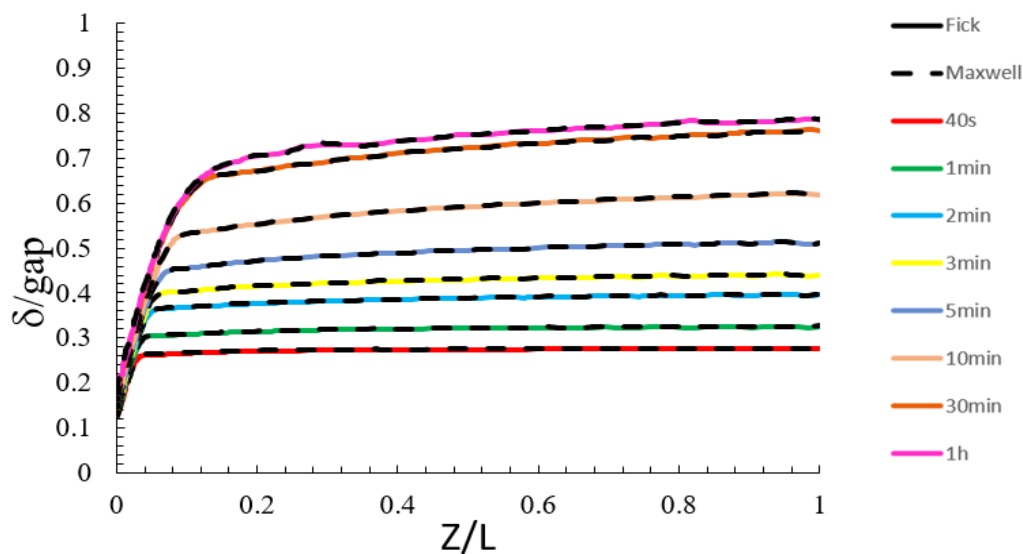


Figura 4.15: Impacto dos modelos de difusão na espessura de depósito.

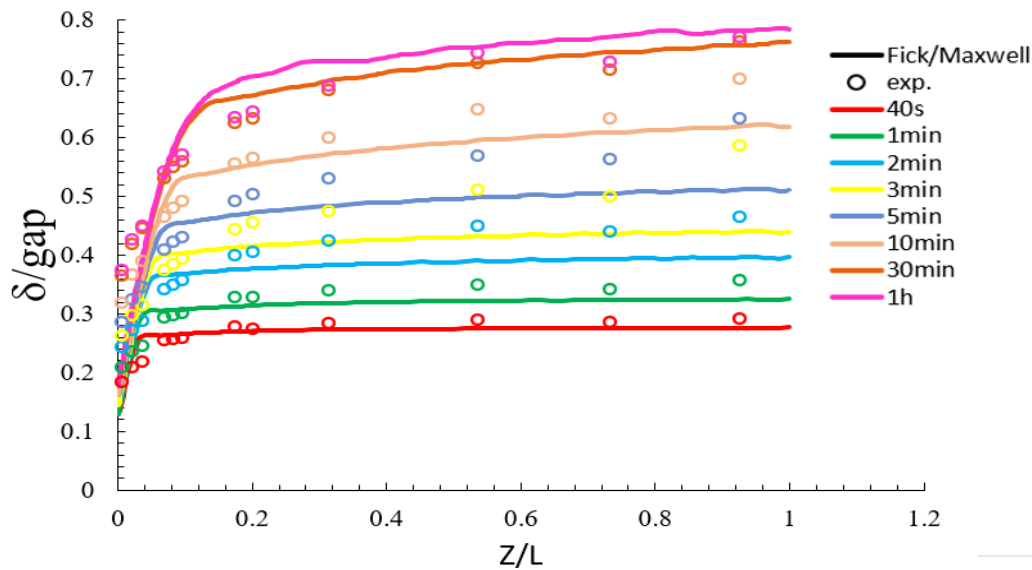


Figura 4.16: Comparação da espessura de depósito obtida com os modelos de difusão com dados experimentais.

4.4. Comparação entre os Modelos de Fick e Stefan-Maxwell

Visando analisar com mais detalhes o impacto do modelo de difusão na previsão da formação do depósito, analisa-se nesta seção, uma comparação direta entre as previsões dos modelos de Fick e Stefan-Maxwell. Analisa-se os perfis de fração em massa das espécies na mistura, o forçamento para a distribuição das espécies devido ao modelo de difusão, coeficiente de difusão e finalmente detalhes da composição do depósito.

4.4.1. Perfis Radiais de Fração em Massa das Espécies Na Mistura

Os mesmos seis componentes (C_{22} , C_{23} , C_{28} , C_{34} , C_{38} e C_{39}) selecionados nas análises anteriores foram selecionados para uma comparação direta entre as previsões dos modelos de Fick e Stefan-Maxwell. Os perfis radiais das frações mássicas das espécies na mistura na posição $z/L = 0,75$ considerando os instantes $t = 5$ min, 10 min, 30 min e 60 min, são apresentados na Figura 4.17 e Figura 4.18, para as espécies leves e pesadas, respectivamente. A fração em massa inicial de cada espécie são incluídas nos gráficos. Não foi observada diferenças significativas acima da interface do depósito para todas as espécies, com concentração igual à da entrada. A posição da espessura do depósito também foi incluída na figura para auxiliar na interpretação.

Observa-se na Figura 4.17 que para o instante de 5 min até o instante de 1

hora que os solutos mais leves C_{22} e C_{23} apresentam uma redução gradativa de sua concentração mássica abaixo da interface do depósito como também um aumento da variação entre as duas modelagens. Observa-se que menores valores de fração em massa das espécies leves na mistura foram previstos com o modelo de Fick. A medida que o número de carbonos aumenta, uma mudança de padrão é observada no perfil radial. Dentre todos os solutos da mistura, C_{28} é o componente do soluto de maior concentração. Seu perfil radial apresenta um comportamento atípico quando comparado com outros componentes, com uma redução de sua concentração mássica perto da interface do depósito, e um aumento perto da parede. Porém, comportamento análogo é obtido com os dois modelos, com menor valores de fração em massa previstos pelo modelo de Fick, como para as espécies mais leves. Observa-se ainda que a diferença entre as previsões das modelagens numéricas aumenta com o passar do tempo para esse componente.

Os perfis radiais dos componentes mais pesados (C_{34} , C_{38} e C_{39}) ilustrados na Figura 4.18, são semelhantes, com aumento da fração mássica em relação a concentração inicial na região do depósito, não apenas perto da parede resfriada como também perto da interface do depósito. A variação entre as modelagens numéricas é insignificante quando comparada com os componentes mais leves C_{22} e C_{23} . De maneira geral a variação entre as modelagens foi pequena o que indica um comportamento próximo ao ideal do fenômeno da deposição da parafina. Porém, no presente caso, o fluido testado é bem caracterizado, sem nenhum pseudo componente, o que pode explicar um comportamento próximo ao ideal.

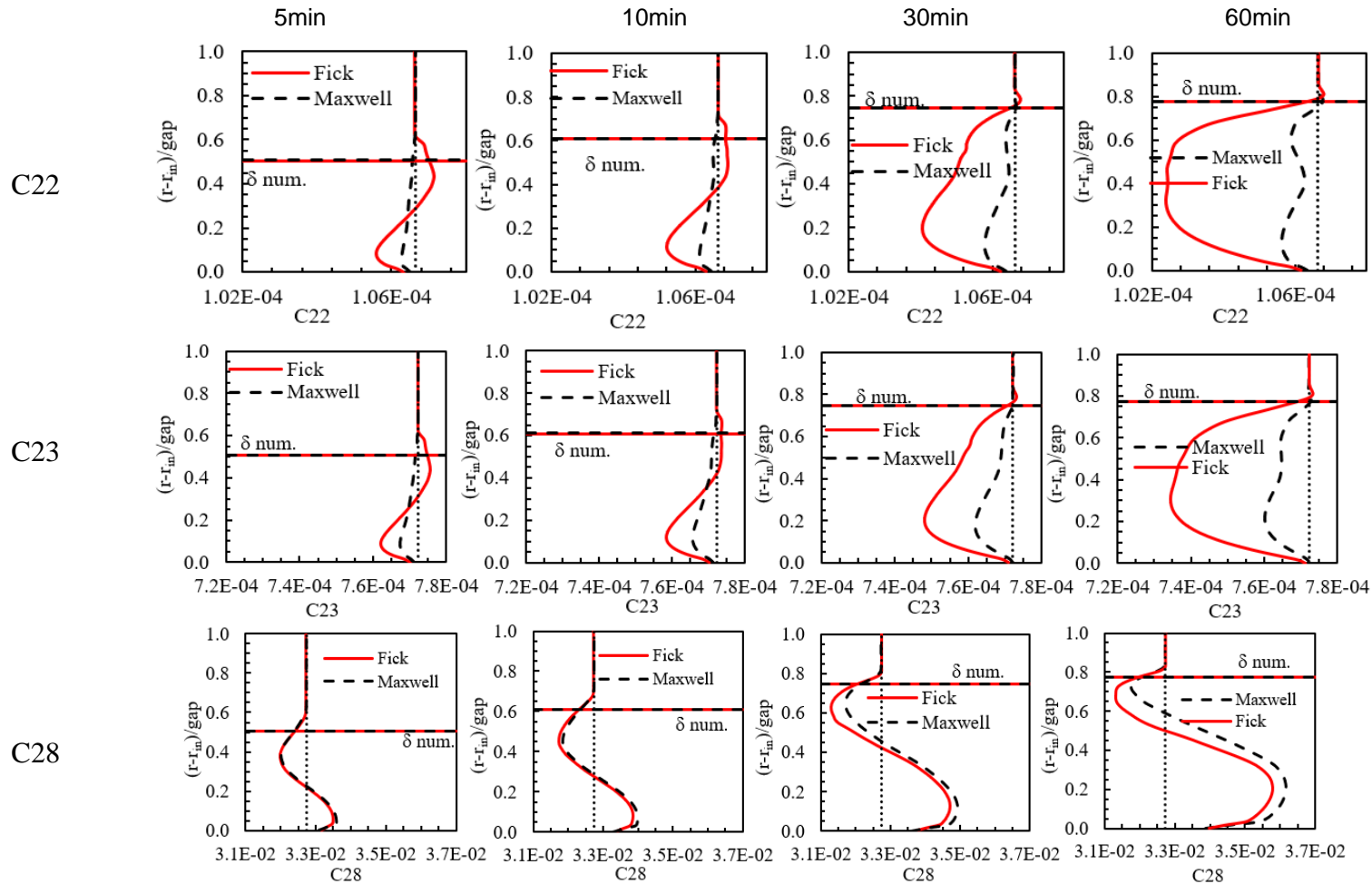


Figura 4.17: Perfis radiais das frações em massa das espécies C_{22} , C_{23} e C_{28} na mistura em $z/L = 0,75$. Para $t = 5; 10, 30$ e 60 min. Modelo de Fick e Stefan-Maxwell.

