UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ESCOLA DE QUÍMICA

PROGRAMA DE MESTRADO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

DIEGO STONE DE SOUZA AIRES

ANÁLISE DOS EFEITOS TERMODIFUSIVOS NA DEPOSIÇÃO DE PARAFINAS EM OLEODUTOS

.

RIO DE JANEIRO
29 DE MARÇO DE 2018

DIEGO STONE DE SOUZA AIRES

ANÁLISE DOS EFEITOS TERMODIFUSIVOS NA DEPOSIÇÃO DE PARAFINAS EM OLEODUTOS

Dissertação de Mestrado submetida ao corpo docente da Escola de Química como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos pela Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Orientadores:

Prof. Frederico W. Tavares, D.Sc.

Prof. Charlles R. de A. Abreu, D.Sc

RIO DE JANEIRO
29 DE MARÇO DE 2018

Aires, Diego Stone de Souza.

Análise dos Efeitos Termodifusivos na Deposição de Parafinas em Oleodutos / Diego Stone de Souza Aires, Rio de Janeiro, UFRJ/EQ, 2018.

xxii, 93 f.: il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2018.

Orientadores: Frederico Wanderley Tavares e Charlles Rubber de Almeida Abreu.

1. Modelagem e Simulação de Processos. 2. Deposição de Parafinas. 3. Termodifusão – Dissertação. I. Tavares, Frederico Wanderley e Abreu, Charlles Rubber de Almeida (Orientadores). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos/EPQB Escola de Química. III. Título.

DIEGO STONE DE SOUZA AIRES

ANÁLISE DOS EFEITOS TERMODIFUSIVOS NA DEPOSIÇÃO DE PARAFINAS EM OLEODUTOS

Dissertação de Mestrado submetida ao corpo docente da Escola de Química como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos pela Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Aprovada por:

Prof. Frederico Wanderley Tavares, D. Sc.
Orientador (EQ/UFRJ)

Prof. Charlles Rubber de Almeida Abreu, D. Sc.
Orientador (EQ/UFRJ)

Rogério Oliveira Espósito, D. Sc.
Petrobras

Profª. Mônica Antunes Pereira da Silva, D. Sc.
EQ/UFRJ

Profª. Heloísa Lajas Sanches Fernandes, D. Sc.
EQ/UFRJ

Prof. Pedro Henrique Rodrigues Alijó, D. Sc.
IQ/UERJ

RIO DE JANEIRO
29 DE MARÇO DE 2018

A toda minha querida família.

"O que sabemos é uma gota, o que não sabemos é um oceano. ”

Sir Isaac Newton

AGRADECIMENTOS

A Deus primeiramente pelos dons a mim concedidos e pela capacidade em poder buscar contribuir com a Ciência e a Humanidade.

À minha família por todo amor e apoio incondicional que me deram ao longo desse árduo percurso acadêmico, em especial aos meus pais Joyce e Edmundo, meu irmão Guilherme – por ter sido o pioneiro nessa aventura que se chama Mestrado – meus avós Julio e Anette, minha tia e madrinha Jayne e a meu querido tio Marco Antonio.

Aos meus orientadores Fred e Charlles pelo apoio durante a elaboração deste trabalho e previamente como excelentes professores, me inspirando e nutrindo meu grande interesse pela Termodinâmica.

Aos meus amigos de turma que sempre mantiveram a união e amizade de nossa turma 2011.1, até mesmo quando alguns membros estiveram afastados em intercâmbio.

Aos amigos da Escola de Química e do laboratório ATOMS que sempre me apoiaram em todos os meus momentos desta caminhada.

Aos professores e funcionários da EQ, em especial àqueles do programa da integração Graduação-Mestrado, que se empenharam intensivamente em desenvolver meu lado intelectual e pessoal, sempre me aconselhando e tornando o dia-a-dia no Fundão tranquilo e produtivo, em especial, os professores Falabella, Verônica e Monica e os funcionários Alcir, Maria, Roselee e Julio.

RESUMO

AIRES, Diego Stone de Souza. Análise dos Efeitos Termodifusivos na Deposição de Parafinas em Oleodutos. Dissertação (Mestrado) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

O grande interesse e motivação do presente trabalho consiste em desenvolver uma ferramenta de cálculo da deposição de parafinas que possa ser utilizada nos modelos para exploração e produção em reservatórios de petróleo, em especial, para os reservatórios do pré-sal brasileiro. A predição da deposição de parafinas é de suma importância para as fases de pré-exploração (planejamento e instalação) e de produção, a saber, para a área de Garantia de Escoamento da produção. Depósitos de parafina devem ser evitados e remediados com urgência, pois podem levar a prejuízos multimilionários e até a paradas de produção. Este trabalho visa desenvolver um estudo matemático para analisar a influência da termodifusão na deposição de parafinas em oleodutos para misturas de hidrocarbonetos. O modelo desenvolvido foi utilizado para simular três diferentes condições de deposição de parafinas em misturas binárias para um domínio bidimensional. As duas primeiras condições foram selecionadas para analisar a adequação do modelo ao estudo proposto e a terceira condição foi escolhida para poder validar o modelo com dados experimentais da literatura. Para obter as equações principais a serem resolvidas e eliminar os graus de liberdade do sistema, foram realizados balanços de momento, energia e massa, bem como incluídos outros equacionamentos da Termodinâmica de Processos Irreversíveis para o cálculo dos coeficientes de termodifusão. Foram feitas análises de sensibilidade para a saturação de sólidos variando o coeficiente de termodifusão e a viscosidade. Os gráficos dessas análises e os perfis de temperatura, concentração e saturação são apresentados no presente trabalho. Os resultados sugerem que o sistema tem baixa sensibilidade a variações no coeficiente de termodifusão, o que indica que modelos robustos de cálculo do coeficiente termodifusivo podem não ser necessários para a simulação da deposição de parafinas. Isto decorre do fato de que nos exemplos analisados a difusão molecular tem maior influência do que a difusão térmica. Dadas as limitações do modelo e dos casos analisados, são feitas algumas sugestões ao final do texto para futuros trabalhos.

ABSTRACT

AIRES, Diego Stone de Souza. Analysis of the Thermodiffusive Effect on Wax Deposition in Oil Pipelines. Dissertation (Master of Science) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

The greatest interest and motivation of the present work consists in developing a calculation tool for wax deposition that may be implemented in exploration and production models and analyses of oil reservoirs, particularly, the subsalt reservoirs off the coast of Brazil. The wax deposition prediction is of utmost importance for the pre-exploration (preplanning and installation) and production stages, namely the Flow Assurance production area. Wax deposits must be avoided and mitigated with urgency, because they can cause multimillion dollar losses and even production halts. This work aims to develop a mathematical framework to accurately analyze the influence of thermodiffusion on the wax deposition in oil pipelines for hydrocarbon mixtures. The model herein developed was used to simulate three distinct paraffin deposition conditions in binary mixtures for a bidimentional domain. The first two conditions were selected to analyze the model accuracy and the third one was chosen in order to validate the model against experimental data from the literature. So as to obtain the main equations to be solved and to eliminate the system degrees of freedom, moment, energy and mass balances were developed as well as other equations from Non-equilibrium Thermodynamics for the calculation of the thermodiffusion coefficients. Sensibility analyses were carried on for the solid saturation by varying the thermodiffusion coefficient and the viscosity. The graphs for these analyses and the temperature, concentration and saturation profile charts are displayed in the present work. The results of the present work point out that the systems studied have low sensibility to variations in the thermodiffusion coefficient which indicates that robust models for the calculation of such coefficient may not be necessary for paraffin deposition simulations, especially, in cases wherein a higher influence of molecular diffusion is present. Given the limitations of the model and the analyzed cases, some suggestions for future research are presented at the end of the thesis.

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Composição Química de um petróleo típico. Adaptação (THOMAS, 2001)..5

Tabela 2.2. Teor Parafínico de diferentes tipos de petróleo comerciais. Adaptação (REHAN et al., 2016).....6

Tabela 4.1. Condições em que foram realizadas as simulações do Caso I.....44

Tabela 4.2. Condições em que foram realizadas as simulações do Caso II.....59

Tabela 4.3. Condições em que foram realizadas as simulações do Caso III.....72

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Fotografias de linhas totalmente bloqueadas por depósitos de parafina. Extraído de (LEIROZ; AZEVEDO, 2004).....1

Figura 2.1. Representação do aparato experimental utilizado para a medição da TIAC pelos métodos ASTM-D2500 e ASTM-D3117. Adaptação (FOGLER et al., 2015).....7

Figura 2.2. Visualização dos primeiros cristais de parafina através de microscopia pelo método CPM. (ROENNINGSEN et al., 1991).....8

Figura 2.3. Representação gráfica do comportamento da viscosidade do fluido com a alteração da temperatura. Adaptação (FOGLER et al., 2015).....9

Figura 2.4. Representação gráfica do comportamento da viscosidade do fluido com a alteração da temperatura. Adaptação (FOGLER et al., 2015).....10

Figura 2.5. Representação Gráfica do Processo de Deposição de Parafinas em oleodutos. Adaptação (SAKTHIVEL, 2012).....14

Figura 3.1 Domínio computacional utilizado no trabalho.....23

Figura 4.1. Composição molar da mistura do Caso I e fórmula química dos componentes n-decano (n-C10) e n-dotriacontano (n-C32) 44

Figura 4.2. Domínio computacional utilizado nos Casos I, II e III. A camada gel indica a região de precipitação de parafina.....45

Figura 4.3. Curva de nível da temperatura no domínio em 30 min de simulação para o Caso I original 45

Figura 4.4. Curva de nível da temperatura no domínio em 60 dias de simulação para o Caso I original 46

Figura 4.5. Gráfico comparativo da distribuição radial de temperatura para distância axial de 5m para o Caso I original.....46

Figura 4.6. Curva de nível da saturação de sólidos no domínio em 30 min de simulação para o Caso I original.....47

Figura 4.7. Curva de nível da saturação de sólidos no domínio em 6 dias de simulação para o Caso I original.....48

Figura 4.8. Curva de nível da saturação de sólidos no domínio em 20 dias de simulação para o Caso I original.....48

Figura 4.9. Curva de nível da saturação de sólidos no domínio em 60 dias de simulação para o Caso I original.....49
Figura 4.10. Gráfico do vetor de velocidade no domínio em 60 dias de simulação para o Caso I original.....49
Figura 4.11. Curva de nível da concentração de n-C_{32} em 60 dias de simulação para o Caso I original.....50
Figura 4.12. Curva de nível do coeficiente de termodifusão em 60 dias de simulação para o Caso I original.....51
Figura 4.13. Curva de nível da saturação de sólidos no domínio em 60 dias de simulação para o Caso I modificado com variação positiva de 10% no valor do coeficiente de termodifusão.....52
Figura 4.14. Curva de nível da saturação de sólidos no domínio em 60 dias de simulação para o Caso I modificado com variação positiva de 50% no valor do coeficiente de termodifusão.....52
Figura 4.15. Curva de nível da saturação de sólidos no domínio em 60 dias de simulação para o Caso I modificado com variação negativa de 10% no valor do coeficiente de termodifusão.....53
Figura 4.16. Curva de nível da saturação de sólidos no domínio em 60 dias de simulação para o Caso I modificado com variação negativa de 50% no valor do coeficiente de termodifusão.....53
Figura 4.17. Curva de nível para a diferença de saturação de sólidos no domínio em 60 dias de simulação entre o Caso I original e o modificado com variação positiva de 50% no valor do coeficiente de termodifusão.....54
Figura 4.18. Curva de nível para a diferença de saturação de sólidos no domínio em 60 dias de simulação entre o Caso I original e o modificado com variação negativa de 50% no valor do coeficiente de termodifusão.....54
Figura 4.19. Curva de nível para a diferença de concentração de n-C_{32} no domínio em 60 dias de simulação entre o Caso I original e o modificado com variação positiva de 50% no valor do coeficiente de termodifusão 55
Figura 4.20. Curva de nível para a diferença de concentração de n-C_{32} no domínio em 60 dias de simulação entre o Caso I original e o modificado com variação negativa de 50% no valor do coeficiente de termodifusão 55