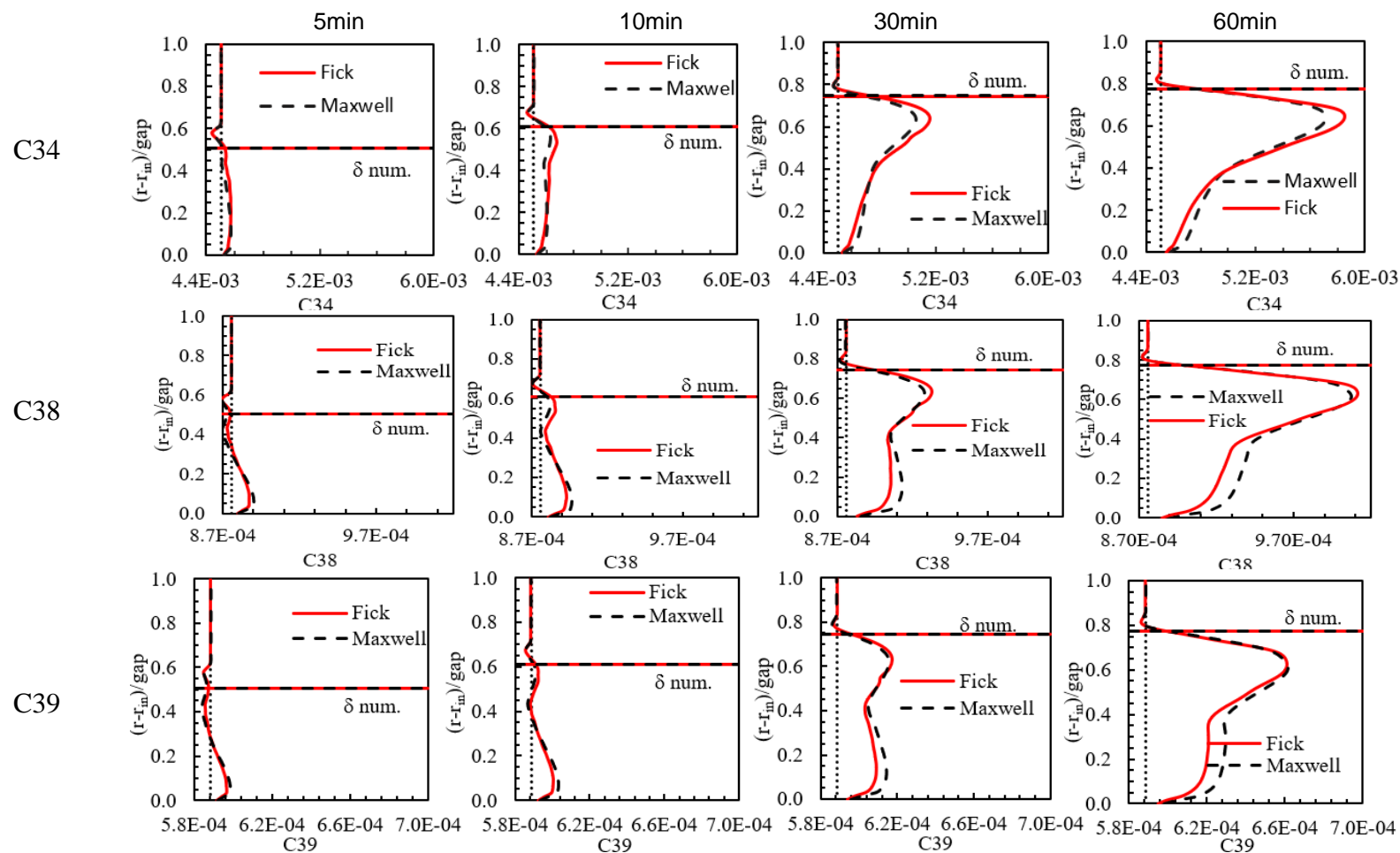


Figura 4.18: Perfis radiais das frações em massa das espécies C_{34} , C_{38} e C_{39} na mistura em $z/L = 0,75$. Para $t = 5; 10, 30$ e 60 min. Modelo de Fick e Stefan-Maxwell.

Para complementar a avaliação dos modelos, os mesmos resultados são apresentados na Figura 4.19 de outra forma, i.e., superpondo os perfis dos dois modelos e dos diferentes instantes de tempo em $z/L = 0,75$. Para todas as espécies, a medida que o tempo evolui, observa-se mais claramente as diferenças entre os valores obtidos com os dois modelos, apesar de apresentarem perfis similares. O Modelo de Fick prevê maiores variações das espécies leves na seção transversal, enquanto que o modelo de difusão praticamente não impacta nos perfis das espécies mais pesadas. Porém, nota-se que as diferenças aumentam, à medida que o tempo passa.

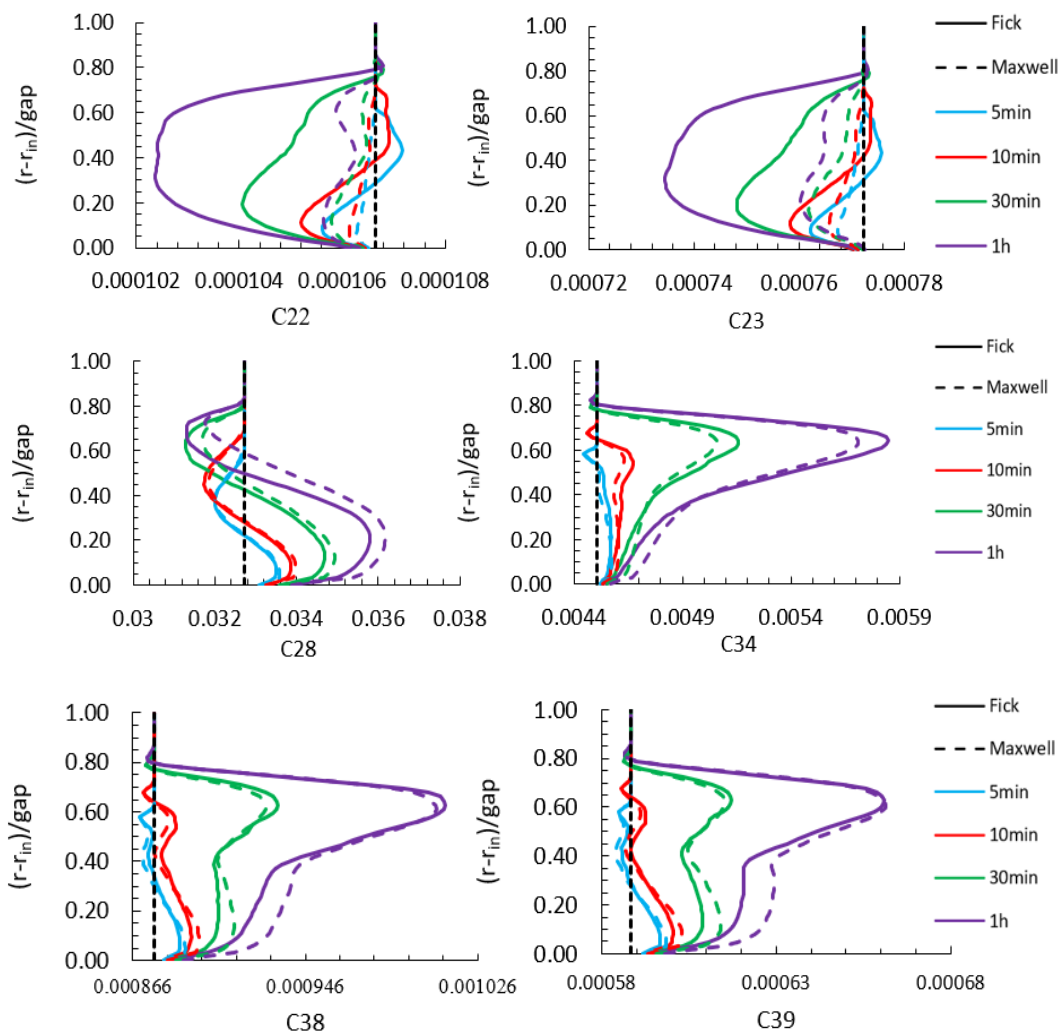


Figura 4.19: Evolução da fração mássica das espécies na mistura c_i (C_{22} , C_{23} , C_{28} , C_{34} , C_{38} e C_{39}) com o tempo em $z/L = 0,75$.

4.4.2. Divergente do Fluxo Difusivo

Uma forma alternativa de quantificar o impacto do modelo de difusão é a investigação do divergente do fluxo mássico, $\nabla \cdot (j_i)$, que é o forçamento para a distribuição da massa específica das espécies na mistura (Eq. 3.10). As mesmas espécies analisadas anteriormente são utilizadas na presente análise. De acordo com a Eq. 3.10, tem-se que um valor negativo de $\nabla \cdot (j_i)$ indica uma fonte de espécies enquanto que um valor positivo representa um sorvedouro de espécies.

Um perfil radial desse forçamento é mostrado na Figura 4.20 e Figura 4.21, para as espécies leves e pesadas, respectivamente, na coordenada $Z/L = 0,75$, e nos instantes de tempo $t = 5$ min, $t = 10$ min, $t = 30$ min e $t = 60$ min. A coordenada da espessura do depósito é indicada nas figuras.

Nota-se que para todos os instantes de tempo, o forçamento apresenta uma forte variação imediatamente acima do depósito, com um pico menor no sentido oposto logo abaixo da espessura. Observa-se ainda que o modelo de Fick apresenta forçamentos no sentido oposto ao modelo de Stefan-Maxwell nessa região para as espécies mais leves (C_{22} e C_{24}). Dentro do depósito os perfis previstos pelos dois modelos são mais semelhantes, sendo os obtidos com o modelo de Fick um pouco maiores.

O comportamento do forçamento para as espécies mais pesadas (C_{34} , C_{38} e C_{39}) é muito semelhante para todos os instantes de tempo, e com os dois modelos, sendo positivo acima do depósito (sorvedouro) e negativo abaixo (fonte), correspondendo aos aumentos e diminuições das frações em massa apresentadas anteriormente.

Como já discutido, a espécie C_{28} apresenta um comportamento diferente das espécies leves e pesadas. Acima do depósito o forçamento previsto pelos dois modelos é bem semelhante, assim como o das espécies pesadas. No entanto, na região do depósito, próximo à parede fria, tem-se uma fonte de C_{28} e sorvedouro perto da interface.

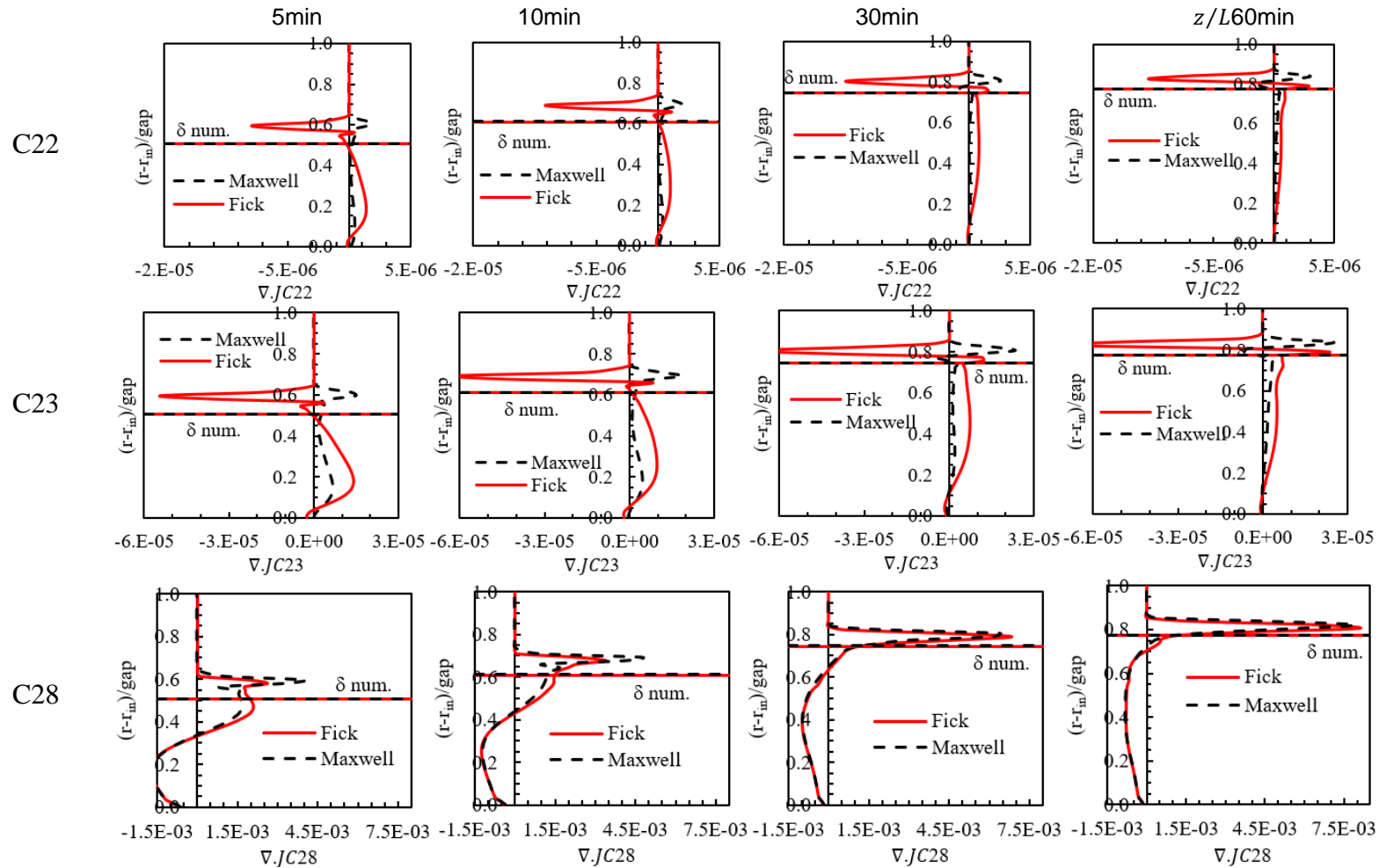


Figura 4.20: Perfis radiais do divergente do fluxo de espécies leves (C_{22} , C_{23} e C_{28}), em $z/L = 0,5$. Para $t = 5; 10, 30$ e 60 min. Modelo de Fick e Stefan-Maxwell.

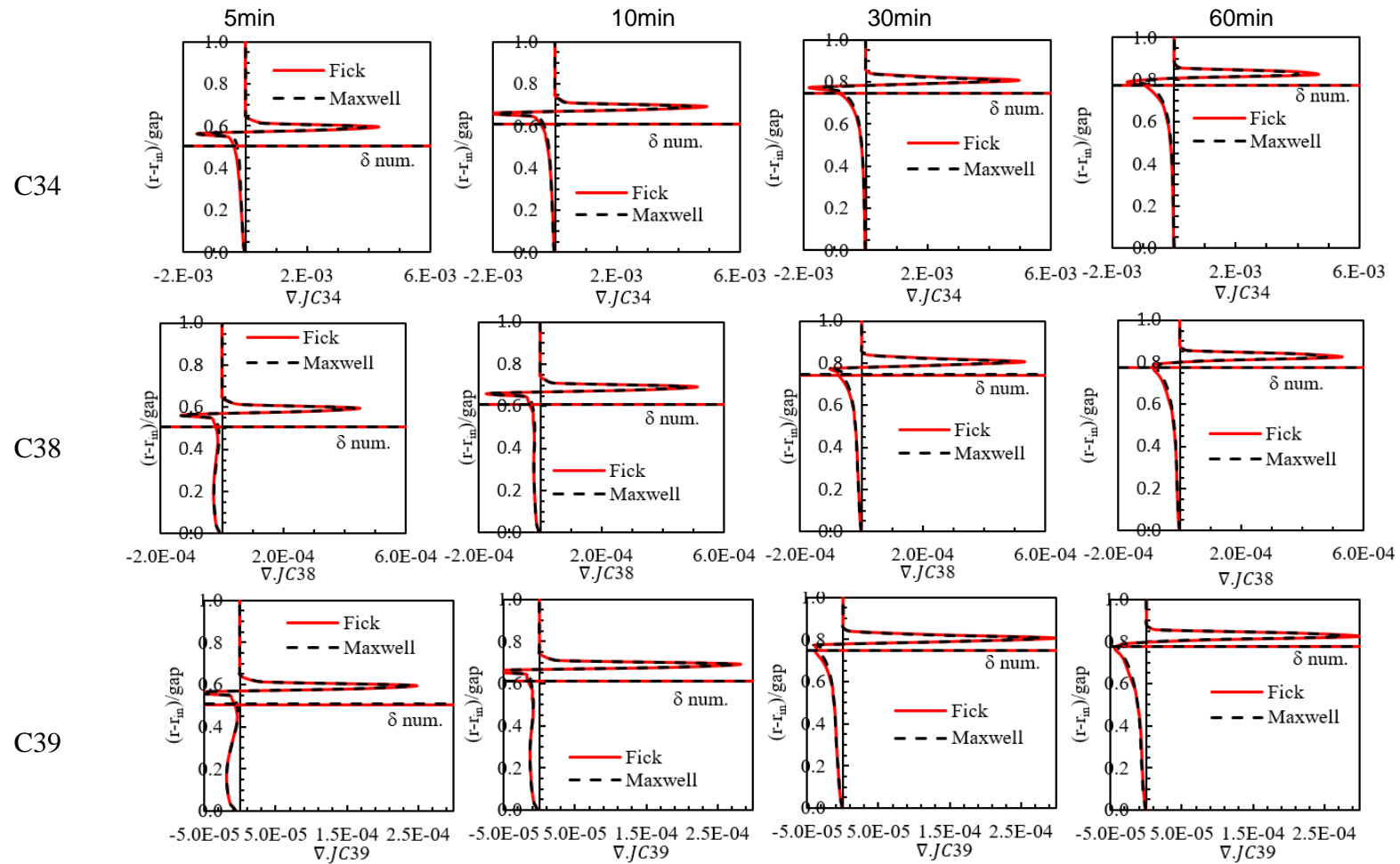


Figura 4.21: Perfis radiais do divergente do fluxo de espécies pesadas (C_{34} , C_{38} e C_{39}), em $z/L = 0,5$. Para $t = 5; 10, 30$ e 60 min. Modelo de Fick e Stefan-Maxwell.

Como esperado os resultados mostram uma conexão direta entre o divergente do fluxo mássico, e a distribuição da fração mássica para os modelos analisados. Uma diferença significativa na curva do divergente quando os modelos são diretamente comparados só foi verificado para os componentes menos densos C_{22} e C_{23} , isso se deve ao fato do modelo simplificado de Fick somente considerar a difusão das espécies no solvente C_{12} resultando em uma fonte dos componentes menos denso C_{22} e C_{23} acima da interface do depósito, enquanto que o modelo de Stefan-Maxwell contabiliza a difusão de todas as outras espécies, resultando em um sorvedouro das espécies analisadas acima da interface do depósito, o que explica a diminuição das espécies leves no interior do depósito. O fato das espécies mais pesadas se comportarem como um sorvedouro acima da interface do depósito em todos os instantes de tempo explica a tendência do acúmulo de espécies mais pesadas no interior do depósito com a evolução no tempo. Além disso, é notório que o divergente do fluxo mássico das espécies menos densas é significativamente menor que dos componentes pesados. Para espécies mais densas os divergentes do fluxo para os dois modelos numéricos são muito similares, sendo isto um comportamento análogo ao observado em relação aos perfis das frações mássicas das espécies pesadas.

4.4.3. Coeficiente de Difusão

A Figura 4.22 apresenta o perfil radial para cada coeficiente de difusão correspondente aos modelos de difusão binária e multi-componente em $z/L=0,75$ nos tempos de 5 min, 10 min, 30 min e 1 hora. A Figura 4.22a mostra o coeficiente de difusão binário ideal (Hayduk and Minhas, 1982) para todos os componentes em relação ao solvente C_{12} , representando a modelagem de Fick. Observa-se em todos instantes de tempo um aumento no coeficiente de difusão à medida que o número de carbono diminui, como também um valor maior para o coeficiente de difusão em regiões mais quentes próximas a parede externa. A Figura 4.22b e a Figura 4.22c apresentam os perfis do coeficiente de difusão multicomponente (Krishna e Wesselingh, 1997), da modelagem de Stefan Maxwell, para os componentes C_{22} e C_{39} em relação a todas as outras espécies. Nota-se ainda que o coeficiente de difusão para os componentes C_{22} e C_{39} em relação ao solvente C_{12} é significativamente maior, indicando que o modelo de Fick simplificado (o qual considera somente a difusão no solvente C_{12}) poderia ser uma boa aproximação.

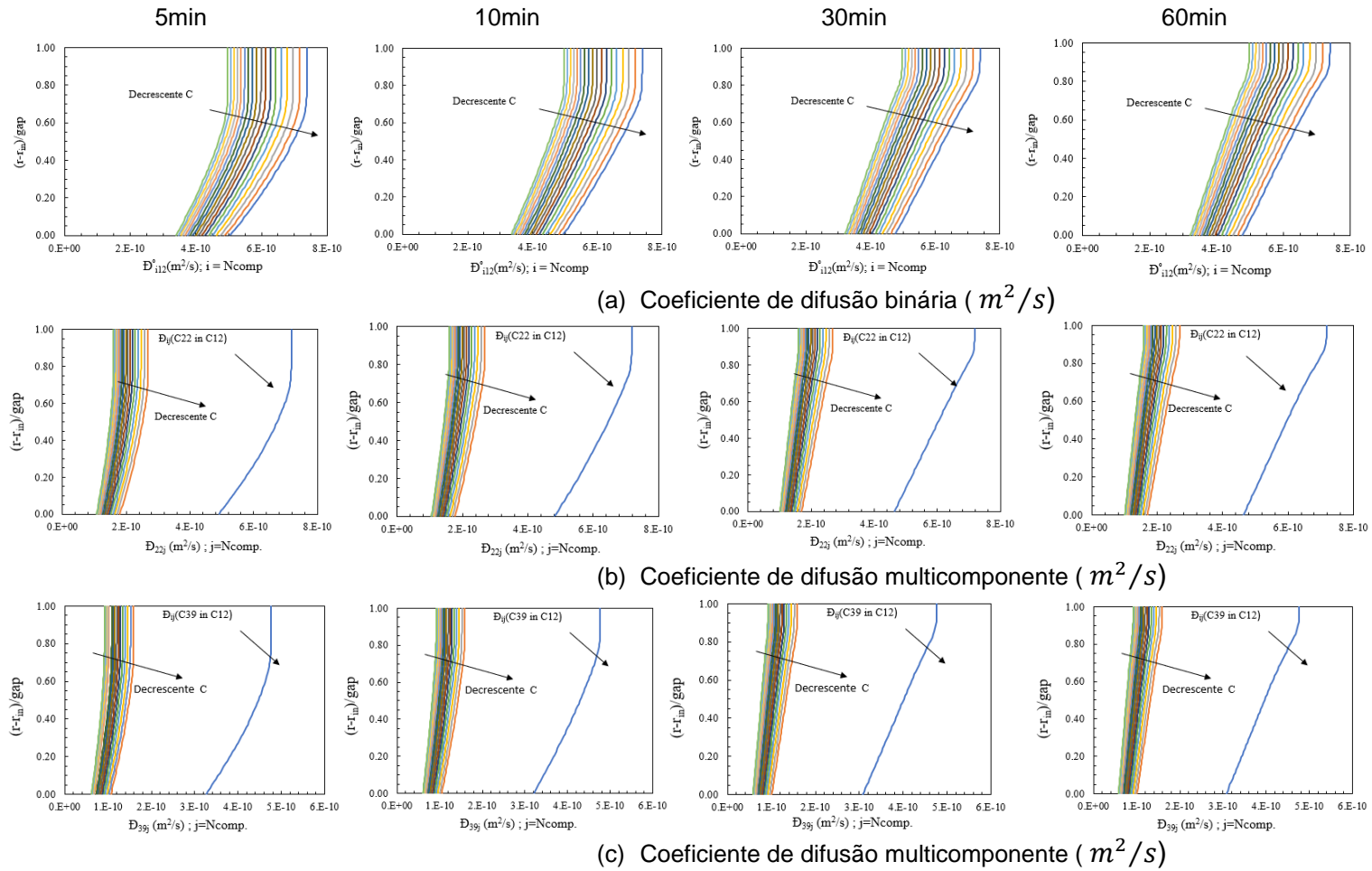


Figura 4.22: Perfis radiais em $z/L = 0,75$, para $t = 5; 10, 30$ e 60 min do a) coeficiente de difusão binário ideal de todas as espécies em relação ao solvente C_{12} , b) coeficiente de difusão multicomponente da espécie C_{22} e c) coeficiente de difusão multicomponente da espécie C_{39}

A Figura 4.23 mostra uma comparação direta do perfil radial do coeficiente de difusão para os componentes C_{22} e C_{39} (mais denso e menos denso) em relação ao solvente C_{12} , baseado no modelo de Fick e Stefan Maxwell em $z/L = 0,75$ nos instantes de tempo 5 min, 10 min, 30 min e 60 min. A variação máxima para os dois modelos foi de 3,1% para o C_{22} e 4,8% para o C_{39} . Essa variação modesta para as duas modelagens explica suas similaridades não somente para a fração mássica das espécies, como também para a espessura do depósito.