Figura 4.21. Curva de nível para a diferença de saturação de sólidos no domínio em 60 dias de simulação entre o Caso I original e o modificado com cálculo da viscosidade pelo modelo de Yaws.....56
Figura 4.22. Curva de nível para a diferença de saturação de sólidos no domínio em 60 dias de simulação entre o Caso I original e o modificado com variação positiva de 50% no valor da viscosidade.....57
Figura 4.23. Curva de nível para a diferença de saturação de sólidos no domínio em 60 dias de simulação entre o Caso I original e o modificado com variação negativa de 50% no valor da viscosidade.....57
Figura 4.24. Gráfico de comparação da razão de espessura de parafina entre o Caso I original e o modificado em que se desconsidera a difusão térmica 58
Figura 4.25. Composição molar da mistura do Caso II e fórmula química dos componentes n-decano (n-C_{10}) e n-dotriacontano (n-C_{32}) 59
Figura 4.26. Curva de nível da temperatura no domínio em 30 min de simulação para o Caso II original.....60
Figura 4.27. Curva de nível da temperatura no domínio em 60 dias de simulação para o Caso II original 60
Figura 4.28. Gráfico comparativo da distribuição radial de temperatura para distância axial de 5m para o Caso II original.....61
Figura 4.29. Curva de nível da saturação de sólidos no domínio em 30 min de simulação para o Caso II original.....62
Figura 4.30. Curva de nível da saturação de sólidos no domínio em 6 dias de simulação para o Caso II original.....62
Figura 4.31. Curva de nível da saturação de sólidos no domínio em 20 dias de simulação para o Caso II original.....63
Figura 4.32. Curva de nível da saturação de sólidos no domínio em 60 dias de simulação para o Caso II original.....63
Figura 4.33. Curva de nível da concentração de n-C_{32} no domínio em 60 dias de simulação para o Caso II original.....64
Figura 4.34. Curva de nível do coeficiente de termodifusão no domínio em 60 dias de simulação para o Caso II original.....65

Figura 4.35. Curva de nível da saturação de sólidos no domínio em 60 dias de simulação para o Caso II modificado com variação positiva de 10% no valor do coeficiente de termodifusão.....65
Figura 4.36. Curva de nível da saturação de sólidos no domínio em 60 dias de simulação para o Caso II modificado com variação positiva de 50% no valor do coeficiente de termodifusão.....66
Figura 4.37. Curva de nível da saturação de sólidos no domínio em 60 dias de simulação para o Caso II modificado com variação negativa de 10% no valor do coeficiente de termodifusão.....66
Figura 4.38. Curva de nível da saturação de sólidos no domínio em 60 dias de simulação para o Caso II modificado com variação negativa de 50% no valor do coeficiente de termodifusão.....67
Figura 4.39. Curva de nível para a diferença de saturação de sólidos no domínio em 60 dias de simulação entre o Caso II original e o modificado com variação positiva de 50% no valor do coeficiente de termodifusão 67
Figura 4.40. Curva de nível para a diferença de saturação de sólidos no domínio em 60 dias de simulação entre o Caso II original e o modificado com variação negativa de 50% no valor do coeficiente de termodifusão 68
Figura 4.41. Curva de nível para a diferença de saturação de sólidos no domínio em 60 dias de simulação entre o Caso II original e o modificado com cálculo da viscosidade pelo modelo de Yaws.....69
Figura 4.42. Curva de nível para a diferença de saturação de sólidos no domínio em 60 dias de simulação entre o Caso II original e o modificado com variação positiva de 50% no valor da viscosidade.....69
Figura 4.43. Curva de nível para a diferença de saturação de sólidos no domínio em 60 dias de simulação entre o Caso II original e o modificado com variação negativa de 50% no valor da viscosidade.....70
Figura 4.44. Gráfico de comparação da razão de espessura de parafina entre o Caso II original e o modificado em que se desconsidera a difusão térmica.....71
Figura 4.45. Composição molar da mistura do Caso III e fórmula química dos componentes n-octano (n-C8) e nonadecilciclohexano (cicloC6C19).....72

Figura 4.46. Curva de nível da temperatura no domínio em 1 min de simulação para o Caso III original.....73
Figura 4.47. Curva de nível da temperatura no domínio em 120 min de simulação para o Caso III original.....73
Figura 4.48. Curva de nível da saturação de sólidos no domínio em 1 min de simulação para o Caso III original.....74
Figura 4.49. Curva de nível da saturação de sólidos no domínio em 10 min de simulação para o Caso III original.....75
Figura 4.50. Curva de nível da saturação de sólidos no domínio em 60 min de simulação para o Caso III original.....75
Figura 4.51. Curva de nível da saturação de sólidos no domínio em 120 min de simulação para o Caso III original.....76
Figura 4.52. Curva de nível da concentração de cicloC_6C_{19} em 120 min de simulação para o Caso III original.....76
Figura 4.53. Curva de nível do coeficiente de termodifusão em 120 min de simulação para o Caso III original.....77
Figura 4.54. Curva de nível da saturação de sólidos no domínio em 120 min de simulação para o Caso III modificado com variação positiva de 10% no valor do coeficiente de termodifusão.....78
Figura 4.55. Curva de nível da saturação de sólidos no domínio em 120 min de simulação para o Caso III modificado com variação positiva de 50% no valor do coeficiente de termodifusão.....78
Figura 4.56. Curva de nível da saturação de sólidos no domínio em 120 min de simulação para o Caso III modificado com variação negativa de 10% no valor do coeficiente de termodifusão.....79
Figura 4.57. Curva de nível da saturação de sólidos no domínio em 120 min de simulação para o Caso III modificado com variação negativa de 50% no valor do coeficiente de termodifusão.....79
Figura 4.58. Curva de nível para a diferença de saturação de sólidos no domínio em 120 min de simulação entre o Caso III original e o modificado com variação positiva de 50% no valor do coeficiente de termodifusão.....80

Figura 4.59. Curva de nível para a diferença de saturação de sólidos no domínio em 120 min de simulação entre o Caso III original e o modificado com variação negativa de 50% no valor do coeficiente de termodifusão.....80
Figura 4.60 Gráfico de comparação da razão de espessura de parafina entre o Caso III original e o modificado em que se desconsidera a difusão térmica.....81
Figura 4.61 Gráfico da razão de espessura de parafina obtida experimentalmente por Córdoba e Schall (CORDOBA; SCHALL, 2001) através do método gravimétrico e do método de transferência de calor.....82

ÍNDICE

Capítulo 1 – Introdução 1

1.1- Motivação 1

1.2 – Objetivo 2

1.3 – Organização do Texto 2

Capítulo 2 – Embasamento Teórico 4

2.1- Deposição de Parafinas em Oleodutos 4

2.1.1- Técnicas para medição dA TIAC 6

2.1.2 – Comparação entre os Métodos de Obtenção de TIAC 11

2.1.3 - Principais Consequências da Deposição 12

2.1.4- Mitigação e Prevenção de Depósitos 12

2.1.5- Análise dos Mecanismos de Deposição 13

2.2 – Modelagem via Termodinâmica de Processos Irreversíveis 16

Capítulo 3 – Modelagem Matemática 22

3.1 – Balanço de Momento 23

3.2 – Balanço de Energia 26

3.3 – Balanço de Massa Global e por Componentes 30

3.3.a – Cálculo dos Coeficientes de Difusão à Diluição Infinita 32

3.3.b – Cálculo dos Coeficientes de Difusão de Stefan-Maxwell 33

3.3.c – Cálculo do Calor Líquido de Transporte 34

3.3.d – Cálculo dos Coeficientes Fickianos de Difusão 37

3.3.e- Cálculo dos Coeficientes Fenomenológicos 38

3.3.f- Cálculo dos Coeficientes de Termodifusão 38

3.3.g- Balanço Final Discretizado 38

3.4 - Equilíbrio Líquido-Sólido 39

3.4.a – Análise de Estabilidade 39

3.4.b – Cálculos de Separação de Fases 39

3.5 – Algoritmo Global 41

Capítulo 4 – Resultados e Discussão 43

4.1 - Caso I: Tubo Curto 44

4.1.1 - Caso Original 45

4.1.2 - Variações no Coeficiente de Termodifusão 51

4.1.3 - Variações na Viscosidade 56

4.1.4 - Sem Termodifusão 58
4.2 - Caso II: Tubo Longo 59
4.2.1 - Caso Original 60
4.2.2 - Variações no Coeficiente de Termodifusão 65
4.2.3 - Variações na Viscosidade 68
4.2.4 - Sem Termodifusão 70
4.3 - Caso III: Cordoba e Schall 71
4.3.1 - Caso Original 72
4.3.2 - Variações no Coeficiente de Termodifusão 78
4.3.3 - Sem Termodifusão 81
4.3.4 – Comparação com os Dados Experimentais 82
Capítulo V – Conclusão e Sugestões 83
Referências BIBLIOGRÁFICAS 85
Apêndice A - Código em Fortran do Makefile 90
Apêndice B – Arquivos do código utilizado 93

NOMENCLATURA

LETRAS LATINAS

Símbolo	Descrição	Unidade
A_D	parâmetro Darcyniano	-
A , F, D, $\bar{S}$, a , b	parâmetros discretizados do modelo de Patankar	-
$\overline{\overline{\boldsymbol{B}^M}}$	matriz quadrada (n_c-1) em base molar	s m^{-2}
c	densidade molar da mistura	mol m^{-3}
c_i	concentração mássica do componente *i*	kg m^{-3}
C	parâmetro de translação de volume do modelo de Peneloux	m^3 mol^{-1}
C_i	parâmetro do modelo de Peneloux do componente i	-
$Cp_{j,i}$	calor específico molar do componente *i* na fase *j*	J K^{-1}mol^{-1}
$\overline{\overline{\boldsymbol{D}^M}}$	matriz quadrada (n_c-1) dos coef. Fickianos difusivos	m^2 s^{-1}
D_{ij}^{∞}	coef. difusivo do componente *i* infinitamente diluído em *j*	m^2 s^{-1}
Đ$_{ij}$	coef. difusivo de Stefan-Maxwell da mistura *i-j*	m^2 s^{-1}
D_i^T	coeficiente de difusão térmica do componente *i*	m^2 s^{-1} K^{-1}
$\boldsymbol{D}^T$	vetor dos coeficientes de difusão térmica	-
$\boldsymbol{e}$	vetor de fluxo multicomponente de energia	J m^{-2} s^{-1}
f_i	fugacidade do componente *i*	Pa
F	constante morfológica Darcyniana	-
$\boldsymbol{g}$	vetor aceleração da gravidade	J kg^{-1} s^{-1}
h_i	entalpia parcial especifica do componente *i*	J kg^{-1}
H_i	entalpia molar do componente *i*	J mol^{-1}
$\overline{H_i}$	entalpia parcial molar do componente *i*	J mol^{-1}
$\boldsymbol{J}$	vetor dos fluxos difusivos molares	mol m^{-2} s^{-1}
J_i	fluxo difusivo molar do componente *i*	mol m^{-2} s^{-1}
$\boldsymbol{J}^m$	vetor dos fluxos difusivos mássicos	g m^{-2} s^{-1}
$\boldsymbol{J}_q$	vetor de fluxo total de calor	J s^{-1}
$\boldsymbol{J}'_q$	vetor de fluxo de calor por pura condução	J s^{-1}
$\boldsymbol{J}_s$	vetor de fluxo difusivo de entropia	J K^{-1} g-1 m^{-2}s^{-1}
K	permeabilidade do meio	m s^{-1}
k	condutividade térmica	W m^{-1} K^{-1}

k_{eff}	condutividade térmica efetiva	W m^{-1} K^{-1}
L_{ij}	coeficiente fenomenológico	mol^2 m^{-1} s^{-1} J^{-1}
M	massa molecular média da mistura	kg mol^{-1}
M_i	massa molecular do componente *i*	kg mol^{-1}
n_c	número de componentes da mistura	-
N	número de mols	-
P, p	pressão do sistema em análise	Pa
$P_{c,i}$	pressão crítica do componente *i*	Pa
$P_{r,i}$	pressão reduzida do componente *i*	Pa
P_{out}	pressão de saída do duto	Pa
$\dot{\boldsymbol{q}}$	fluxo de calor difusivo	J mol^{-1}
Q_i^*	calor de transporte líquido do componente *i*	J mol^{-1}
r	distância radial	m
r_o	raio do cilindro	m
R	constante universal dos gases	J K^{-1} mol^{-1}
R_{in}	raio interno do duto	m
R_{out}	raio externo do duto	m
S	entropia específica	J K^{-1} g^{-1}
S_x	termo fonte Darcyniano na direção *x*	Pa m^{-1}
S^T	coeficiente de Soret	K^{-1}
t	tempo	s
TOL	tolerância do modelo de equilíbrio de fases	mol m^{-3}
T	temperatura absoluta do sistema	K
T_a	temperatura da parede do duto	K
T_{in}	temperatura de entrada do fluido	K
$T_{c,i}$	temperatura crítica do componente *i*	K
$T_{r,i}$	temperatura reduzida do componente *i*	Pa
U	energia interna específica	J kg^{-1}
$\overline{U}_i$	energia interna parcial molar do componente *i*	J mol^{-1}
v_{in}	velocidade de entrada do fluido no duto	m s^{-1}
v_x	velocidade do fluido na direção *x*	m s^{-1}
$\boldsymbol{v}$	vetor velocidade	-
V	volume específico	m^3 kg^{-1}

$\bar{V}$	volume molar da mistura em questão	$m^3\ mol^{-1}$
$\bar{V}_i$	volume parcial molar do componente *i*	$m^3\ mol^{-1}$
$W_{H,i}$	energia do calor de transporte de um mol do componente *i*	$J\ mol^{-1}$
W_L	energia para preenchimento de um vazio	$J\ mol^{-1}$
x_i	fração molar relacionada ao componente *i*	-
$\boldsymbol{x}$	vetor de frações molares	-
X_α	força motriz genérica para um fluxo difusivo da relação linear de Onsager	-
z_{in}	composição do fluido na entrada do duto	-
Z_{RA}	fator de compressibilidade de Rackett	-