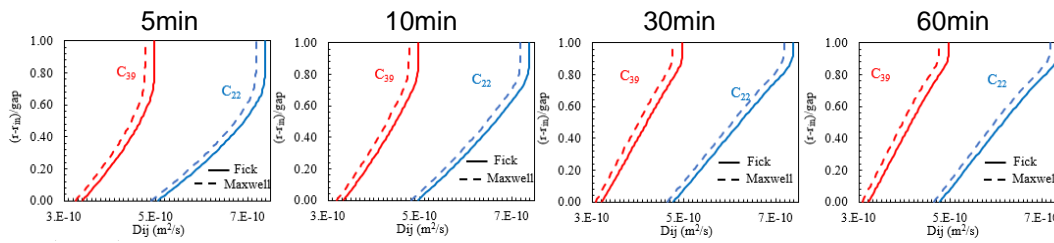


Figura 4.23: Comparação da evolução temporal do coeficiente de difusão entre as modelagens de Fick e Stefan Maxwell dos coeficientes de difusão das espécies C_{22} e C_{39} em $z/L = 0,75$.

4.4.4. Composição das Espécies no Depósito

Nesta seção, analisa com mais detalhes a distribuição da composição de todas as espécies no depósito. Selecionou-se a coordenada $z/L=0,75$, onde medidas experimentais foram realizadas por Veiga *et al.* (2020) e Azevedo *et al.* (2022). A fração em massa média $c_{i,m}$ (com referência em relação a mistura) de cada uma das espécies no interior do depósito foi calculada na coordenada $z/L=0,75$, com

$$c_{i,m} = \frac{2 \pi \int_{R_{in}}^{R_{in}+\delta} c_i r dr}{2 \pi \int_{R_{in}}^{R_{in}+\delta} r dr} \tag{4.1}$$

Visando identificar a distribuição das espécies no interior do depósito, determinou-se também a fração em massa média correspondente a metade inferior $c_{i,m}^-$ e superior $c_{i,m}^+$ do depósito em $z/L=0,75$, com

$$c_{i,m}^- = \frac{2 \pi \int_{R_{in}}^{R_{in}+\delta/2} c_i r dr}{2 \pi \int_{R_{in}}^{R_{in}+\delta/2} r dr} \quad ; \quad c_{i,m}^+ = \frac{2 \pi \int_{R_{in}+\delta/2}^{R_{in}+\delta} c_i r dr}{2 \pi \int_{R_{in}+\delta/2}^{R_{in}+\delta} r dr} \tag{4.2}$$

A distribuição da composição média $c_{i,m}$ de cada uma das espécies dentro do depósito, obtida com os dois modelos de difusão, em dois instantes de tempo (40 s

e 1h) é apresentada na Figura 4.24. Comparando-se as modelagens de Fick e Maxwell separadamente no início da simulação (40 s) e ao final da simulação (1 h), percebe-se que em ambas as modelagens numéricas os componentes mais leves (de C_{22} a C_{27}) tendem a diminuir com tempo enquanto que os mais pesados (C_{28} a C_{39}) possuem a tendência de aumentar na região do depósito.

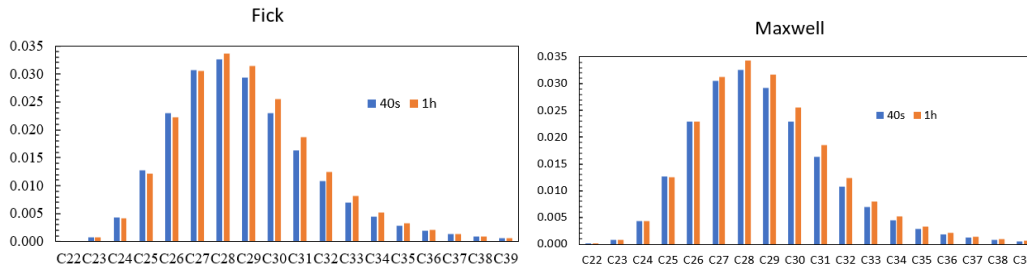


Figura 4.24: Distribuição de espécies médias no depósito em $z/L = 0,75$, $t = 40$ s e 1 h, obtidas com o modelo de Fick e Stefan-Maxwell.

Comparando as previsões obtidas com as modelagens de Fick e Stefan-Maxwell no tempo de 40 s após o início do experimento na Figura 4.25, nota-se que não houve diferença significativa entre as modelagens. Contudo, após 1 hora de resfriamento, percebe-se uma leve variação entre as previsões para os componentes C_{26} a C_{30} , indicando que o impacto do modelo de difusão é mais significativo para tempos mais elevados de análise.

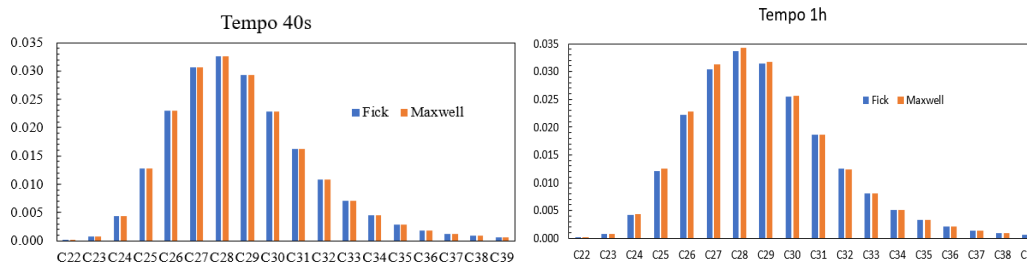


Figura 4.25: Comparação entre a distribuição de espécies no depósito em $z/L = 0,75$, $t = 40$ s e 1h, obtidas com o modelo de Fick e Stefan-Maxwell

Para comparar quantitativamente as diferenças previstas pelos dois modelos, complementando as informações apresentadas na Figura 4.19, calculou-se as diferenças da fração mássica média das espécies na mistura previstas pelo modelo de Stefan-Maxwell em relação as previsões do modelo de Fick, as quais encontram-se ilustradas na Figura 4.26. As diferenças máximas obtidas foram de 0,77% em 5 minutos, 1,10% em 10 minutos, 2,33% em 30 minutos e 4,01% em 1 hora. De acordo com esta análise, pode-se concluir que a variação entre as modelagens de Fick e Maxwell aumenta com o decorrer tempo, indicando a importância de se

avaliar as distribuições de frações em massa em tempos mais avançados, mesmo após a espessura do depósito ter se estabilizado.

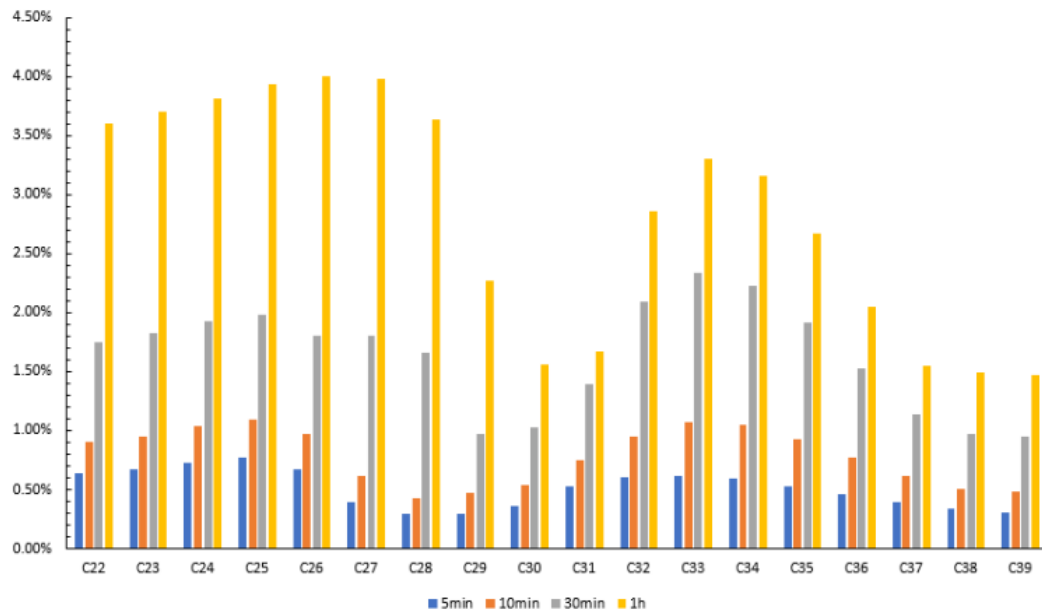


Figura 4.26: Variação percentual entre as frações em massa média de todas as espécies previstas pelo modelo de Stefan-Maxwell em relação ao modelo de Fick, para 4 instantes de tempo: 5 min, 10 min, 30 min e 1 h.

A Figura 4.27 apresenta uma comparação entre as previsões numéricas obtidas com os dois modelos de difusão com as medidas experimentais de Veiga et al. (2020) correspondente ao tempo de 1 hora, em $z/L=0,75$. Observa-se uma boa concordância para as espécies menos densas C_{22} , C_{23} , C_{24} e C_{25} , mas as previsões numéricas subestimam a fração em massa das espécies mais pesadas. Apesar do modelo de Stefan-Maxwell ter previsto um aumento das frações em massa das espécies mais pesadas, o aumento foi insignificante, especialmente quando comparado às medidas experimentais.

A avaliação da distribuição das espécies na espessura inferior e superior do depósito é apresentada na Figura 4.28 e Figura 4.29, respectivamente. Observa-se na Figura 4.28, correspondente a metade inferior do depósito, que as previsões numéricas utilizando os dois modelos de difusão, apresentou boa concordância com os dados experimentais, especialmente para as espécies mais pesadas (acima de C_{28}). As espécies mais leves subestimam as frações em massa, com diferenças maiores entre C_{25} e C_{31} . Analisando os dados correspondentes a metade superior (Figura 4.29) nota-se uma piora nas previsões, especialmente para as espécies de C_{26} e C_{34} , que são subestimadas.