LETRAS GREGAS

Símbolo	**Descrição**	**Unidade**
α	coeficiente de expansão térmica	K^{-1}
α^T	fator de difusão térmica	-
Δ_{ij}	parâmetro de interação binária *i-j*	-
δ	termo extra de correção para a lei de Darcy	-
δ_{ij}	Delta de Kronecker	-
$\sum v_i$	soma dos volumes de difusão atômica do componente *i*	m^3
$\bar{\bar{\boldsymbol{\Gamma}}}$	matriz dos fatores termodinâmicos	-
σ	produção de entropia	$J\ K^{-1}\ kg^{-1}\ m^{-3} s^{-1}$
$\bar{\lambda}_i$	calor latente molar de fusão do comp. *i* na mistura	$J\ mol^{-1}$
η	viscosidade	Pa s
μ_i	potencial químico do componente *i*	$J\ mol^{-1}$
ξ_i	parâmetro do modelo de Stiel e Thodos	$Pa^{-1}\ s^{-1}$
ρ	massa específica da mistura	$kg\ m^{-3}$
ω_i	fator acêntrico do componente *i*	-
τ_i	razão da energia de coesão pela energia de escoamento viscoso	-
τ_{ij}	elemento da linha *i* e coluna *j* do tensor tensão cisalhante	-
$\hat{\Phi}_i$	coeficiente de fugacidade parcial molar do componente *i*	-
ψ_i	número de moléculas movendo para um vazio deixado por uma molécula do componente *i*	-

SOBRESCRITOS

Símbolo	**Descrição**
^{o}	parâmetro ou variável à diluição infinita
^{T}	relativo a uma propriedade térmica
^{f}	relativo a uma propriedade no ponto de fusão

SUBSCRITOS

Símbolo	**Descrição**
$_{i,j,k,l}$	parâmetro ou variável relativa ao componente ou fase *i*,*j*,*k*,*l*
$_{w}$	relativo à fase sólida (*wax*) na deposição de parafinas
$_{o}$	relativo à fase líquida (*oil*) na deposição de parafinas

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1.1- MOTIVAÇÃO

O estudo da deposição de parafinas em oleodutos é um tema de extrema relevância para a indústria de Óleo e Gás, em especial, para as atividades offshore. No caso brasileiro, em que a maior parte das operações de Exploração e Produção se encontra em reservas marinhas ultraprofundas, o estudo desse fenômeno é crítico para a Garantia de Escoamento das linhas de produção, uma vez que a temperatura ambiente no leito marinho gira em torno de 4-5º C, uma temperatura abaixo dos valores comuns para a cristalização de parafinas. A temperatura em que o processo de formação de cristais se inicia é conhecida como a Temperatura de Início do Aparecimento dos Cristais de Parafina (TIAC ou em inglês WAT - Wax Appearance Temperature). Essa questão torna-se mais importante para a Exploração dos Reservatórios do Pré-sal Brasileiro, já que, além de se localizarem a elevadas profundidades, a temperatura ambiente de tais reservatórios é abaixo do valor esperado para a profundidade em que os mesmos se localizam - visto que a camada de sal é um bom condutor térmico (ESTRELLA, 2011). A figura 1.1 apresenta alguns exemplos de linhas totalmente bloqueadas por depósitos de parafina.

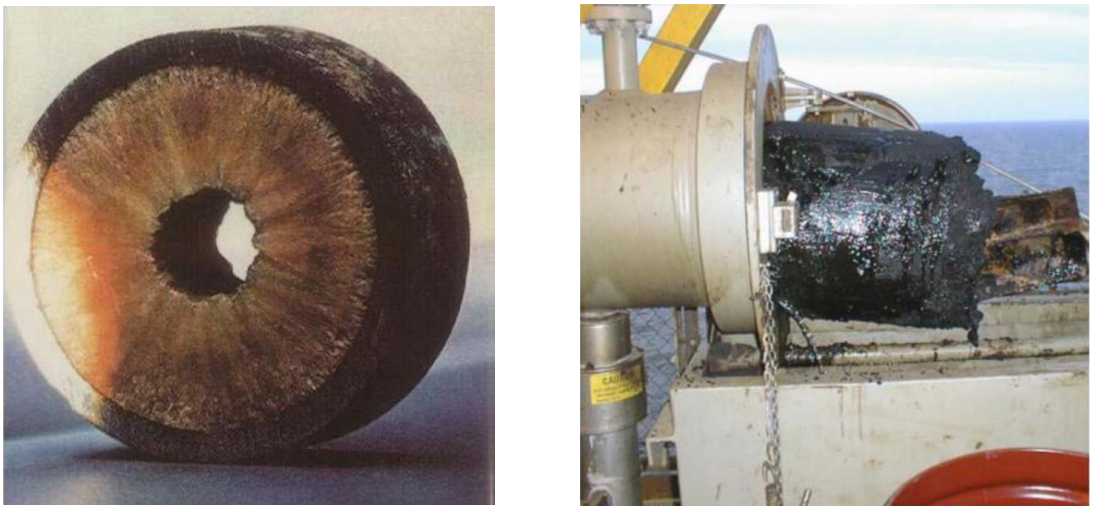


Figura 1.1. Fotografias de linhas totalmente bloqueadas por depósitos de parafina. Extraído de (LEIROZ; AZEVEDO, 2004).

1.2 – OBJETIVO

O principal interesse do presente trabalho é analisar a influência da termodifusão (descrita com maiores detalhes na seção 2.2) no fenômeno da deposição de parafinas em oleodutos, tanto *onshore* quanto *offshore*, além de comparar como o uso dos diferentes modelos existentes para os cálculos de termodifusão influencia a deposição de parafinas.

Foram realizados cálculos do processo de deposição em escoamento, chamados aqui simulações, em um código FORTRAN (HOTEIT; BANKI; FIROOZABADI, 2008) a fim de obter mais informações sobre a influência da Termodifusão na deposição de parafinas em oleodutos sujeitos a condições de operação.

Os objetivos específicos, portanto, se resumem nos seguintes aspectos:

- Determinar a influência dos efeitos termodifusivos em várias condições operacionais típicas;
- Analisar a sensibilidade dos coeficientes de Termodifusão no processo de deposição de parafinas;
- Comparar a influência da termodifusão em comparação à difusão molecular na simulação da deposição de parafinas;
- Analisar variáveis operacionais, que possam ter influência no processo de deposição.

1.3 – ORGANIZAÇÃO DO TEXTO

O presente trabalho está estruturado em cinco capítulos. O Capítulo 2 é dedicado a apresentar o embasamento teórico que consiste em dois principais pontos: os mecanismos básicos que descrevem o processo de Deposição de Parafinas em oleodutos e os princípios da Termodinâmica de Processos Irreversíveis. Esse desenvolvimento é apresentado de forma compreensível e sucinta a fim de criar as bases do equacionamento desenvolvido nos capítulos posteriores. Também neste capítulo é apresentado o modelo teórico para termodifusão (FIROOZABADI; GHORAYEB; SHUKLA, 2000) que foi implementado no presente trabalho.

O Capítulo 3 é dedicado à apresentação da modelagem matemática desenvolvida por Firoozabadi, Hoteit e Banki para descrever o escoamento em tubulações (BANKI; HOTEIT; FIROOZABADI, 2005) e adaptada e compilada pelo autor em Gfortran (*a GNU Fortran Project*). Esta modelagem consiste no uso de múltiplos algoritmos para obter as principais

variáveis de interesse para o problema: a velocidade, a pressão, as composições e a temperatura no volume 2D de controle utilizado.

Os cálculos de propriedades termodinâmicas foram realizados usando a Equação de Estado (EdE) de Peng-Robinson (PÉNELOUX et al., 1982) com translação de volume.

No Capítulo 4, são apresentados os resultados obtidos da modelagem do processo de deposição de parafinas por meio de três grupos de simulação. Analisa-se a sensibilidade do modelo de deposição em relação aos valores dos coeficientes de termodifusão e de viscosidade e para o caso em que a termodifusão é desconsiderada.

O Capítulo 5 resume os principais resultados e comportamentos apresentados no Capítulo IV.

O Capítulo 6 apresenta as conclusões, as contribuições para a literatura e propostas para trabalhos futuros.

Ao final têm-se as referências bibliográficas, o Apêndice A, que contém os códigos desenvolvidos e o Apêndice B, que apresenta visualmente os arquivos do modelo.

CAPÍTULO 2 – EMBASAMENTO TEÓRICO

2.1- DEPOSIÇÃO DE PARAFINAS EM OLEODUTOS

O fenômeno da deposição de parafinas em oleodutos vem sendo estudado há algumas décadas com profundidade pela academia e pela indústria de Óleo e Gás. Esse estudo está intimamente ligado à Garantia de Escoamento, uma disciplina da indústria do petróleo que tomou forma a partir da década de 90. O objetivo dela consiste em assegurar com confiabilidade que os fluidos extraídos dos reservatórios possam ser transportados continuamente desde o seu local de extração até o destino final (KANG; LEE; LIM, 2014). Essa disciplina surgiu simultaneamente a uma maior adoção da exploração *offshore*, como resposta aos desafios encontrados em águas profundas e ultraprofundas, cujas condições de elevada pressão e reduzida temperatura propiciam a ocorrência de fenômenos indesejados de deposição de sólidos, como hidratos, asfaltenos e parafinas.

A deposição de parafinas, no entanto, é um dos fenômenos de difícil previsão e que pode ocorrer em qualquer ponto do oleoduto — ou dos equipamentos de produção — no qual o fluido seja resfriado a temperaturas inferiores à Temperatura de Início do Aparecimento dos Cristais de Parafina (TIAC ou em inglês WAT). A deposição, e a decorrente aglomeração, podem ocorrer, portanto, em qualquer local do sistema de produção. Assim, prever a quantidade e a composição da parafina depositada é importante, pois altera a estratégia de mitigação a ser utilizada (HUNT, 1996).

Inicialmente é necessário analisar as substâncias de interesse responsáveis pela deposição — as parafinas — e suas propriedades de modo a compreender melhor como as mesmas podem influenciar no processo de deposição.

No campo da Engenharia do Petróleo, um dos principais grupos de componentes dos óleos são os hidrocarbonetos saturados (ou parafinas), divididos em alcanos normais (n-parafinas), isoalcanos (isoparafinas) e ciclanos (naftenos ou cicloparafinas). Esses hidrocarbonetos saturados chegam a representar mais de 50% da composição química de um petróleo típico, como apresenta a tabela a seguir:

Tabela 2.1. Composição Química de um petróleo típico. Adaptação (THOMAS, 2001).

Componente	Fração mássica
Parafinas normais	14%
Parafinas ramificadas	16%
Parafinas cíclicas (naftênicas)	30%
Aromáticos	30%
Resinas e asfaltenos	10%

Além disso, as cadeias carbônicas de tais compostos podem chegar a apresentar 45 átomos de carbono, o que demonstra o quão distintas podem ser as propriedades das próprias parafinas presentes no petróleo (THOMAS, 2001).

Propriedades Importantes das Parafinas para o Estudo da Deposição:

- Ponto de Fluidez

O ponto de fluidez foi utilizado durante muitos anos na indústria do petróleo como parâmetro principal para prever problemas na Garantia de Escoamento (*Flow Assurance*) do petróleo. Ele determina a temperatura abaixo da qual o petróleo não escoa sob a ação gravitacional. A partir deste ponto também ocorrem mudanças significativas nas propriedades reológicas do fluido, e o mesmo passa a se comportar como uma substância semissólida (BRÜNING, 1990).

- Teor de Parafinas

Nos óleos, em geral, o elevado teor de parafinas aumenta o ponto de fluidez (ROSVOLD; GUDMUNDSSON, 2008). Em geral, o teor parafínico pode ser obtido experimentalmente pela quantidade de precipitado em acetona em excesso a aproximadamente -25ºC. Os petróleos brasileiros, em especial os da Bacia de Campos e de Santos, apresentam em geral teor parafínico de 10 a 20%. Óleos nordestinos podem alcançar valores de até 25% (MARTOS et al., 2010; ROCHA; GONZÁLEZ, 1998).

Tabela 2.2. Teor Parafínico de diferentes tipos de petróleo comerciais. Adaptação (REHAN et al., 2016).

Óleo Cru	Teor Parafínico (% p/p)	Referência
Eastern Egyptian	3,3-4,5	Abu El-Ella e Nassef (2014)
Venezuelan	4,1	Lu e Redelius (2006)
Russian	9,4-12,2	Lu e Redelius (2006)
Sudan	21,2	Chen et al. (2004)
Daqing	26,3	Chen et al. (2004)
Shengli	9,6	Chen et al. (2004)
Qiuling	10,9	Chen et al. (2004)
Malu Isan	5,8	Musser e Kilpatrick (1998)
South China Sea	32,5	Musser e Kilpatrick (1998)
Arab Heavy	12,7	Musser e Kilpatrick (1998)
Arab Berri	1,7	Musser e Kilpatrick (1998)
Alaska North Slope	1,5	Musser e Kilpatrick (1998)
Maya	3,9	Musser e Kilpatrick (1998)
San Joaquin Valley	0,7	Musser e Kilpatrick (1998)
Alba	1,5	Musser e Kilpatrick (1998)
Gulf of Mexico	7,8	Musser e Kilpatrick (1998)

- Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais (TIAC - ou em inglês *WAT*)

Dentre as três propriedades destacadas, a TIAC, mais conhecida pela sua sigla em inglês *WAT*, é a de mais difícil medição, visto que representa a temperatura a partir da qual a cristalização dos componentes parafínicos do óleo pode se iniciar. Esta propriedade possui grande importância para a indústria do petróleo, pois é essencial ao projeto básico de instalações *offshore* de perfuração, uma vez que indica a temperatura a partir da qual pode ocorrer o processo de deposição de parafinas. Desta forma, esse parâmetro indica tanto se há a possibilidade de ocorrer a deposição nos oleodutos quanto onde a mesma tem maiores chances de ocorrer (FOGLER et al., 2015).

2.1.1- TÉCNICAS PARA MEDIÇÃO DA TIAC

Experimentalmente, para se obter o valor da TIAC para um determinado óleo, existem diversas técnicas com distintas abordagens, brevemente descritas nesse capítulo.

2.1.1.A - ANÁLISE VISUAL

Os cristais de parafinas, como qualquer suspensão, levam à ocorrência do Efeito Tyndall, dispersão da luz pelas partículas coloidais. A suspensão óleo-parafina aparecerá então de forma opaca para o observador.

Desta forma, a TIAC também é conhecida como ponto de nuvem (*cloud point*) pela turvação da mistura. Os métodos utilizados são conhecidos pelas siglas ASTM-D2500 e ASTM-D3117, desenvolvidos pela ASTM International (2011). O aparato experimental utilizado para a medição da TIAC por esses métodos é apresentado na Figura 2.2.

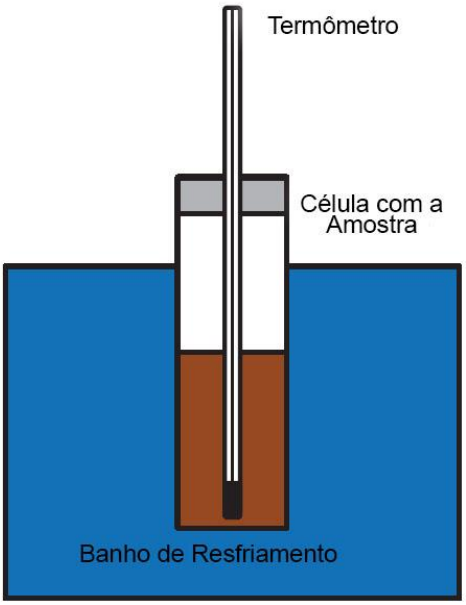


Figura 2.1. Representação do aparato experimental utilizado para a medição da TIAC pelos métodos ASTM-D2500 e ASTM-D3117. Adaptação (FOGLER et al., 2015).

A diferença entre os dois métodos consiste na aplicabilidade de cada um, sendo o método ASTM-D3117 indicado para amostras mais escuras, uma vez que neste método é utilizada uma célula com a amostra de menor raio interno, permitindo uma melhor observação do ponto de nuvem em óleos mais escuros.

Mesmo sendo dois métodos fáceis e rápidos para a medição da TIAC, sua aplicabilidade é muito limitada dado a coloração escura das amostras de óleo cru — até mesmo o método ASTM-D3117 não é aplicável em muitos casos. Outra limitação da abordagem por inspeção visual é a subjetividade implícita: o ponto de nuvem é determinado pela interpretação do analisador e, portanto, pode variar de acordo com o analisador.

2.1.1.B - TÉCNICAS DE CPM (MEDIÇÃO DE PONTO DE NUVEM)

As técnicas de CPM são uma evolução das abordagens por inspeção visual, pois, apesar do procedimento ser bastante similar, elas utilizam microscopia para permitir a detecção de cristais de menor tamanho (até 0,5 a 1 µm) e luz polarizada passando por polarizadores cruzados para intensificar o contraste entre o líquido e a parafina sólida. A Figura 3.2 apresenta a visualização dos cristais em um miscroscópio pelo método CPM.

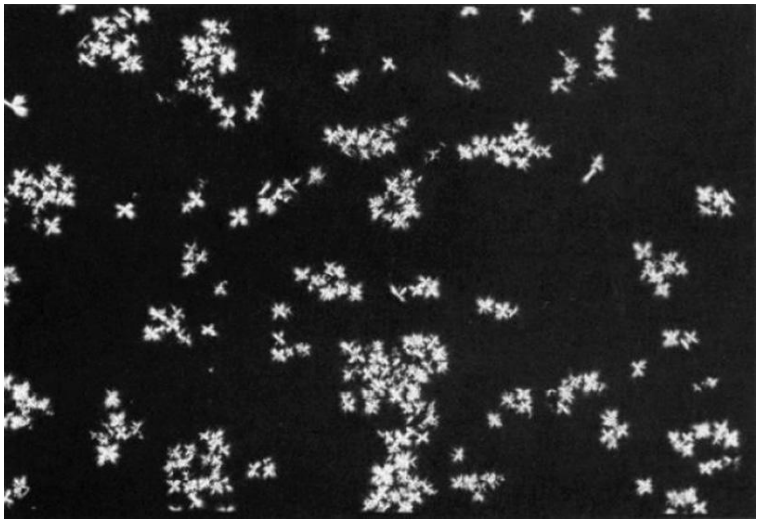


Figura 2.2. Visualização dos primeiros cristais de parafina através de microscopia pelo método CPM. (ROENNINGSEN et al., 1991).

Essas técnicas determinam valores de TIAC geralmente mais elevados do que as outras técnicas, especificamente, a viscometria e as técnicas térmicas DSC. Essa diferença advém do fato de que as técnicas de CPM são capazes de detectar cristais parafínicos de 1 µm de tamanho, algo que as outras técnicas não são capazes de observar, visto que os efeitos térmicos e as mudanças na viscosidade do seio do líquido são indetectáveis para cristais maiores.

Assim como no caso da análise visual, a subjetividade do analisador em determinar o primeiro momento de turbidez no sistema ou os primeiros cristais é uma fonte de erro significativa no método. A literatura reporta que o desvio padrão para resultados obtidos por

um mesmo analisador é de aproximadamente 1°C e por analisadores diferentes é de 1,5°C a 2°C. Por sua simplicidade e relativa acurácia, esse método se tornou a técnica mais utilizada na determinação da temperatura inicial de aparecimento de cristais em óleos crus.

2.1.1.C - ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHA COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)

A técnica por FT-IR se utiliza da diferença de valores de absorbância entre a parafina sólida e o óleo líquido. Essa técnica foi desenvolvida de modo a eliminar a subjetividade da análise nos dois métodos citados anteriormente.

A intensidade de absorbância do sistema contendo alcanos sólidos (em suspensão) é, em geral, 50% maior do que a intensidade para alcanos dissolvidos em solução. Há o desdobramento da banda de absorção típica de cadeias longas de hidrocarbonetos (com número de onda de aproximadamente 720 cm^{-1}) em duas bandas distintas de números de onda 730 e 722 cm^{-1}.

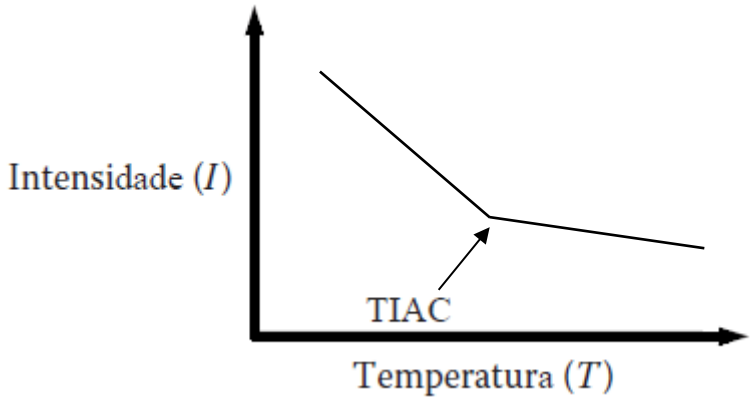


Figura 2.3. Representação gráfica do comportamento da intensidade com a alteração da temperatura. Nota-se o aumento drástico na intensidade a partir do ponto de formação de cristais na TIAC. Adaptação (FOGLER et al., 2015).

O ponto de intersecção na Figura 2.3 identifica a temperatura de cristalização, isto é, a TIAC.

Essa metodologia fornece resultados de TIAC bastante similares aos métodos CPM, porém com uma redução significativa dos erros relacionados à subjetividade do analisador. Entretanto, encontra-se certa dificuldade em determinar o ponto de intersecção no gráfico gerado a partir dos dados experimentais coletados. Essa dificuldade é mais aparente quando o

óleo cru em análise apresenta uma distribuição composicional de alcanos lineares muito variada ou um teor parafínico muito baixo.

2.1.1.D - VISCOMETRIA

As técnicas viscométricas se baseiam na mudança do comportamento viscoso do óleo com o resfriamento. Acima da TIAC, o óleo cru se comporta como um fluido Newtoniano e, com o resfriamento, a cristalização ocorre, as partículas suspensas de parafina modificam as propriedades reológicas do fluido. Em temperaturas abaixo da TIAC o óleo usualmente ainda se comporta como um fluido newtoniano, porém, a sua viscosidade, a temperaturas abaixo da TIAC, aumenta a uma taxa superior quando comparada com a viscosidade do óleo a temperaturas acima da TIAC.

Desta forma, a TIAC é determinada através do gráfico Viscosidade versus Temperatura, em que o seu valor é obtido pela inflexão da curva, conforme a Figura 2.4:

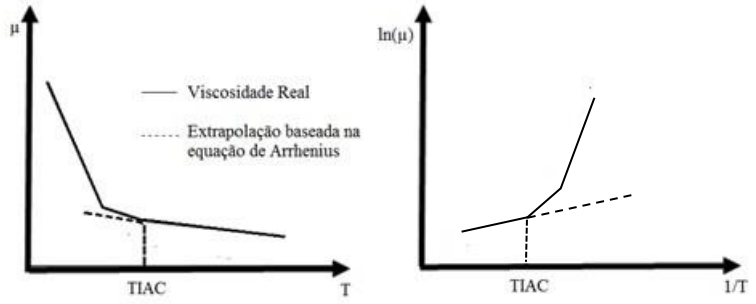


Figura 2.4. Representação gráfica do comportamento da viscosidade do fluido com a alteração da temperatura. Adaptação (FOGLER et al., 2015).

Esse método apresenta uma sensibilidade muito baixa quando comparado com os métodos anteriores, uma vez que uma maior quantidade de material cristalizado é requerida para poder causar algum desvio detectável na viscosidade — algo em torno de 0,3 a 0,4% p/p. Para fins de comparação, o método CPM, por exemplo, requer apenas cerca de 0,1% p/p para detectar a cristalização.

2.1.1.E - TÉCNICAS CALORIMÉTRICAS - DSC

As técnicas de calorimetria como a DSC (*Differential Scanning Calorimetry* ou Calorimetria Exploratória Diferencial) se utilizam de um calorímetro diferencial que realiza uma medida exata do calor de transição entre uma amostra de óleo e uma amostra de referência,

capturando o calor de cristalização — um processo exotérmico por natureza — e, portanto, detectando o início da precipitação de parafinas.

Além do calor de cristalização, parte do calor liberado vem do próprio resfriamento do óleo, e desta forma, é preciso isolar essa contribuição de modo que a mesma não altere o valor obtido para a TIAC. É necessário portanto definir no termograma DSC obtido uma linha de base, conectando o ponto inicial e o ponto final da curva exoterma DSC (HANSEN et al., 1991).

A partir do ponto de inflexão da exoterma, é possível traçar uma tangente que cruza a linha de base na temperatura em que a cristalização inicia, ou seja, obtém-se a TIAC. O termograma DSC, todavia, pode ter formatos irregulares, dada a complexidade da composição parafínica em óleos crus. Isso torna a determinação da TIAC um procedimento mais impreciso (desvio padrão de cerca de 2°C).

De forma similar à viscometria, a técnica DSC requer uma maior quantidade de parafinas cristalizada (cerca de 0,3 a 0,4% p/p) de modo que os efeitos térmicos sejam detectáveis. Quando comparado com as técnicas CPM, o método via DSC obtém valores de TIAC cerca de 8°C mais baixos.