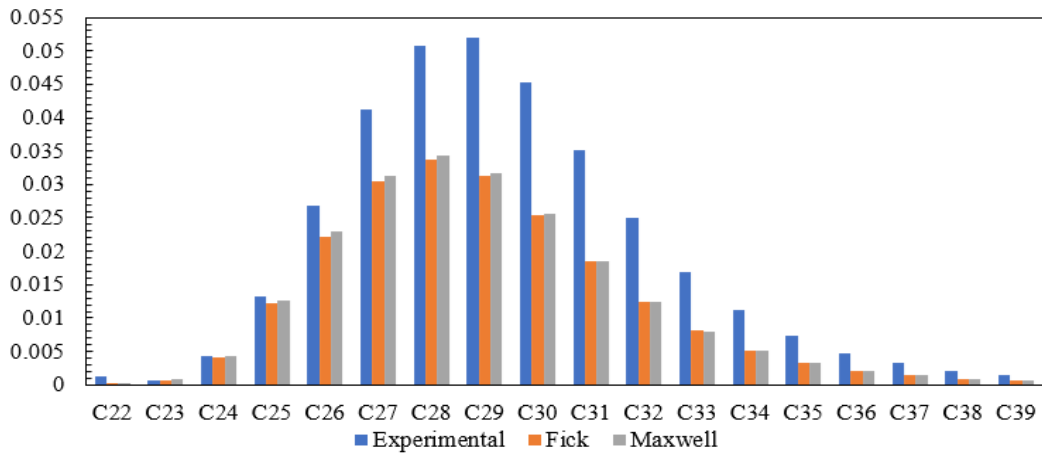


Figura 4.27: Comparação da fração em massa média das espécies na mistura com os modelos de Fick e Stefan-Maxwell com dados experimental de Veiga et al. (2020), em $\frac{z}{L} = 0,75$ e $t = 1h$.

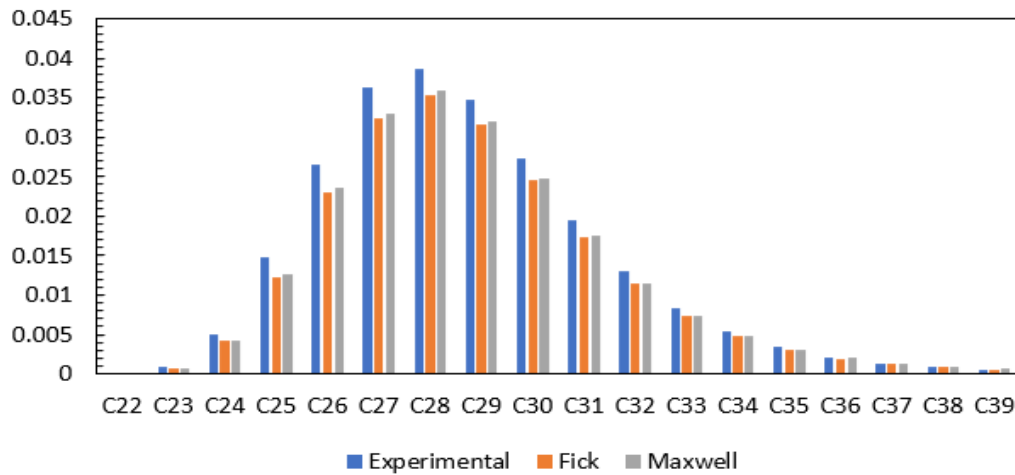


Figura 4.28: Comparação da fração em massa média das espécies na mistura na metade inferior do depósito obtidas com os modelos de Fick e Stefan-Maxwell com dados experimental de Azevedo al. (2021), em $\frac{z}{L} = 0,75$ e $t = 1h$

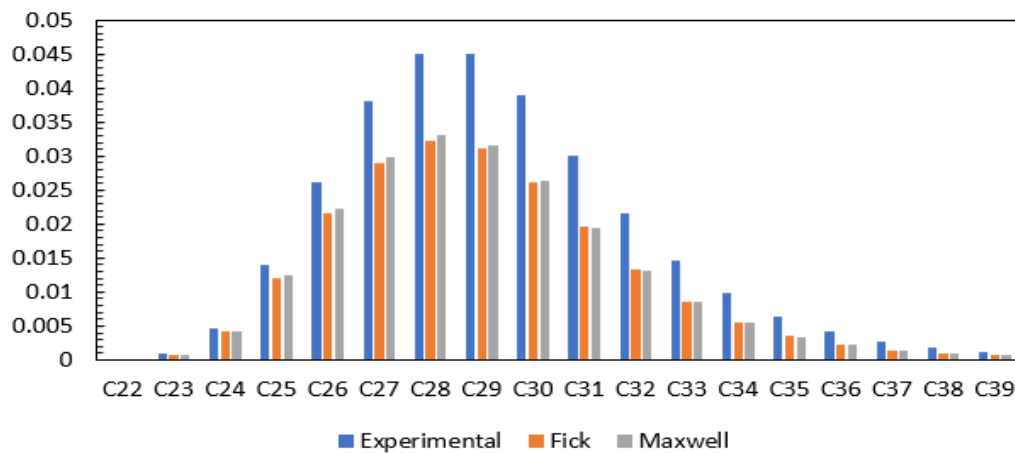


Figura 4.29: Comparação da fração em massa média das espécies na mistura na metade superior do depósito obtidas com os modelos de Fick e Stefan-Maxwell com dados experimental de Azevedo al. (2021), em $\frac{z}{L} = 0,75$ e $t = 1h$.

4.4.5. Esforço Computacional

Para estimar a diferença de desempenho computacional entre as modelagens binária de Fick e multicomponente de Stefan Maxwell foi comparado a variação percentual do tempo de simulação das duas modelagens para determinar o fenômeno de deposição, durante os primeiros 40 s após o início do resfriamento, quando a taxa de deposição é mais alta, de acordo com

$$variação\% = \frac{(Tempo_{Maxwell} - Tempo_{Fick})}{Tempo_{Maxwell}} \times 100 \quad (4.3)$$

O modelo de Stefan Maxwell apresentou um esforço computacional 70% maior do que o modelo de Fick.

A configuração do computador utilizado para o teste de desempenho computacional foi um intel core i7-4770 para processador e memória de 16 Gigas.

5. Conclusões e Sugestões

No presente trabalho foi avaliado o impacto de modelos de difusão de massa de Fick (simplificado) e Stefan Maxwell na previsão do fenômeno de deposição de parafina. O desempenho dos modelos foi avaliado através de comparações com dados experimentais. Um modelo bi-dimensional foi utilizado e as equações de conservação de energia, massa, quantidade de movimento linear e continuidade das espécies foram resolvidas numericamente utilizando o software livre OpenFoam, acopladas com o modelo termodinâmico de múltiplas soluções sólidas.

Neste estudo, observou-se que, para os instantes de tempo analisados, até no máximo uma hora após o início do processo de deposição, a espessura do depósito, campos de velocidade e temperatura obtidos utilizando a modelagem binária (Fick) não apresentaram nenhuma variação relevante quando comparados com as mesmas grandezas obtidas utilizando a abordagem multicomponente (Stefan Maxwell).

Os dois modelos de difusão molecular avaliados (Fick e Stefan Maxwell) foram capazes de prever o comportamento geral das espécies que compõem a mistura parafina, *i.e.*: foi possível mapear o empobrecimento das espécies de baixo número de carbono e enriquecimento das espécies de alto número de carbono dentro do depósito de parafina. No entanto, ambos os modelos subestimaram as frações em massa médias das espécies na mistura quando comparados com os dados experimentais. Por outro lado, observou-se que as diferenças entre modelos dos valores das frações mássicas de cada espécie na mistura previstas aumentam com o tempo, atingindo diferenças máximas de 4 % após 1 h de resfriamento. Dessa forma, sugere-se avaliar em trabalhos futuros instantes de tempo superiores a 1 hora para maior entendimento da influência do modelo de difusão molecular.

Avaliou-se a distribuição das espécies no interior do depósito, *i.e.*, determinou-se os valores médios de fração em massa das espécies na mistura, na coordenada $z/L=0,75$, correspondentes a metade superior e inferior do depósito. Ambas modelagens previram um enriquecimento maior das espécies pesadas na metade superior do depósito. Uma comparação com os dados experimentais de composição do depósito de parafina obtidos por Azevedo et al. (2022), mostrou a

mesma tendência, porém as previsões numéricas subestimaram os dados experimentais, com um resultado superior referente as previsões da composição da metade inferior do depósito. Adicionalmente, as previsões obtidas a partir da abordagem Stefan-Maxwell foram levemente mais próximas das obtidas experimentalmente tanto para a metade superior quanto para metade inferior. Aqui, vale ressaltar que os resultados foram obtidos em relação a mistura. Sugere-se realizar uma avaliação das concentrações das espécies em relação a composição original assim como, recomenda-se avaliar a distribuição separadamente da concentração de espécies na fase líquido e na fase sólida.

Excelente concordância entre o perfil radial de temperatura em $z/L = 0,8$ previsto com os dois modelos com dados experimentais, dentro e fora do depósito, para os primeiros instantes de tempo. Porém, após 1 hr do início do resfriamento, observa-se uma redução no gradiente de temperatura dentro do depósito, o que sugere investigar com mais detalhes em trabalhos futuros, o impacto do modelo de condutividade térmica da mistura, na previsão numérica da deposição.

Apesar dos resultados obtidos com o modelo de difusão de Stefan Maxwell apresentarem uma pequena melhora na previsão da composição das espécies dentro do depósito, os resultados atuais ainda são inconclusivos e, portanto, sugere como trabalho futuro realizar mais análises. Como já mencionado, recomenda-se fortemente avaliar o fenômeno de deposição durante um período maior após o início do processo.

O modelo de Stefan-Maxwell necessita de um modelo de difusão multicomponente. No presente trabalho selecionou-se o modelo de Wesselingh e Krishna (1990). Recomenda-se avaliar, outros modelos de difusão multicomponentes como o de Rehfeldt e Stichlmair (2007); Krishna e Van Baten (2005) e Kooijman e Taylor (1991). Também é necessário selecionar um coeficiente de difusão em diluição infinita do fluido, a correlação empírica de Hayduk e Minhas (1982) foi empregada. Uma outra recomendação de trabalho futuro consiste em realizar experimentos para medir este coeficiente assim como repetir o teste com um fluido de campo.

A investigação do fenômeno da deposição da parafina para um escoamento em regime estático (velocidade igual a zero) também é relevante, assim como a de um caso onde o coeficiente de difusão é igual a zero, onde se verificaria a influência do transporte de massa ao longo de todo o processo.

O modelo termodinâmico selecionado para o presente trabalho foi o de Coutinho *et al.* (2006b). Como o modelo de Stefan Maxwell é fortemente dependente do modelo termodinâmico selecionado, outros modelos termodinâmicos poderiam ser testados para verificar a influência do modelo termodinâmico acoplado ao modelo de Stefan Maxwell na previsão da deposição de parafina.

Referências Bibliográficas

ALBAGLI, R.; SOUZA, L.; NIECKELE, A. Reynolds Number Influence on Wax Deposition. OTC Brasil, 2017, OnePetro.

AZEVEDO, L.; TEIXEIRA, A. A Critical Review of the Modeling of Wax Deposition Mechanisms. *Petroleum Science And Technology*, V. 21, N. 3-4, P. 393-408, 2003.

AZEVEDO, L.F.A.; NIECKELE, A.O.; IBANEZ, I.; LINHARES, R. Relatório técnico 3 do Estudo de deposição de parafina em dutos - Fase 2, Projeto de P&D da Petrobras. 2021.

AZEVEDO, L.F.A.; NIECKELE, A.O.; IBANEZ, I.; LINHARES, R.; CASTELLO, B.R, Partial Technical Report, Fundamental studies on wax deposition in pipelines, Projeto de P&D da TotalEnergies. 2022.

AGARWAL, J.R.; TORRES, C.F.; SHAH, S.; 2021. Development of Dimensionless Parameters; Groups of Heat and Mass Transfer to Predict Wax Deposition in Crude Oil Pipelines. *ACS Omega*, Vol. 6, PP. 10578–10591

BALTZER HANSEN, A.; LARSEN, E.; BATSBERG PEDERSEN, W.; NIELSEN, A. B.; & ROENNINGSSEN et al. Wax precipitation from North Sea crude oils. 3. Precipitation and dissolution of wax studied by differential scanning calorimetry. *Energy & Fuels*, v. 5, n. 6, p. 914-923, 1991. ISSN 0887-0624.

BANKI, R.; HOTEIT, H.; FIROOZABADI, A. Mathematical formulation and numerical modeling of wax deposition in pipelines from enthalpy–porosity approach and irreversible thermodynamics. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 51, n. 13-14, p. 3387-3398, 2008.