Uma vantagem do método DSC sobre os demais consiste na capacidade que o mesmo apresenta em poder identificar diferentes regiões de temperatura em que haja precipitação de parafinas, isto é, o método DSC é capaz de observar a cristalização de diferentes parafinas que ocorram em diferentes intervalos de temperatura. Graficamente, é possível distinguir ambas cristalizações pelos diferentes picos exotérmicos.

2.1.2 – COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE TIAC

Nas últimas décadas, múltiplos estudos foram realizados para comparar os quatro principais métodos: CPM, Viscometria, DSC e FT-IR. Fogler e colaboradores apresentaram as comparações dos valores de TIAC (*WAT*) em vários experimentos obtidos via os diferentes métodos (FOGLER et al., 2015).

Foi concluído que os valores de TIAC obtidos pelo método CPM são maiores que aqueles obtidos tanto por DSC quanto por Viscometria, o que indica o caráter mais conservador do método CPM. Já os métodos CPM e FT-IR são estatisticamente muito similares e ambos se aproximam do valor real da TIAC termodinâmica. Esse fato não torna os métodos DSC e viscométrico irrelevantes, pois os mesmos informam a temperatura abaixo da qual ocorre precipitação severa de parafinas, que pode, operacionalmente, ser útil.

2.1.3 - PRINCIPAIS CONSEQUÊNCIAS DA DEPOSIÇÃO

A parafina depositada em oleodutos pode levar a graves consequências na eficiência operacional do sistema de escoamento. Segundo Bern e colaboradores (BERN et al., 1980), os depósitos de parafina, ao longo do tempo, levam a uma maior rugosidade superficial e uma redução do diâmetro efetivo da tubulação, o que acarreta em aumento da perda de carga. Tal fato leva a reduções na produtividade, gerando enormes perdas financeiras. Em casos extremos, porém reais, o depósito pode levar ao bloqueio total do duto, parando a produção por vários dias. Estimativas da Elf Aquitaine indicam que as paradas de 40 dias chegam a prejuízos na produção de 25 milhões de dólares, além do custo de remoção do bloqueio que gira em torno de 5 milhões de dólares. Um exemplo de ocorrência de depósitos aconteceu no poço da empresa britânica Lasmo Oil Company no Mar do Norte, cuja exploração foi abandonada devido a problemas recorrentes de deposições parafínicas, acarretando perdas de mais de 100 milhões de dólares (FOGLER et al., 2015).

2.1.4- MITIGAÇÃO E PREVENÇÃO DE DEPÓSITOS

Os depósitos podem ocorrer tanto nas linhas de escoamento de produção do petróleo quanto nos *risers* que ligam o poço à plataforma. Em geral existem quatro principais categorias de métodos utilizados na Indústria da Exploração de Petróleo para remover ou prevenir a existência de depósitos. Os métodos são: *Pigging*, Isolamento Térmico, Injeção de Químicos e Aquecimento Ativo.

2.1.4.A - ISOLAMENTO TÉRMICO

Para linhas de curtas distâncias (até 30 km), o uso de isolamento é capaz de limitar a perda térmica para o ambiente externo, evitando o uso de outros métodos mais custosos. Os dois principais tipos de isolamento consistem no uso de um revestimento isolante externo ou do uso de sistemas de *pipe-in-pipe*. Para longas distâncias, os métodos mais recomendados são a injeção química (aditivos) e o uso regular de *pigging*.

2.1.4.B – *PIGGING*

Pigs são dispositivos inseridos nas linhas de escoamento com o intuito de raspar os depósitos parafínicos ao longo da tubulação. Essa raspagem torna a superfície do depósito

remanescente menos rugosa e remove boa parte da parafina para o óleo em escoamento. Existem múltiplos tipos de *pig* e a sua seleção depende dos parâmetros operacionais e das propriedades da parafina. As simulações de deposição são essenciais para o *pigging*, pois alertam aos controladores qual a frequência ideal de *pigging* para o sistema de escoamento em questão, otimizando o uso de tais dispositivos (cada sessão de *pigging* pode custar 100 mil dólares).

2.1.4.C - INJEÇÃO DE QUÍMICOS

Os aditivos químicos incluem o uso de inibidores, dispersantes e dissolventes. A simulação também se torna importante para a injeção de inibidores, uma vez que é vital saber a concentração ideal para seu uso e o local exato onde deve ser injetado.

2.1.4.D - AQUECIMENTO ATIVO

O aquecimento externo da tubulação move o sistema para fora da zona de deposição de parafinas, podendo também ser usado intermitentemente para derreter depósitos de parafinas. O *flushing* quente é um tipo de aquecimento ativo em que um fluido aquecido é injetado no duto para remover depósitos parafínicos. Porém, são necessárias altas temperaturas de injeção do fluido.

2.1.5- ANÁLISE DOS MECANISMOS DE DEPOSIÇÃO

É importante analisar quais mecanismos físicos e químicos influenciam o processo de deposição de parafinas de modo a criar um modelo matemático para auxiliar as decisões operacionais.

Experimentos realizados por Bern e colaboradores (BERN; WITHERS; CAIRNS, 1980) em óleo cru estabilizado indicam que a difusão molecular foi o mecanismo predominantemente responsável pela deposição. Por outro lado, outros experimentos desenvolvidos por Burger e colaboradores (BURGER; PERKINS; STRIEGLER, 1981) identificaram quatro mecanismos para a deposição de parafinas: Difusão Molecular, Dispersão Cisalhante, Difusão Browniana e Decantação Gravitacional.

Como os experimentos em escala laboratorial são, em geral, em condições de escoamento laminar, o mecanismo dominante é a difusão molecular. Se forem considerados os

modos de operação turbulenta de um oleoduto, os outros mecanismos podem se tornar dominantes.

Além dos quatro principais mecanismos citados pela literatura, o presente trabalho irá analisar um quinto mecanismo: a termodifusão. Em geral, esse fenômeno é desconsiderado em outros modelos de deposição.

2.1.5.A - DIFUSÃO MOLECULAR

O processo de difusão molecular é desencadeado pela deposição de parafinas via cristalização. A força motriz para esse processo é o gradiente de concentração dos componentes entre as regiões do seio do óleo e de parede, visto que a cristalização reduz a concentração dos componentes que estejam abaixo de sua TIAC na fase líquida próxima às paredes. Dessa forma, as parafinas dissolvidas no óleo se difundem na direção radial, chegando à parede, onde elas são em seguida precipitadas, conforme a Figura 2.5.

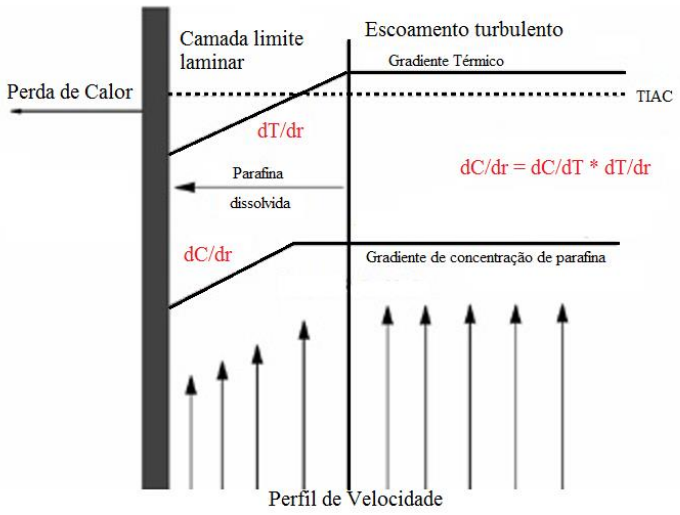


Figura 2.5. Representação Gráfica do Processo de Deposição de Parafinas em oleodutos. Adaptação (SAKTHIVEL, 2012).

2.1.5.B - DISPERSÃO CISALHANTE

O mecanismo de dispersão cisalhante atua especificamente no arraste das partículas de parafina cristalizada já formadas. As partículas suspensas no óleo se movem com a mesma velocidade média e direção que o fluido, além de se moverem lateralmente, efeito causado pelo cisalhamento do fluido na região próxima à parede do duto. Assim, a parafina cristalizada é transportada do seio do fluido para a região de parede, onde, devido à menor velocidade, os cristais tenderão a se depositar e se agregar às partículas já depositadas. Burger e colaboradores (BURGER; PERKINS; STRIEGLER, 1981) obtiveram resultados experimentais que convergem para a conclusão de que o mecanismo de dispersão cisalhante é dominante a baixas temperaturas e baixos fluxos térmicos. Todavia, múltiplos experimentos indicaram ausência de deposição em condições de fluxo térmico nulo (isto é, na ausência de um gradiente térmico) (BROWN; NIESEN; ERICKSON, 1993; ROSVOLD; GUDMUNDSSON, 2008).

2.1.5.C - DIFUSÃO BROWNIANA

Quando pequenas partículas de parafina cristalizada estão suspensas, elas sofrem colisões constantes com as moléculas do óleo devido às flutuações térmicas. Essa série de colisões leva a movimentos Brownianos aleatórios das partículas, o que, na presença de um gradiente composicional das mesmas, carreará a uma movimentação similar ao processo de difusão. A contribuição, no entanto, é muito pequena em comparação aos outros mecanismos analisados.

2.1.5.D - SEDIMENTAÇÃO GRAVITACIONAL

As partículas precipitadas de parafina são mais densas que a fase óleo e, portanto, tendem a se depositar na parte inferior dos dutos. Todavia, os resultados experimentais analisados por Bern e colaboradores (BERN; WITHERS; CAIRNS, 1980) indicam que a Sedimentação Gravitacional não teve efeito significativo na deposição de parafinas, algo que pode ser explicado pelo efeito adverso que a dispersão cisalhante tem na deposição: os sólidos sedimentados no fundo seriam novamente dispersados pelo cisalhamento do fluido, eliminando praticamente os efeitos gravitacionais.

2.1.5.E – TERMODIFUSÃO

Segundo Fogler e colaboradores (FOGLER et al., 2015) há poucos trabalhos na literatura que envolvem a termodifusão na deposição de parafinas. O modelo apresentado é baseado em conceitos da Termodinâmica de Processos Irreversíveis. Por se tratar do principal interesse do estudo presente, uma seção inteira — Seção 2.2 — é dedicada para a apresentação do fenômeno da termodifusão.

2.2 – MODELAGEM VIA TERMODINÂMICA DE PROCESSOS IRREVERSÍVEIS

O fenômeno da termodifusão consiste na geração de um gradiente composicional e de um gradiente de temperatura imposto ao sistema. Tal fenômeno foi inicialmente reportado por Carl Ludwig (LUDWIG, 1856) e estudado com maiores detalhes por Charles Soret (SORET, 1879). Esse fenômeno é denominado Efeito Ludwig-Soret ou Efeito Soret. A definição formal do fenômeno é descrita por Srinivasan e Saghir (RAHMAN; SAGHIR, 2014):

"Termodifusão ou Efeito Soret é a separação de componentes de uma mistura em direção às regiões quentes ou frias de um domínio, motivada por uma distribuição não uniforme de temperatura. "

Apesar de ser um fenômeno descoberto há mais de cem anos, muitos dos trabalhos envolvendo a termodifusão se restringem ao campo experimental. Na década de 50 apareceram os primeiros trabalhos teóricos como os de Dougherty e Drickamer (DOUGHERTY; DRICKAMER, 1955). Esses modelos desenvolvidos têm embasamento na Termodinâmica de Processos Irreversíveis (Termodinâmica de Não Equilíbrio).

O primeiro aparato experimental desenvolvido foi a Coluna de Clusius-Dickel (ou Termogravitacional) (RAHMAN; SAGHIR, 2014).

Essa coluna foi posteriormente utilizada para trabalhos com misturas líquidas. Em 1956, Danby e colaboradores (DANBY; LAMBERT; MITCHELL, 1956) demonstraram experimentalmente a separação de misturas líquidas binárias de hidrocarbonetos usando a Coluna de Clusius-Dickel. O experimento pioneiro foi realizado em uma coluna de 1 metro de altura para uma mistura binária de n-penteno e neo-penteno, encontrando um aumento significativo de concentração de n-penteno no fundo da coluna. Muitos laboratórios ainda utilizam colunas termogravitacionais, embora com diversas modificações para melhorar a precisão dos dados obtidos (RAHMAN; SAGHIR, 2014).

Com o passar dos anos, novos métodos foram desenvolvidos, com destaque para a Interferometria Digital Óptica e a Deflexão de Feixes de Luz (MIALDUN; SHEVTSOVA, 2008; PUTNAM, 2001).

Para realizar a modelagem termodinâmica de um sistema físico dinâmico é necessário definir equações para as variáveis de estado como funções espaciais e temporais. Além disso, definem-se as equações fenomenológicas/constitutivas necessárias para relacionar os fluxos e as forças-motrizes dos mesmos.

O ponto-chave da teoria da Termodinâmica de Processos Irreversíveis é o balanço de entropia, realizado para um elemento de volume infinitesimal. Os balanços de energia, massa e entropia se utilizam da hipótese de Equilíbrio Local: *"as relações locais e instantâneas entre quantidades termodinâmicas em um sistema fora do equilíbrio são as mesmas para um sistema uniforme em equilíbrio."* (LEBON; JOU; CASAS-VÁZQUEZ, 2008; MAZUR; GROOT, 1984)

Essa hipótese indica, portanto, que em determinado tempo t, o equilíbrio é atingido (de forma dinâmica) em cada ponto material do sistema. Isso não significa que os estados sejam iguais entre pontos materiais. Há transferências de massa, energia etc. entre pontos materiais adjacentes (LEBON; JOU; CASAS-VÁZQUEZ, 2008).

Existe um número adimensional chamado de Número de Deborah (*De*), definido como a razão entre o tempo de equilíbrio em um ponto material τ_m(na ordem de grandeza do intervalo de tempo entre duas colisões sucessivas entre partículas $\sim 10^{-10} - 10^{-12}\ s$) e o tempo de duração do experimento τ_M, que é utilizado para indicar a validade da Hipótese do Equilíbrio Local. Esse número *De* indica, portanto, uma relação entre o tempo de relaxação do sistema e a variação da grandeza de interesse.

A equação do balanço de entropia, como qualquer outro balanço, depende de dois termos principais: o fluxo de entropia por meio do Volume de Controle (VC) e a produção de entropia dentro do VC. Desse modo:

$$\rho \frac{DS}{Dt} = -div\boldsymbol{J_s} + \sigma \tag{2.1}$$

em que ρ é a massa específica, S é a entropia específica, $\boldsymbol{J_s}$ é o vetor de fluxo difusivo de entropia por unidade de área por unidade de tempo e σ é a taxa volumétrica de produção de entropia.

A segunda lei da Termodinâmica diz que processos espontâneos ou processos irreversíveis, $\sigma > 0$.

Outra equação fundamental para o balanço de entropia é a equação fundamental de Gibbs, válida apenas para sistemas em equilíbrio, na forma (MAZUR; GROOT, 1984) :

$$T\frac{DS}{Dt} = \frac{DU}{Dt} + P\frac{DV}{Dt} - \sum_{k=1}^{n_c} \mu_k \frac{Dc_k}{Dt} \tag{2.2}$$

em que U é a energia interna específica, V o volume específico,c_k a concentração mássica do componente *k* e μ_k o potencial químico de *k*.

Pode-se substituir na Equação (2.2) as equações de balanço para U e c_k, conforme desenvolvido por Groot e Mazur (MAZUR; GROOT, 1984). Portanto, para o caso em que a única força externa atuando no sistema é a gravidade e que o fluido em questão é isotrópico e não sofre influência de fenômenos viscosos, nem de um gradiente de pressão, tem-se que:

$$\rho\frac{dS}{dt} = -div\left(\frac{\boldsymbol{J}_q - \sum_k \frac{\mu_k}{M_k} J_k}{T}\right) - \frac{1}{T^2}\boldsymbol{J}_q \nabla T - \frac{1}{T}\sum_{k=1}^{n_c} J_k \left(\frac{T}{M_k}\nabla\frac{\mu_k}{T} - \boldsymbol{g}\right) \tag{2.3}$$

em que $\boldsymbol{J}_q$ é o vetor de fluxo total de calor (fluxo de calor por condução e por difusão de massa) e J_k é o fluxo molar difusivo do k-ésimo componente em relação à velocidade média molar.

Comparando as Equações (2.3) e (2.1), podem ser identificados o vetor de fluxo de entropia $\boldsymbol{J}_s$ e a taxa volumétrica de produção de entropia σ:

$$\boldsymbol{J}_s = \frac{\boldsymbol{J}_q - \sum_k \frac{\mu_k}{M_k} J_k}{T} \tag{2.4}$$

$$\sigma = -\frac{1}{T^2}\boldsymbol{J}_q \nabla T - \frac{1}{T}\sum_{k=1}^{n_c} J_k \left(\frac{T}{M_k}\nabla\frac{\mu_k}{T} - \boldsymbol{g}\right) \tag{2.5}$$

A equação para a taxa volumétrica de produção de entropia pode ser reescrita utilizando a seguinte relação termodinâmica:

$$T\, d\left(\frac{\mu_k}{T}\right) = (d\mu_k)_T - \frac{h_k}{T} dT \tag{2.6}$$

em que h_k é a entalpia parcial específica do componente k.

Substituindo a Equação (2.6) em (2.5) e introduzindo um novo vetor de fluxo $\boldsymbol{J}'_q$ (vetor de fluxo de calor por pura condução) dado por:

$$\boldsymbol{J}'_q = \boldsymbol{J}_q - \sum_{k=1}^{n_c} h_k J_k \,, \tag{2.7}$$

A nova equação para a produção de entropia:

$$\sigma = -\frac{1}{T^2}\boldsymbol{J}'_q \nabla T - \frac{1}{T}\sum_{k=1}^{n_c} J_k \left(\frac{\nabla_{\mathrm{T}}\mu_{\mathrm{k}}}{M_k} - \boldsymbol{g}\right) \tag{2.8}$$

Outra expressão para o vetor de fluxo de calor por pura condução se utiliza do conceito de calor líquido de transporte (Q^*) (FIROOZABADI; GHORAYEB; SHUKLA, 2000):

$$\boldsymbol{J}'_q = \sum_{k=1}^{n_c} \frac{Q_k^*}{M_k} J_k \tag{2.9}$$

em que Q_k^* é o calor líquido de transporte para o k-ésimo componente (GLASSTONE et al., 1941).

A definição formal de Q_k^* na literatura (SRINIVASAN; SAGHIR, 2013) é *o fluxo de calor condutivo do k-ésimo componente por mol, a ser absorvido pelo sistema local para manter a temperatura desse sistema constante*.

Substituindo a Equação (2.9) na expressão da produção de entropia (2.8), tem-se:

$$\sigma = -\sum_{k=1}^{n_c} \left[\frac{Q_k^*}{M_k}\frac{\nabla \mathrm{T}}{\mathrm{T}^2} + \frac{\left(\nabla_{\mathrm{T}}\frac{\mu_{\mathrm{k}}}{M_k} - \boldsymbol{g}\right)}{\mathrm{T}}\right] J_k \tag{2.10}$$

Como para os fluxos dos n_c componentes, apenas $n_c - 1$ são independentes, uma vez que $\sum_k J_k = 0$, a Equação (2.10) pode ser reescrita, eliminando o fluxo dependente J_{n_c}:

$$\sigma = -\sum_{k=1}^{n_c-1} \left[\left(\frac{Q_k^*}{M_k} - \frac{Q_{n_c}^*}{M_{nc}}\right)\frac{\nabla \mathrm{T}}{\mathrm{T}^2} + \frac{\left(\nabla_{\mathrm{T}}\frac{\mu_{\mathrm{k}}}{M_k} - \nabla_{\mathrm{T}}\frac{\mu_{\mathrm{nc}}}{M_{nc}}\right)}{\mathrm{T}}\right] J_k \tag{2.11}$$

A teoria de Onsager (ONSAGER, 1931a, 1931b) define as equações fenomenológicas necessárias para calcular os fluxos difusivos em função da(s) força(s) motriz(es).

Onsager identifica a taxa volumétrica de produção de entropia σ como o somatório dos produtos entre os fluxos irreversíveis J_α e as forças motrizes X_α (RAHMAN; SAGHIR, 2014):

$$\sigma = \sum_{\alpha} J_\alpha X_\alpha \tag{2.12}$$

Próximo da condição de equilíbrio, as leis dinâmicas devem ser lineares. Onsager propôs que:

$$J_\alpha = \sum_{\beta} L_{\alpha\beta} X_\beta \tag{2.13}$$

em que $L_{\alpha\beta}$ é o coeficiente fenomenológico que relaciona a força motriz β com o fluxo difusivo α .

Como a produção de entropia é sempre não-negativa, Onsager demonstrou algebricamente as seguintes restrições de sinal dos coeficientes fenomenológicos:

$$\begin{gathered} L_{\alpha\alpha} \geq 0 \\ L_{\alpha\alpha} L_{\beta\beta} \geq \frac{1}{4}\left(L_{\alpha\beta} + L_{\beta\alpha}\right)^2 \end{gathered} \tag{2.14a}$$

e por simetria que:

$$L_{\alpha\beta} = L_{\beta\alpha} \tag{2.14b}$$

A partir das Equações (2.12) e (2.13) e da comparação com a Equação (2.11), pode-se obter a seguinte equação para o fluxo difusivo:

$$J_i = -\frac{1}{T} \sum_{k=1}^{n_c-1} L_{ik} \left[\left(\frac{Q_k^*}{M_k} - \frac{Q_{n_c}^*}{M_{nc}} \right) \frac{\nabla T}{T} + \left(\nabla_{\mathrm{T}} \frac{\mu_{\mathrm{k}}}{M_k} - \nabla_{\mathrm{T}} \frac{\mu_{\mathrm{n_c}}}{M_{nc}} \right) \right] \tag{2.16}$$

Explicitando em função de frações molares (FIROOZABADI; GHORAYEB; SHUKLA, 2000):

$$J_i = -\frac{1}{T}\sum_{k=1}^{n_c-1} L_{ik}\left[\left(\frac{Q_k^*}{M_k} - \frac{Q_{n_c}^*}{M_{nc}}\right)\frac{\nabla T}{T} + \sum_{\mathrm{j}=1}^{\mathrm{n_c}-1}\left(\frac{x_j}{x_{n_c}M_{n_c}} + \frac{\delta_{jk}}{M_j}\right)\sum_{l=1}^{n_c-1}\frac{\partial \mu_j}{\partial x_l}\nabla x_l\right] \tag{2.17}$$

em que δ_{jk} representa o delta de Kronecker.

Na forma mais comum de representação do fluxo difusivo (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 2006), tem-se que:

$$J_i = -c(\overline{\overline{\boldsymbol{D}^{\boldsymbol{M}}}}\nabla\mathbf{x} + \mathbf{D}^{\mathbf{T}}.\nabla\mathrm{T}) \tag{2.18}$$

Os elementos do vetor $\mathbf{D}^{\mathbf{T}}$ podem ser obtidos por meio da comparação das Equações (2.18) e (2.17), dando origem à seguinte equação:

$$D_i^T = -\frac{1}{T^2}\sum_{k=1}^{n_c-1} L_{ik}\left(\frac{Q_k^*}{M_k} - \frac{Q_{n_c}^*}{M_{nc}}\right) \tag{2.19}$$

CAPÍTULO 3 – MODELAGEM MATEMÁTICA

A modelagem matemática de precipitação de parafinas 2D em tubos utilizada neste trabalho foi desenvolvida por Firoozabadi, Hoteit e Banki em 2004 e 2008 (HOTEIT; BANKI; FIROOZABADI, 2004 e 2008). O algoritmo implementado pelos autores apresenta várias sub-rotinas para os cálculos das diferentes variáveis necessárias para a simulação da deposição de parafinas em dutos.

O fenômeno estudado apresenta a peculiaridade de possuir uma fronteira móvel, isto é, conforme a cristalização ocorre, a região de escoamento de fluido vai sendo gradativamente reduzida pelo depósito de parafinas na parede do duto.

O modelo de Firoozabadi e colaboradores utiliza uma malha de nós fixa no domínio e as condições de interface são tratadas como termos fonte nas equações de balanço. Especificamente, o processo de deposição é tratado no presente trabalho como a formação de um meio poroso (depósito), em que um termo Darcyniano será adicionado na equação de momento para descrever a redução do fluxo na região de deposição. A equação da energia é tratada em termos de entalpia, usando a equação de Peng-Robinson para calcular propriedades termodinâmicas.

O modelo adotado usa os efeitos do gradiente térmico e do gradiente composicional, descrevendo os fenômenos da difusão molecular e da termodifusão de forma separada.

Foram assumidas as seguintes hipóteses:

1) Dispersão Cisalhante e Difusão Browniana são negligenciadas.

2) Efeitos gravitacionais são negligenciados.

3) Efeitos difusivos tanto molecular quanto térmico são negligenciados na direção axial.

4) Efeitos difusivos só são considerados para a fase líquida, tanto na região do seio do líquido quanto na região de deposição.

5) Capacidade térmica do sólido e condutividade térmica do fluido são consideradas constantes.

6) Escoamento Laminar.

7) Precipitação multissólido de parafinas. Cada componente precipita como um solido puro.

8) Domínio bidimensional com condições de contorno e condições iniciais apresentadas na Figura 3.1.

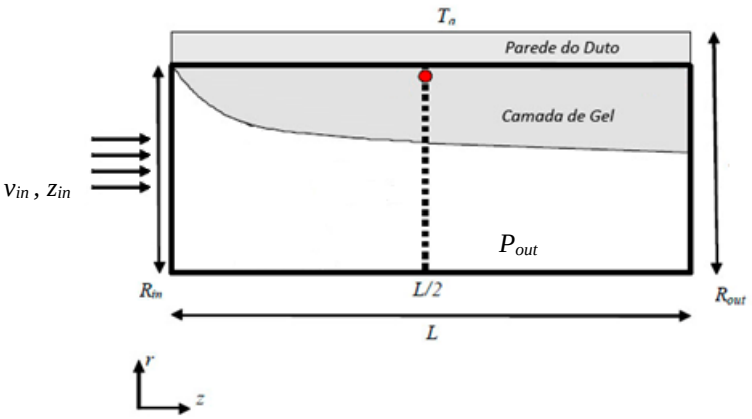


Figura 3.1. Domínio computacional utilizado no trabalho.