BHAT, N. V.; MEHROTRA, A. K. Modeling of deposit formation from “waxy” mixtures via moving boundary formulation: Radial heat transfer under static and laminar flow conditions. *Industrial & engineering chemistry research*, v. 44, n. 17, p. 6948-6962. 2005.

BIDMUS, H.O.; MEHROTRA, A.K.; 2004. Heat-transfer analogy for wax deposition from paraffinic mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 43, No. 3, pp. 791-803.

BIRD, R. B.; LIGHTFOOT, E. N.; STEWART, W. E. *Transport Phenomena*. 1960.

BROWN, T.; NIESEN, V.; ERICKSON, D.; 1995. Measurement and prediction of the kinetics of paraffin deposition. *Journal of Petroleum Technology*, v.47, No.4, pp. 328-329.

BURGER, E.; PERKINS, T.; STRIEGLER, J. Studies of wax deposition in the trans Alaska pipeline. *Journal of Petroleum technology*, v. 33, n. 06, p. 1075-1086,

1981.

CALDWELL, C.; BABB, A. Diffusion in Ideal Binary Liquid Mixtures. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 60, n. 1, p. 51-56, 1956.

COUTINHO, J. A.; ANDERSEN, S. I.; STENBY, E. H. Evaluation of activity coefficient models in prediction of alkane solid-liquid equilibria. *Fluid Phase Equilibria*, v. 103, n. 1, p. 23-39, 1995.

COUTINHO, J. A.; EDMONDS, B.; MOORWOOD, T.; SZCZEPANSKI, R.; ZHANG, X. Reliable wax predictions for flow assurance. *Energy & Fuels*, v. 20, n. 3, p. 1081-1088, 2006a.

COUTINHO, J.A., MIRANTE, F.; PAULY, J.; 2006b. A new predictive UNIQUAC for modeling of wax formation in hydrocarbon fluids. *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 247, No. 1-2, pp. 8-17.

EHSANI, S.; MEHROTRA, A.K.; 2019. Validating heat-transfer-based modeling approach for wax deposition from paraffinic mixtures: an analogy with ice deposition. *Energy & Fuels*, Vol. 33, No. 3, pp. 1859-1868.

ERICKSON, D.; NIESEN, V.; BROWN, T. Thermodynamic measurement and prediction of paraffin precipitation in crude oil. *SPE annual technical conference and exhibition*, 1993, OnePetro.

da SILVA, V.M.; DO CARMO, R.P.; FLEMING, F.P.; DARIDON, J.; PAULY, J.; TAVARES, F.W.; 2017. Paraffin solubility and calorimetric data calculation using Peng-Robinson EoS; modified UNIQUAC models. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Vol. 156, pp. 945-957.

FAIRBANKS, D.; WILKE, C. Diffusion coefficients in multicomponent gas mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 42, n. 3, p. 471-475, 1950.

FLEMING, F.P., Fundamental study of wax deposition under real flow conditions. 2018. tese de doutorado, Departamento de Engenharia Mecânica, PUC-Rio, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

HAN, S., HUANG, Z., SENRA, M., HOFFMANN, R., & FOGLER, H. S. Method to determine the wax solubility curve in crude oil from centrifugation and high temperature gas chromatography measurements. *Energy & Fuels*, v. 24, n. 3, p. 1753-1761, 2010. ISSN 0887-0624.

HANSEN, A.B.; LARSEN, E.; PEDERSEN, W.B.; NIELSEN, A.B.; Roenningsen, H.P., 1991. Wax precipitation from North Sea crude oils. 3. Precipitation and dissolution of wax studied by differential scanning calorimetry. *Energy & Fuels*, v. 5, n. 6, p. 914-923, 1991.

HANSEN, J.H.; FREDENSLUND, A.; PEDERSEN, K.S.; RONNINGSEN, H.P.; 1988. A thermodynamic model for predicting wax formation in crude oils. *AIChE Journal*, Vol. 34, No. 12, p. 1937-1942.

HAYDUK, W.; MINHAS, B. Correlations for prediction of molecular diffusivities in liquids. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 60, n. 2, p. 295-299, 1982.

HOLDER, G.; WINKLER, J.; 1965. Wax crystallization from distillate fuels. *Journal Inst. Pet.*, Vol. 51, no. 499, pp. 228-252.

HUANG, Z.; LU, Y.; HOFFMANN, R.; AMUNDSEN, L. & FOGLER, H. S. The Effect of Operating Temperatures on Wax Deposition. *Energy & Fuels*, 25, N. 11, P. 5180-5188, 2011.

JATOBÁ, L. F. C. Simulação do escoamento de misturas contínuas usando quadratura adaptativa. 2010.

JESSEN, F.; HOWELL, J. N. Effect of flow rate on paraffin accumulation in plastic, steel, and coated pipe. *Transactions of the AIME*, v. 213, n. 01, p. 80-84, 1958. ISSN 0081-1696.

JIANG, H.; LIU, X.; ZHAO, H.; LIU, Y.; MA, C.; & LI, X. Numerical study for removing wax deposition by thermal washing for the waxy crude oil gathering pipeline. *Science Progress*, v. 103, n. 3, p. 0036850420958529, 2020. ISSN 0036-8504.

KOOIJMAN, H. A.; TAYLOR, R. Estimation of diffusion coefficients in multicomponent liquid systems. *Industrial & engineering chemistry research*, v. 30, n. 6, p. 1217-1222, 1991.

KRISHNA, R.; VAN BATEN, J. The darken relation for multicomponent diffusion in liquid mixtures of linear alkanes: An investigation using molecular dynamics (MD) simulations. *Industrial & engineering chemistry research*, v. 44, n. 17, p. 6939-6947, 2005.

KRISHNA, R.; WESSELINGH, J. The Maxwell-Stefan approach to mass transfer. *Chemical engineering science*, v. 52, n. 6, p. 861-911, 1997.

LARSEN, B. L.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. A modified UNIFAC group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing. *Industrial & engineering chemistry research*, 26, n. 11, p. 2274-2286, 1987.

LEE, J.; MAHIR, L.H.A.; LARSON, R.G.; 2020. Experimental Investigation of Time-Dependent Thickness and Composition of Multicomponent Wax Deposits on Cold Surfaces. *Energy & Fuels*, Vol. 34, No. 10, pp.12330-12339.

LEIROZ, A.; AZEVEDO, L., 2005, Studies on the mechanisms of wax deposition in pipelines. *OnePetro*.

LEFFLER, J.; CULLINAN JR, H. T. Variation of liquid diffusion coefficients with composition. Binary systems. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, v. 9, n. 1, p. 84-88, 1970.

LINHARES, R.; 2020. Wax deposits formation in petroleum pipelines: investigation of the deposit-liquid interface characteristics. Dissertação de mestrado, Departamento de Engenharia Mecânica, PUC-Rio, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

LIRA-GALEANA, C.; FIROOZABADI, A.; PRAUSNITZ, J. M. Thermodynamics of wax precipitation in petroleum mixtures. *AIChE Journal*, v. 42, n. 1, p. 239-248, 1996.

LIU, X.; VLUGT, T. J.; BARDOW, A. Maxwell–Stefan diffusivities in liquid mixtures: Using molecular dynamics for testing model predictions. *Fluid phase equilibria*, v. 301, n. 1, p. 110-117, 2011.

LIU, Z.; LI, Y.; WANG, W.; SONG, G.; LU, Z., & Ning, Y. Wax and Wax–Hydrate Deposition Characteristics in Single-, Two-, and Three-Phase Pipelines: A Review. *Energy & Fuels*, 34, n. 11, p. 13350-13368, 2020.

MAGNINI, M.; MATAR, O. K. Fundamental Study of Wax Deposition in Crude Oil Flows in a Pipeline Via Interface-Resolved Numerical Simulations. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, V. 58, N. 47, P. 21797-21816, 2019. ISSN 0888-5885.

MA, Q.; LIU, Y; LV, X; ZHOU, S; Lu, Y; Wang, C; & Gong, J. et al. In Situ Record of the Dynamic Process of Wax Deposition in Water-in-Oil Emulsion: Evolution of Two Types of Deposition Structures. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, V. 214, P. 110560, 2022. ISSN 0920-4105.

MATZAIN, A.; APTE, M.S.; ZHANG, H.; VOLK, M.; REDUS, C.L.; BRILL, J.P.; CREEK, J.L.; 2001, Multiphase flow wax deposition modeling. *Proceedings of the ASME 2001 Engineering Technology Conference on Energy. Part B: Offshore; Arctic Operations; Pipeline Technology; Production Technology; Tribology*. Houston, Texas, USA. pp. 927-937.

MATZAIN, A.; APTE, M. S.; ZHANG, H.-Q.; VOLK, M. et al. Investigation of Paraffin Deposition during Multiphase Flow in Pipelines and Wellbores—part 1: experiments. *J. Energy Resour. Technol.*, 124, n. 3, p. 180-186, 2002.

MEHROTRA, A.K.; EHSANI, S.; HAJ-SHAFIEI, S.; KASUMU, A. S.; 2020. A review of heat-transfer mechanism for solid deposition from waxy or paraffinic mixtures. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 98, No. 12, pp. 2463- 2488.

MERINO-GARCIA, D.; MARGARONE, M.; CORRERA, S. Kinetics of waxy gel formation from batch experiments. *Energy & fuels*, v. 21, n. 3, p. 1287-1295. 2007

MINCHOLA, L. R. M. Simulação numérica da deposição de parafina em dutos de petróleo. Avaliação dos Mecanismos de Difusão Molecular e Difusão Browniana. 2007. Dissertação de mestrado, Departamento de Engenharia Mecânica, PUC-Rio, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

MINCHOLA, L.; AZEVEDO, L.; NIECKELE, A. The influence of rheological parameters in wax deposition in channel flow. *International Heat Transfer Conference*, 2010. p.669-676.

MICHELSEN, M. L. The isothermal flash problem. Part I. Stability. *Fluid Phase Equilibria*, v. 9, n. 1, p. 1–19. 1982.

PAPANASTASIOU, T. C. Flows of Materials with Yield. *Journal of Rheology*, V. 31, N. 5, P. 385-404, 1987. ISSN 0148-6055.

PARADELA, F.; QUEIMADA, A.; MARRUCHO, I.; NETO, C.; COUTINHO, J.; 2005. Modeling the thermal conductivity of pure and mixed heavy n-alkanes suitable for the design of phase change materials. *International Journal of*

Thermophysics, Vol. 26, No. 5, pp. 1461-1475.

PATANKAR, S.V., 1980. Numerical Heat Transfer and Fluid Flow. CRC Press, 1a Ed.

PENG, D. Y.; ROBINSON, D. B. A new two-constant equation of state. Ind Eng Chem Fundam, 15, p. 59-64. 1976

QUEIMADA, A. J.; MARRUCHO, I.M.; COUTINHO, J.A.P.; STENBY, E.H.; 2005. Viscosity and liquid density of asymmetric n-alkane mixtures: measurement and modeling. International journal of thermophysics, v. 26, n. 1, p. 47-61, 2005.

RAGUNATHAN, T., HUSIN, H.; WOOD, C.D.; 2020. Wax formation mechanisms, wax chemical inhibitors and factors affecting chemical inhibition. Applied Sciences, Vol. 10, No. 2, pp 479-497.

RAMIREZ-JARAMILLO, E.; LIRA-GALEANA, C.; MANERO, O. Modeling Wax Deposition in Pipelines. Petroleum Science and Technology, V. 22, N. 7-8, P. 821-861, 2004. ISSN 1091-6466

REHFELDT, S.; STICHLMAIR, J. Measurement and calculation of multicomponent diffusion coefficients in liquids. Fluid Phase Equilibria, v. 256, n. 1-2, p. 99-104, 2007. ISSN 0378-3812.