3.1 – BALANÇO DE MOMENTO

O equacionamento para o escoamento em coordenadas cilíndricas 2D é apresentado a seguir (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 2006):

$$\left[\frac{\partial(\rho v_z)}{\partial t}+\frac{1}{r}\frac{\partial(r\rho v_r v_z)}{\partial r}+\frac{\partial(\rho v_z v_z)}{\partial z}\right]=-\frac{\partial p}{\partial z}+\left[\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(r\tau_{rz})+\frac{\partial \tau_{zz}}{\partial z}\right] \tag{3.1}$$

$$\left[\frac{\partial(\rho v_r)}{\partial t}+\frac{1}{r}\frac{\partial(r\rho v_r v_r)}{\partial r}+\frac{\partial(\rho v_z v_r)}{\partial z}\right]=-\frac{\partial p}{\partial r}+\left[\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(r\tau_{rr})-\frac{\tau_{\theta\theta}}{r}+\frac{\partial \tau_{zr}}{\partial z}\right] \tag{3.2}$$

em que:

$$\tau_{zz}=2\mu\left[\frac{\partial v_z}{\partial z}-\frac{1}{3}\nabla.\mathbf{v}\right] \tag{3.3}$$

$$\tau_{\theta\theta}=2\mu\left[\frac{v_r}{r}-\frac{1}{3}\nabla.\mathbf{v}\right] \tag{3.4}$$

$$\tau_{rr}=2\mu\left[\frac{\partial v_r}{\partial r}-\frac{1}{3}\nabla.\mathbf{v}\right] \tag{3.5}$$

$$\tau_{zr}=\tau_{rz}=\mu\left[\frac{\partial v_z}{\partial r}+\frac{\partial v_r}{\partial z}\right] \tag{3.6}$$

e a divergência do vetor velocidade **v**, é dada por:

$$\nabla.\mathbf{v}=\frac{\partial \mathrm{v_z}}{\partial \mathrm{z}}+\frac{1}{\mathrm{r}}\frac{\partial}{\partial \mathrm{r}}\,(\mathrm{rv_r}) \tag{3.7}$$

Essas equações estão sujeitas às seguintes condições de contorno e condições iniciais:

$$v_z(r = r_o, z, t) = 0\ ;\ v_z(r, z = 0, t) = v_o;\ v_z(r, z, t = 0) = v_o \tag{3.8}$$

$$v_r(r = 0, z, t) = 0\ ; v_r(r = r_o, z, t) = 0;\ v_r(r, z, t = 0) = 0 \tag{3.9}$$

$$p(r, z = L, t) = p_o;\ p(r, z, t = 0) = p_o \tag{3.10}$$

$$\left.\frac{\partial v_z}{\partial r}\right|_{r=0,z,t} = 0 \tag{3.11}$$

em que r é a distância radial, r_o o raio do cilindro, v_o a velocidade inicial do fluido, L o comprimento do cilindro e p_o a pressão de saída.

No entanto, como mencionado previamente, o modelo aqui desenvolvido conta com um termo fonte extra advindo da matriz de entalpia-porosidade para o sólido depositado (BANKI; HOTEIT; FIROOZABADI, 2005). Dessa forma, os seguintes termos-fonte Darcynianos são adicionados ao lado direito das equações de momento 3.1 e 3.2 para descrever a desaceleração do fluido na região de deposição:

$$S_z = -A_D v_z \tag{3.12}$$

$$S_r = -A_D v_r \tag{3.13}$$

Na região do seio do líquido, os termos das Equações (3.12) e (3.13) são zerados enquanto na região de sólidos, o parâmetro A_D se torna grande o suficiente para dominar a equação (sobre os termos transientes, convectivos e difusivos) e aproximá-la para a Lei de Darcy. A forma aqui utilizada de se determinar o equacionamento do parâmetro A_D é o uso da equação de Koseny-Carman (MCCABE; SMITH; HARRIOT, 2001):

$$K = \frac{1}{F}\frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2} \tag{3.14}$$

em que K é a permeabilidade , ε a porosidade e F o coeficiente morfológico. A Lei de Darcy pode ser aproximada para:

$$\nabla p = -\frac{\eta}{K}\mathbf{v} \approx -F\eta\frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3}\ \mathbf{v} \tag{3.15}$$

O que sugere a seguinte forma para o parâmetro A_D:

$$A_D = -F\eta\frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3 + \delta} \tag{3.16}$$

Nessa equação podemos notar a adição de um termo δ para evitar quaisquer divisões por zero nos cálculos (O valor utilizado para δ é de 10^{-3}). A constante morfológica é arbitrária, porém a mesma deve assegurar que haja uma redução suficiente e gradual da velocidade na região de sólidos, para garantir a convergência do algoritmo. O valor sugerido por Firoozabadi, Hoteit e Banki (BANKI; HOTEIT; FIROOZABADI, 2005), $F = 10^6$, foi obtido após múltiplos testes numéricos.

A solução numérica foi obtida por volumes finitos com o algoritmo SIMPLER desenvolvido por Patankar (PATANKAR, 1980). Este método calcula os componentes da velocidade em pontos nas faces dos volumes de controle e a pressão nos vértices dos mesmos. A discretização para as equações de momento axial e radial são dadas a seguir:

Face Oeste da Célula:

$$(A_z^w + \bar{S}_z^w)v_z^w = \sum_{nb} a_z^{nb} v_z^{nb} + (p^P - p^W)a_z^w + b_z^w \tag{3.17}$$

Face Norte da Célula:

$$(A_r^n + \bar{S}_r^n)v_r^n = \sum_{nb} a_r^{nb} v_r^{nb} + (p^P - p^N)a_r^n + b_r^n \tag{3.18}$$

em que os sobrescritos *n*, *w* indicam os coeficientes calculados nas faces norte e oeste, respectivamente, de uma célula de simulação e os coeficientes A , $\bar{S}$, a e b são os coeficientes discretizados do modelo de Patankar.

Os termos espaciais, temporais e dependentes do fluido (viscosidade e densidade) são incorporados nos coeficientes *A*, *a* e *b*. Os valores de tais coeficientes são obtidos pelo esquema de Patankar (PATANKAR, 1980). As Equações (3.17) e (3.18) são similares à discretização proposta por Patankar, com uma única diferença, a presença dos termos $\bar{S}_z^w$ e $\bar{S}_r^n$. Esses termos do lado esquerdo das equações representam a discretização do termo fonte Darcyano adicionado ao balanço de momento.

Como há duas equações apenas para três variáveis desconhecidas, (v_z , v_r e p), é acrescentado a esse sistema de equações a equação da continuidade, que é apresentada na seção 3.3:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla.(s_o c_o x_{oi} \mathbf{v}_o) = 0 \qquad i = 1, \dots, n \tag{3.19}$$

em que s_oé a saturação da fase óleo (fração volumétrica), c_o é a densidade molar da fase óleo, x_{oi} é a fração molar do componente i na fase óleo e $\mathbf{v}_o$ é o vetor de velocidade da fase óleo.

E, na forma discretizada:

$$\sum_{nb} \bar{a}_z^{nb} v_z^{nb} + \sum_{nb} \bar{b}_r^{nb} v_r^{nb} = \frac{c^n - c^{n-1}}{\Delta t} \tag{3.20}$$

O método *upwind* de primeira ordem é utilizado para calcular os coeficientes $\bar{a}_z^{nb}$ e $\bar{b}_r^{nb}$ da equação (3.20).

Uma descrição mais detalhada e aprofundada do algoritmo e dos métodos aqui utilizados podem ser encontrados em Patankar (PATANKAR, 1980) e Versteeg e Malalasekera (VERSTEEG; MALALASEKERA, 1995).

3.2 – BALANÇO DE ENERGIA

O balanço de energia geral para uma mistura multicomponente é dado por:

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\sum_{i=1}^{n} c_i \bar{H}_i\right) = -\nabla.\mathbf{e} + \frac{DP}{Dt} + \bar{\bar{\boldsymbol{\tau}}}:\nabla\mathbf{v} \tag{3.21}$$

em que $\bar{H}_i$ é a entalpia parcial molar do componente i , DP/Dt é a contribuição energética da pressão por expansão ou compressão, o termo $\bar{\bar{\boldsymbol{\tau}}}$ é o tensor fluxo viscoso de momento e $\bar{\bar{\boldsymbol{\tau}}}:\nabla\mathbf{v}$ é a contribuição energética da dissipação viscosa. O termo $\mathbf{e}$ identifica o fluxo multicomponente de energia e é definido como:

$$\mathbf{e} \equiv \underbrace{\mathbf{v}\sum_{i=1}^{n} c_i \bar{H}_i}_{\text{Fluxo de Energia Convectivo}} + \dot{\mathbf{q}} \tag{3.22}$$

em que o termo $\dot{\mathbf{q}}$ é dado por:

$$\dot{\mathbf{q}} = -k\nabla T + \sum_{i=1}^{n} \mathrm{J}_i \overline{H}_i + \mathbf{q}^{(x)} \tag{3.23}$$

em que $-k\nabla T$ é o fluxo de energia condutivo, o termo $\sum_{i=1}^{n} \mathrm{J}_i \overline{H}_i$ representa a transferência de energia causada pela difusão de espécies com diferentes entalpias parciais molares e o termo $\mathbf{q}^{(x)}$ representa o efeito Dufour (MAZUR; GROOT, 1984). Os termos $\mathbf{q}^{(x)}$, DP/Dt, $\bar{\bar{\boldsymbol{\tau}}}:\nabla\mathbf{v}$ e $\sum_{i=1}^{n} \mathrm{J}_i \overline{H}_i$ representam efeitos que podem ser negligenciados no estudo em questão por serem de menor magnitude do que os efeitos principais difusivos e convectivos, reduzindo a equação para a seguinte forma:

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\sum_{i=1}^{n} c_i \overline{H}_i\right) + \nabla.\sum_{i=1}^{n} c_i \overline{H}_i \mathbf{v} = \nabla.(k\nabla T) \tag{3.24}$$

Englobando as duas fases em uma equação:

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\sum_{j=o,w} s_j c_j H_j\right) + \nabla.\left(\sum_{j=o,w} s_j c_j H_j \mathbf{v}_j\right) = \nabla.(k_{eff}\nabla T) \tag{3.25}$$

em que os índices $j = o, w$ se referem às fases óleo e parafina, respectivamente; H_j e c_j são a entalpia molar e a fração volumétrica (saturação) da fase j, e k_{eff} é a condutividade térmica efetiva do fluido ou do gel. A equação de energia obtida está sujeita às seguintes condições de contorno e condições iniciais:

$$T\,(r = r_o, z, t) = T_a\,;\; T(r, z = 0, t) = T_{in}\,; T\,(r, z, t = 0) = T_a \tag{3.26}$$

$$\left.\frac{\partial T}{\partial r}\right|_{r=0,z,t} = 0 \quad ; \quad \left.\frac{\partial T}{\partial z}\right|_{r,z=L,t} = 0 \tag{3.27}$$

em que T_a é a temperatura da parede e T_{in} é a temperatura de entrada do fluido.

A correlação de Maxwell (MEHRER, 2007) é utilizada para calcular a condutividade térmica efetiva:

$$k_{eff} = \frac{[2k_o + k_w - 2s_w(k_o - k_w)]}{[2k_o + k_w + s_w(k_o - k_w)]} k_o \tag{3.28}$$

A entalpia molar da fase óleo é calculada pela equação de Peng-Robinson com translação de volume via correção de Péneloux (PÉNELOUX et al., 1982). A equação corrigida é denominada *Volume Translated Peng Robinson* (VTPR):

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{(V+C)(V+2C+b) + (b+C)(V-b)} \tag{3.29}$$

em que C é o parâmetro de translação de volume determinado por:

$$C_i = \frac{0{,}500033RT_{c,i}}{P_{c,i}}\left(0{,}25969 - Z_{RA,i}\right) \tag{3.30}$$

$$C = \sum_{i}^{nc} x_i C_i \tag{3.31}$$

e Z_{RA} é o fator de compressibilidade de Rackett definido por:

$$Z_{RA,i} = 0{,}29056 - 0{,}08775\omega_i \tag{3.32}$$

Não obstante, os cálculos foram realizados para a EdE de Peng-Robinson original, uma vez que as seguintes equações relacionam os valores obtidos pela EdE original com aqueles oriundos da EdE transladada no volume:

$$V_{VTPR} = V_{PR} - C \tag{3.33}$$

$$b_{VTPR} = b_{PR} - C \tag{3.34}$$

$$ln\phi_{i,VTPR} = ln\phi_{i,PR} - \frac{C_i P}{RT} \tag{3.35}$$

Para o cálculo da entalpia na fase sólida, a seguinte expressão é utilizada:

$$H_w(T,p,\mathbf{x}_w) = \sum_{i=1}^{n} x_{w,i}\, H_{w,i}\,(T,p) \tag{3.36}$$

em que H_w denota a entalpia da fase sólida (*wax*) pura.