ROMERO, M. Avaliação do Mecanismo de Difusão Molecular para a Modelagem da Deposição de Parafina em Dutos de Petróleo. Unpublished Master's Dissertation). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), Rio de Janeiro, RJ, Brazil, 2005.

ROMERO, M.; LEIROZ, A.; NIECKELE, A.; AZEVEDO, L., 2006a, Evaluation of a Diffusion Based Model to Predict Wax Deposition in Petroleum Pipelines.

ROMERO, M. I.; NIECKELE, A. O.; AZEVEDO, L. F. A. Analysis of Two Molecular Diffusion Models for Predicting Wax Deposition in Laminar Flow. 2006b

SANSOT, J. M.; PAULY, J.; DARIDON, J. L.; & COUTUNHO, J. A. Modeling high-pressure wax formation in petroleum fluids. AIChE journal, v. 51, n. 7, p. 2089-2097, 2005.

SINGH, P. VENKATESAN, R.; FOGLER, H. S.; & NAGARAJAN, N. Formation and aging of incipient thin film wax-oil gels. AIChE journal, v. 46, n. 5, p. 1059-1074, 2000.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. Introduction of Chemical Engineering Thermodynamics. 7. ed. [S.l.]: McGraw-Hill. 2004.

SOUZA, L.B.; 2014. Deposição de parafina em linhas de petróleo. Estudo numérico e experimental. Tese de doutorado, Departamento de Engenharia Mecânica, PUC-Rio, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SOUSA, A.M.; MATOS, H.A.; GUERREIRO, L.; 2020. Wax deposition mechanisms and the effect of emulsions; carbon dioxide injection on wax deposition: Critical review. Petroleum, Vol. 6, No. 3, pp.215-225.

SULAIMON, A.A.; GUNASEKARAN, K.; VATSA, S.; 2020. Evaluating the mechanisms of wax deposition in crude oil pipelines. Platform: A Journal of Engineering, Vol. 4, No. 3, pp. 1-10.

SVENDSEN, J. A. Mathematical Modeling of Wax Deposition in Oil Pipeline Systems. AICHE journal, V. 39, N. 8, P. 1377-1388, 1993. ISSN 0001-1541

TAYLOR, R.; KRISHNA, R. Multicomponent mass transfer. John Wiley & Sons, 1993.

VAN DER GEEST, C.; MELCHUNA, A.; BIZARRE, L.; BANNWART, A. C.; GUERSONI, V. C.; 2021. Critical review on wax deposition in single-phase flow. Fuel, Vol. 293, pp. 120358.

VEIGA, H. M. Study of wax deposits in pipelines. 2017. tese de doutorado, Departamento de Engenharia Mecânica, PUC-Rio, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

VEIGA, H. M.; BOHER E SOUZA, L.; FLEMING, F.P.; IBANEZ, I., LINHARES, R.C.; NIECKELE, A.O.; AZEVEDO, L.F.A.; Experimental and Numerical Study of Wax Deposition in a Laboratory-Scale Pipe Section under Well-Controlled Conditions. Energy & Fuels, v. 34, n. 10, p. 12182-12203, 2020. ISSN 0887-0624.

VERSTEEG, H.; MALALASEKERA, W.; 2007. An Introduction to Computational Fluid Dynamics. The Finite Volume Method. Prentice Hall, 2nd Ed.

VIGNES, A. Diffusion in binary solutions. Variation of diffusion coefficient with composition. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, v. 5, n. 2, p. 189-199, 1966.

WELLER, H. G.; TABOR, G.; JASAK, H.; FUREBY, C. 1998. A tensorial approach to computational continuum mechanics using object-oriented techniques. Computers in physics, v. 12, n. 6, p. 620-631.

WESSELINGH, J.; KRISHNA, R. Mass transfer. Ellis Horwood London, 1990.

WON, K. Thermodynamics for solid solution-liquid-vapor equilibria: wax phase formation from heavy hydrocarbon mixtures. Fluid Phase Equilibria, v. 30, p. 265-279. 1986.

ZHENG, S.; SAIDOUN, M.; MATEEN, K.; PALERMO, T.; REN, Y.; & FOGLER, H. S. Wax deposition modeling with considerations of non-newtonian fluid characteristics. Offshore Technology Conference, 2016, OnePetro.

ZHENG, S.; SAIDOUN, M.; PALERMO, T.; MATEEN, K.; FOGLER, H.S.; 2017. Wax deposition modeling with considerations of non-newtonian characteristics: application on field-scale pipeline. Energy & Fuels, Vol. 31, No. 5, pp. 5011-5023.

Apêndice A: Testes preliminares na ausência de deposição, em regime permanente

Para verificar o correto uso do OpenFoam para determinar um escoamento anular, criou-se um duto com as mesmas dimensões na direção radial que a do aparato experimental, considerando regime permanente com propriedades constantes. Utilizou-se as mesmas condições de contorno hidrodinâmicas do caso teste (seção 3.1.1), porém, para não ocorrer deposição e utilizar propriedades constantes, as temperaturas das paredes foram prescritas acima do valor da temperatura na entrada e iguais a 50 °C.

Visando utilizar o mesmo teste para orientar na definição da malha e validar os resultados na região de escoamento desenvolvido, considerou-se uma tubulação mais longa, para garantir a obtenção de escoamento hidrodinamicamente desenvolvido. O perfil obtido nesta região foi comparado com a solução exata. O perfil de velocidade radial depende da razão de raios $RR = R_{in}/R_{ex}$, sendo R_{in} o raio interno do duto anular e R_{ex} o raio externo, sendo igual a

$$u = u_m R \left[1 - \left(\frac{r}{R_{ex}} \right)^2 - \frac{(1 - RR^2)}{\ln \ln (RR)} \ln \ln \left(\frac{r}{R_{ex}} \right) \right] \quad (A.1)$$

$$R = \frac{2(1 - RR^2)}{(1 - RR^4) + \frac{(1 - RR^2)^2}{\ln RR}} \quad (A.2)$$

onde u_m é a velocidade média e r é a coordenada radial. A tensão cisalhante, $\tau = \mu_m \partial u / \partial r$, na seção transversal é obtida com

$$\tau = - \left(\frac{1}{2} \rho_m u_m^2 \right) \left((1 - RR) \frac{16}{Re} \right) R \left[\frac{r}{R_{ex}} + \frac{(1 - RR^2)}{2 \ln \ln (RR)} \frac{R_{ex}}{r} \right] \quad (A.3)$$

O fator de atrito definido como

$$f = \frac{\left(-\frac{dp}{dz} \right) D_h}{\frac{1}{2} \rho_m u_m^2} ; \quad D_h = 2 R_{ex} (1 - RR) \quad (A.4)$$

sendo $(-dp/dz)$ o gradiente de pressão axial. O produto do fator de atrito pelo

número de Reynolds é constante e igual a

$$fRe = 64 R \frac{(1 - RR)^2}{2} \quad (\text{A.5})$$

Para comparar a solução numérica com a exata na região de escoamento hidrodinamicamente desenvolvido, selecionou-se uma coordenada próxima a saída do duto, onde obteve-se um equilíbrio de forças igual a $1,9 \times 10^{-5} N$, garantindo que o escoamento se encontrava desenvolvido.

Este mesmo caso foi utilizado para orientar na definição da malha a ser utilizada no problema de interesse. Foram utilizadas três malhas, as quais encontram-se ilustradas na Tabela A.1, onde N_r e N_z correspondem aos números de pontos nas direções radial e axial, respectivamente. A Malha 1 foi selecionada baseada em análises anteriores realizadas pelo grupo do Laboratório de Engenharia de Fluidos (LEF) do DEM/PUC-Rio, com malha uniformemente distribuída. Para a Malha 2 utilizou-se um refino três vezes maior em ambas as direções. Já para a Malha 3, introduziu-se um refino na Malha 1, somente na região de entrada ($0 \leq z \leq L_1$, onde $L_1 = 0,2$ m, utilizou-se $N_{z1} = 30$ volumes de controle) e no restante do domínio o espaçamento da Malha 1 foi mantido ($L_1 \leq z \leq L$, utilizou-se $N_{z1} = 50$ volumes).

Tabela A.3: Distribuição de elementos.

	Malha 1	Malha 2	Malha 3
N_r	77	231	80
N_z	62	184	62

A Figura A.1 apresenta uma comparação do perfil radial de velocidade analítico com os valores obtidos com as malhas 1 e 3. Já a Figura A.2 apresenta o perfil radial de tensão cisalhante obtido com a Malha 1, e compara com a solução exata. Pode-se observar excelente concordância, para ambas as variáveis. O erro do produto fRe foi de 1,7%.

A Figura A.3 apresenta uma comparação da variação axial, do componente de velocidade axial entre as 3 malhas, para diferentes coordenadas radiais, indicadas na figura com $\varepsilon = r - R_{in}$. Observa-se excelente concordância entre os resultados. O maior erro entre as malhas ocorre na região de entrada, sendo o erro entre a Malha

1 e Malha 2 é igual a 3,4%, o qual é igual ao erro entre a Malha 3 (não uniforme axialmente) e a Malha 2 (fina), o que já era esperado já que a malha radial é igual entre Malha 1 e Malha 3.

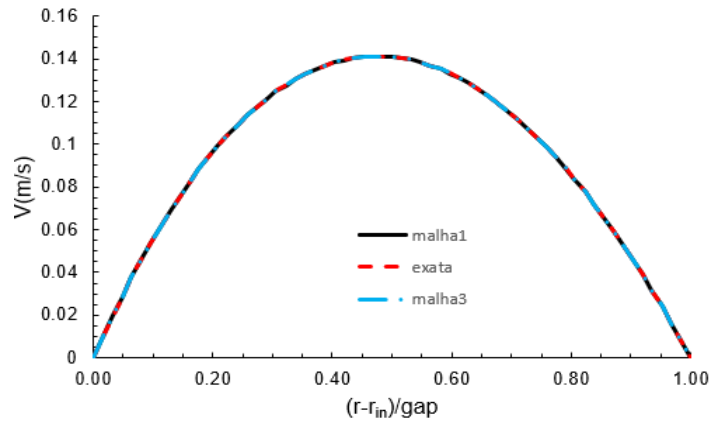


Figura A.1: Perfil de velocidade na região de escoamento desenvolvido.

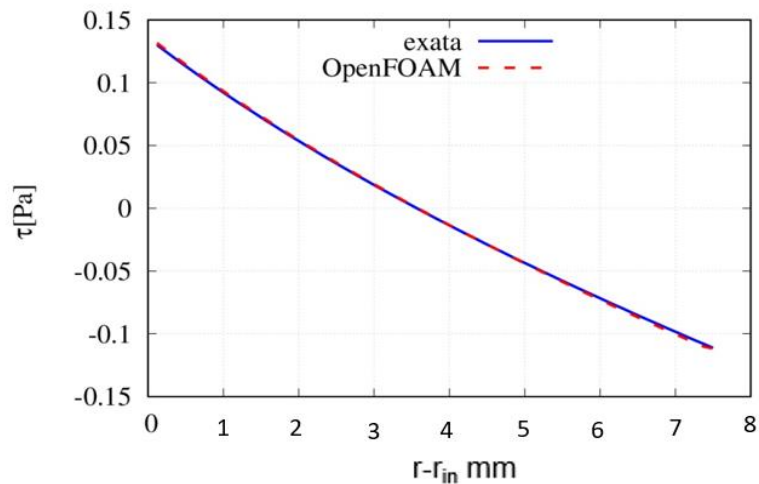


Figura A.2: Perfil de tensão cisalhante na região de escoamento desenvolvido. Malha 1

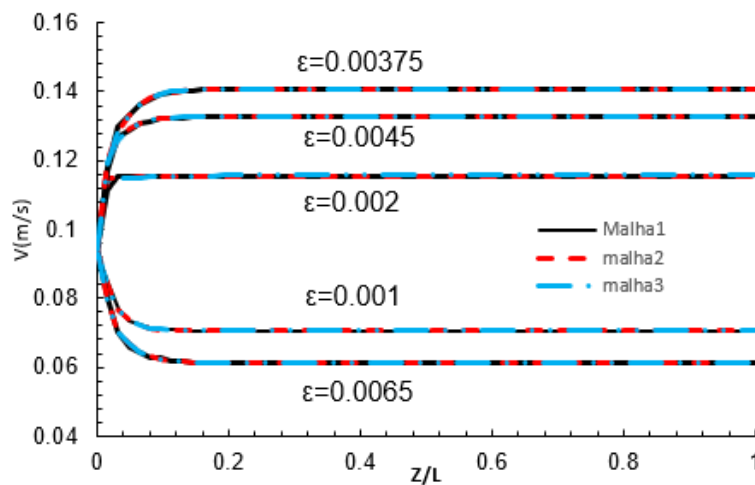


Figura A.3: Influência da malha na variação axial do perfil de velocidade axial em diferentes coordenadas radiais.

O desenvolvimento do perfil de temperatura de mistura T_m é ilustrado na Figura A.4. A temperatura de mistura é definida com

$$T_m = \frac{\int_{R_{in}}^{R_{ex}} u T r dr}{\int_{R_{in}}^{R_{ex}} u r dr} \quad (\text{A.1})$$

Ao investigar a variação axial do perfil de temperatura de mistura na Figura A.4 percebe-se que a malha refinada somente na região de entrada Malha 3, e a Malha 2 (três vezes mais fina) apresentaram resultados idênticos, com uma melhora significativa em relação a Malha 1, na região de entrada ($0 \leq z \leq L_1$, onde $L_1 = 0,2$ m). Este resultado indica a conveniência do uso da malha não uniforme. Este mesmo caso foi utilizado para orientar na definição da malha a ser utilizada no problema de interesse.

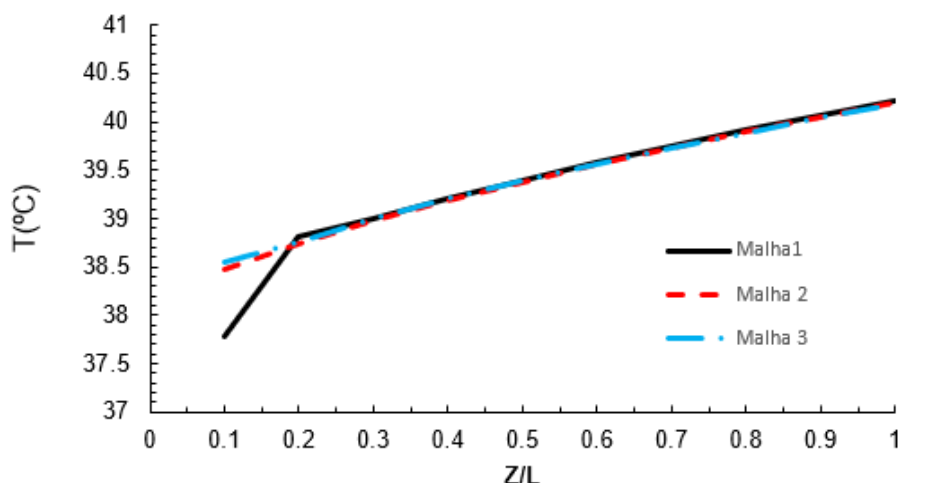


Figura A.4: Influência da malha no perfil axial da temperatura de mistura.

A Figura A.5 ilustra o perfil radial de temperatura na coordenada $z/L=0,75$ obtido com a três malhas. As Malhas 1 e 3 apresentam a mesma distribuição radial, porém, a Malha 3 possui um refino adicional na direção axial na região de entrada. Já a Malha 2 é três vezes mais fina que a Malha 1. Percebe-se uma excelente concordância entre as malhas apresentadas. A maior variação entre a Malha 2 e Malha 3 foi igual a 1,4% enquanto que a Malha 1 e Malha 2 foi de 4,3%, novamente a malha refinada na região de entrada apresentou uma menor variação.

Finalmente apresenta-se na Figura A.6, o efeito do refino da malha, na variação axial da temperatura em diferentes coordenadas radiais ($\varepsilon = r - R_{in}$). A variação percentual máxima entre as malhas foi na coordenada da folga anular igual

a ϵ igual a 0,0065 e é da ordem de 28% entre a Malha 1 e Malha 3, enquanto que a variação percentual entre a Malha 2 e Malha 3 foi de 25%, com somente uma pequena melhora devido ao refino na região da entrada. Apesar dos erros elevados, estes estão concentradas na região da entrada, e próximo a parede externa, onde não ocorre deposição.

A Malha 3 foi selecionada para as análises do problema de deposição de parafina, pois apresenta precisão equivalente a malha fina, com muito menos pontos, o que reduz de forma significativa o esforço computacional.

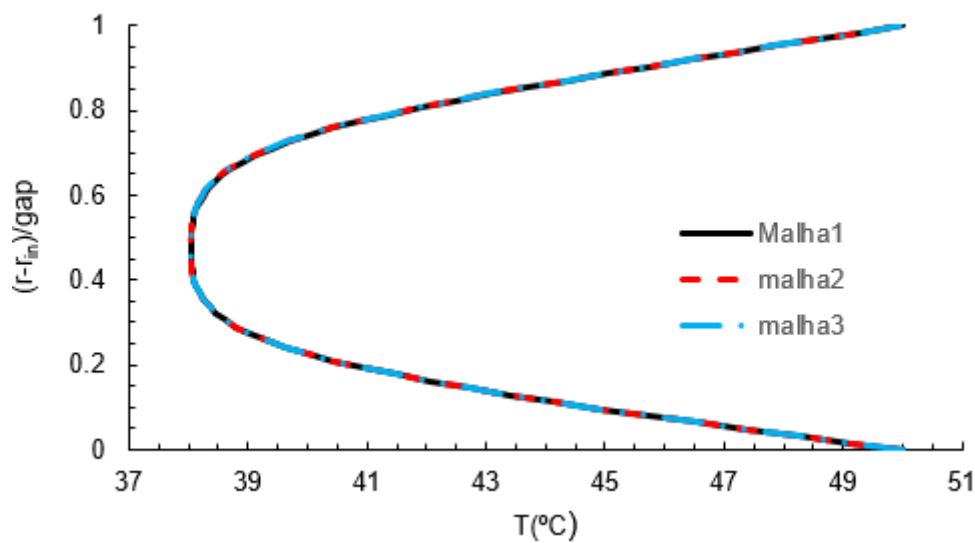


Figura A.5: Influência da malha no perfil radial de temperatura $z/L=0,75$.

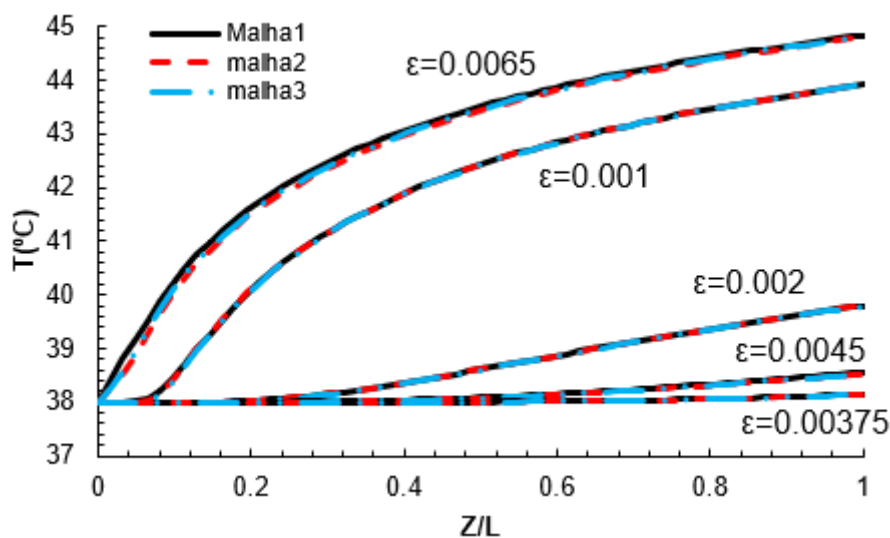


Figura A.6: Perfil de temperatura axial para escoamento desenvolvido

Apêndice B: Teste de malha na presença de deposição de parafina

Um teste de malha na presença do fenômeno de deposição foi realizado, utilizando o modelo de difusão de Fick. Para este teste manteve-se o mesmo número de Courant para todas as malhas. O número de Courant é definido como

$$Co = \frac{u_m \Delta t}{\Delta x} \quad (B.1)$$

A Tabela B.1 apresenta as 3 malhas consideradas, juntamente com o passo de tempo correspondente. A Malha 1 corresponde a malha 3 selecionada no teste sem a presença da deposição, sendo uniforme na direção radial e com um pequeno refino na região de entrada. As outras malhas selecionadas para o presente teste são mais grosseiras.

Tabela B.4: Distribuição de elementos.

	Malha 1	Malha 2	Malha 3
N_z	80	40	20
N_r	62	31	16
Δt (s)	0,1	0,2	0,4

A Figura B.1 apresenta a evolução axial da espessura do depósito para 5 instantes de tempo, correspondentes ao início do processo de deposição. Observa-se que as 3 malhas apresentam boa concordância nos instantes iniciais da simulação, mas à medida que o tempo avança, diferenças nas previsões crescem, especialmente para a malha mais grossa (Malha3).

Apesar do teste não ter sido conclusivo, devido ao alto esforço computacional para prever a deposição de parafina, e tendo em vista os bons resultados na ausência de deposição, a Malha 1 foi selecionada para ser utilizada nas investigações do presente trabalho. Recomenda-se, no entanto, que novos e rigorosos testes de malha sejam realizados.

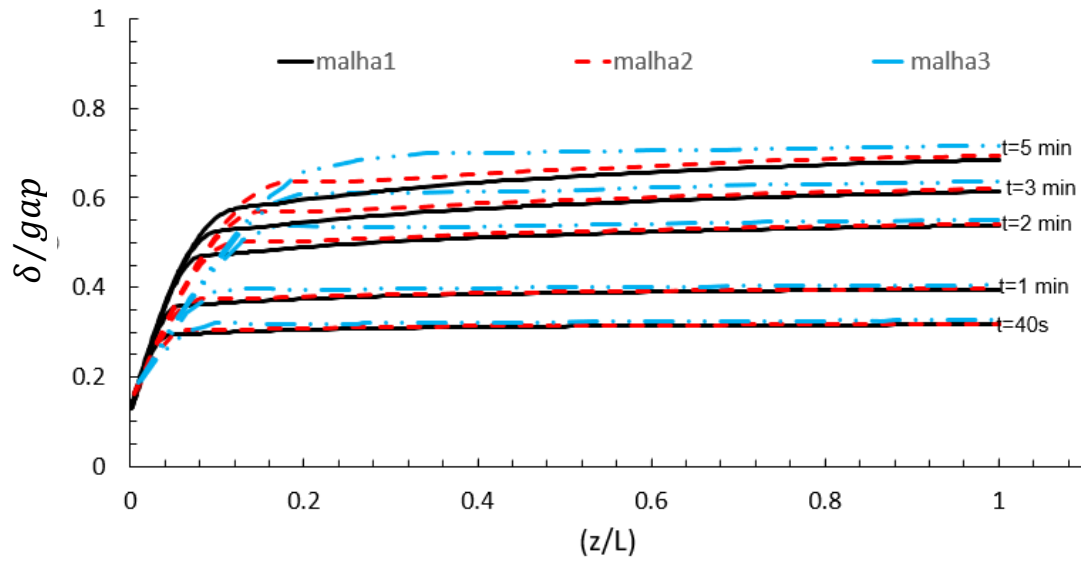


Figura B.1: Influência da malha e passo de tempo na espessura do depósito axial para 5 instantes de tempo.