Assumindo que a pressão não tem influência considerável na entalpia molar da fase sólida e que a capacidade calorífica dos componentes no estado sólido é constante, pode-se escrever que:

$$H_{w,i}\,(T,p) \approx H_{w,i}\left(T,p_i^f\right) \approx H_{w,i}\left(T_i^f,p_i^f\right) + Cp_{w,i}\left(T - T_i^f\right) \tag{3.37}$$

em que o sobrescrito *f* denota as propriedades no ponto de fusão.

Utilizando a definição de calor latente molar de fusão $\bar{\lambda}_i$ e substituindo nas Equações (3.36) e (3.37):

$$H_w(T,P,\mathbf{x}_w) = \sum_{i=1}^{n} x_{w,i}\left[H_{oi}\left(T_i^f, p_i^f\right) - \bar{\lambda}_i + Cp_{w,i}\left(T - T_i^f\right)\right] \tag{3.38}$$

em que H_{oi} é a entalpia do componente i puro na fase líquida, $\bar{\lambda}_i$ e $Cp_{w,i}$ são considerados constantes e $Cp_{w,i}$ pode ser utilizado como o valor médio de Cp entre T e T_i^f.

A solução numérica para o equacionamento do balanço é também realizada através do uso do método de volumes finitos para a discretização espacial da Equação (3.25). O termo convectivo é resolvido pelo método *upwind* de primeira ordem, enquanto que o termo difusivo é discretizado utilizando-se diferenças centrais. Já o termo temporal é calculado por um método semi-implícito. A forma discretizada final se apresenta da seguinte forma:

$$G_P(T) \equiv a_{o,P}H_{o,P} + a_{w,P}H_{w,P} + \sum_{nb} F_{nb}H_{o,nb} + \sum_{nb} D_{nb}T_{nb} = 0 \tag{3.39}$$

em que a , F e D são coeficientes discretizados do método.

Os coeficientes são calculados de forma similar ao calculado na discretização do balanço de momento. A Equação (3.39) é linearizada e resolvida via método de Newton-Raphson:

$$\left(a_{o,P}Cp_{o,P} + a_{w,P}\,Cp_{w,P}\right)\Delta T_P + \sum_{nb}\left(F_{nb}Cp_{nb,P} + D_{nb}\right)\Delta T_{nb,P} = -G_P\left(T^{j-1}\right) \tag{3.40}$$

em que j é o contador de iterações e $Cp_w = \partial H_w/\partial T$ e $Cp_{o,P} = \partial H_o/\partial T$

O algoritmo utilizado nessa etapa segue a seguir:

1) Dados o perfil de velocidade, as densidades e a saturação, calcular os coeficientes $a_{o,P}$, $a_{w,P}$, F_{nb} e D_{nb}.

2) Dadas a pressão, a temperatura e a composição, utilizar a EdE de Peng-Robinson para calcular as entalpias e as derivadas $\partial H_w/\partial T$ e $\partial H_o/\partial T$ para obter Cp_w e Cp_o para cada célula e as células adjacentes.

3) Resolver o sistema linear dado na Equação (3.40) e corrigir a temperatura através da equação de atualização $T^j = T^{j-1} + \Delta T$.

4) Repetir os passos 1 a 3 até atingir a convergência segundo o critério estabelecido ($\|\Delta T\| < Tol$).

3.3 – BALANÇO DE MASSA GLOBAL E POR COMPONENTES

O balanço de massa por componentes é representado pela seguinte equação:

$$\frac{\partial}{\partial t}\sum_{j=o,w}\left(s_j c_{ji}\right) + \nabla.\sum_{j=o,w}\left(s_j c_{ji}\mathbf{v}_{ji}\right) = 0 \qquad i = 1,\dots,n \tag{3.41}$$

em que c_{ji} e $\mathbf{v}_{ji}$ são a densidade molar do componente *i* na fase *j*, e o vetor velocidade para o componente *i* na fase *j*, respectivamente. A relação entre a velocidade do seio, $\mathbf{v}_j$ da fase *j*, o vetor fluxo difusivo molar, $\mathbf{J}_{ji}$, e a velocidade do componente *i* na fase *j*, $\mathbf{v}_{ji}$, é dada por:

$$s_j c_{ji}\mathbf{v}_{ji} = s_j c_{ji}\mathbf{v}_j + s_j\mathbf{J}_{ji} \qquad i = 1,\dots,n \tag{3.42}$$

Substituindo a Equação (3.42) na Equação (3.41):

$$\frac{\partial}{\partial t}\sum_{j=o,w}\left(s_j c_j x_{ji}\right) + \nabla.\sum_{j=o,w}\left(s_j c_j\mathbf{v}_j + s_j\mathbf{J}_{ji}\right) = 0 \qquad i = 1,\dots,n \tag{3.43}$$

em que c_j e x_{ji} são a densidade molar da fase *j* e a fração molar do componente *i* na fase *j*.

A densidade molar da fase j e a densidade molar do componente i na fase j são relacionados por:

$$c_{ji} = x_{ji}c_j \tag{3.44}$$

Sabe-se também que:

$$\sum_{i=1}^{n}\left(\mathbf{J}_{ji}\right) = 0, \qquad j = o,w \tag{3.45}$$

Somando a Equação (3.43) para todos componentes (*i=1, 2..., n*), substituindo a igualdade $\sum_{i=1}^{n}\left(x_{ji}\right) = 1$ e utilizando a Equação (3.45), o balanço global de massa é dado pela expressão:

$$\frac{\partial}{\partial t}\sum_{j=o,w}\left(s_j c_j\right) + \nabla.\sum_{j=o,w}\left(s_j c_j\mathbf{v}_j\right) = 0 \tag{3.46}$$

Reescrevendo a expressão (3.46) através da definição da densidade molar global, e incorporando a igualdade $cz_i = \sum_{j=o,w} s_j c_j x_{ji}$ na equação, obtemos a seguintes expressões para os balanços de massa:

$$\frac{\partial}{\partial t}(cz_i) + \nabla . \sum_{j=o,w} \left(s_j c_j x_{ji} \mathbf{v}_j + s_j \mathbf{J}_{ji}\right) = 0 \qquad i = 1, \dots, n \tag{3.47}$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla . \sum_{j=o,w} \left(s_j c_j x_{ji} \mathbf{v}_j\right) = 0 \qquad i = 1, \dots, n \tag{3.48}$$

As condições de contorno e iniciais utilizadas são:

$$z_i = (z_i)_{in} \qquad em \;\; (z = 0, t), (z, t = 0) \tag{3.49}$$

$$J_{ri} = 0 \qquad em \;\; r = 0, r_o \tag{3.50}$$

$$\frac{\partial z_i}{\partial r} = 0 \qquad em \;\; r = 0 \tag{3.51}$$

O fluxo difusivo molar presente na Equação (3.47) pode ser escrito sob a seguinte forma:

$$\mathbf{J} = -c(\overline{\overline{\mathbf{D}}}^M \nabla \mathbf{x} + \mathbf{D}^T \nabla T + \mathbf{D}^P \nabla \mathrm{P}) \tag{3.52}$$

em que $\mathbf{J}$, $\overline{\overline{\mathbf{D}}}^M$, $\mathbf{D}^T$ e $\mathbf{D}^P$ são o vetor do fluxo difusivo total, a matriz de coeficientes de difusão molecular, o vetor de coeficientes de termodifusão e o vetor de coeficientes de difusão por pressão, respectivamente. Em geral, o termo de difusão de pressão é considerado irrelevante e o equacionamento final é dado por:

$$\mathbf{J} = -c(\overline{\overline{\mathbf{D}}}^M \nabla \mathbf{x} + \mathbf{D}^T \nabla T) \tag{3.53}$$

Seguem as etapas de cálculo desenvolvidas pelos autores em código FORTRAN para obtenção dos coeficientes de difusão molecular e de termodifusão.

a) Cálculo dos Coeficientes de Difusão à Diluição Infinita
b) Cálculo dos Coeficientes de Difusão de Stefan-Maxwell
c) Cálculo do Calor Líquido de Transporte
d) Cálculo dos Coeficientes Fickianos de Difusão
e) Cálculo dos Coeficientes Fenomenológicos
f) Cálculo dos Coeficientes de Termodifusão
g) Balanço Final Discretizado

A seguir, essas etapas de cálculos são discutidas em mais detalhes.

3.3.A – CÁLCULO DOS COEFICIENTES DE DIFUSÃO À DILUIÇÃO INFINITA

O cálculo dos coeficientes de Difusão à Diluição Infinita D_{ij}^{∞} é realizado por meio da correlação de Hayduk e Minhas (HAYDUK; MINHAS, 1982):

$$D_{ij}^{\infty} = 13{,}3 \times 10^{-8}\, T^{1{,}47} \mu_j^{\left(\frac{10{,}2}{V_i^{*-0{,}791}}\right)} V_i^{*-0{,}71} \tag{3.54}$$

em que V_i^* é o volume molar do componente i no ponto de ebulição normal .

Pela Equação (3.53) fica evidente a necessidade de um modelo de viscosidade para calcular a viscosidade dos componentes nas condições de simulação. O modelo escolhido para tal é o de Lohrentz e colaboradores (LOHRENZ; BRAY; CLARK, 1964; PENNSTATE, [s.d.]), muito utilizado na indústria do petróleo para o cálculo da viscosidade em simulações composicionais, nas quais as concentrações dos componentes são conhecidas.

$$\mu = \mu^* + \xi_m^{-1}\,[(0{,}1023 + 0{,}023364\rho_r + 0{,}058533\rho_r^2 - 0{,}040758\rho_r^3 + 0{,}0093724\rho_r^4)^4 - 1{,}0 \times 10^{-4}] \tag{3.55}$$

$$\xi_m = \frac{T_{pc}^{\frac{1}{6}}}{M_{total}^{0{,}5}\left(0{,}987 \times 10^{-5} p_{pc}\right)^{\frac{2}{3}}} \tag{3.56}$$

em que μ é a viscosidade do fluido que se quer calcular, μ^* é a viscosidade do mesmo na pressão atmosférica, ξ_m é o parâmetro de viscosidade para mistura , ρ_r é a densidade reduzida do fluido e as variáveis com o subscrito *pc* indicam propriedades pseudocríticas da mistura.

Para o cálculo da viscosidade de cada componente na pressão atmosférica foi utilizada a correlação de Stiel e Thodos (STIEL; THODOS, 1961), dada por:

$$\mu_i^* \xi_i = 34 \times 10^{-8}\left(T_{r,i}\right)^{0{,}94} \qquad (T_{r,i} \leq 1{,}5) \tag{3.57}$$

$$\mu_i^* \xi_i = 17{,}78 \times 10^{-8}\left(4{,}58 T_{r,i} - 1{,}67\right)^{\frac{5}{8}} \qquad (T_{r,i} > 1{,}5) \tag{3.58}$$

em que ξ_i é o parâmetro de viscosidade para o componente *i* dado por:

$$\xi_i = \frac{T_{c,i}^{\frac{1}{6}}}{M_i^{0,5}\left(0{,}987 \times 10^{-5} p_{c,i}\right)^{\frac{2}{3}}} \tag{3.59}$$

A partir dos valores de μ_i^* a viscosidade da mistura à pressão atmosférica é calculada por meio da regra de mistura de Herning e Zipperer (LOHRENZ; BRAY; CLARK, 1964) :

$$\mu^* = \frac{\sum_i z_i \mu_i^* \sqrt{M_i}}{\sum_i z_i \sqrt{M_i}} \tag{3.60}$$

A densidade reduzida é obtida a partir das seguintes relações:

$$\rho_r = \frac{\rho}{\rho_{pc}} = \left(\frac{\rho}{M_{total}}\right) V_{pc} \tag{3.61}$$

$$M_{total} = \sum_i z_i M_i \tag{3.62}$$

em que V_{pc} é o volume pseudocrítico da mistura e $V_{c,i}$ o volume crítico do componente *i*.

As propriedades pseudocríticas são obtidas pelas seguintes equações:

$$V_{pc} = \sum_i z_i V_{c,i} \tag{3.63}$$

$$T_{pc} = \sum_i z_i T_{c,i} \tag{3.64}$$

$$p_{pc} = \sum_i z_i p_{c,i} \tag{3.65}$$

3.3.B – CÁLCULO DOS COEFICIENTES DE DIFUSÃO DE STEFAN-MAXWELL

Tendo em mãos os valores dos coeficientes de difusão à diluição infinita, é possível, portanto, obter os Coeficientes de Difusão de Stefan-Maxwell (ou Maxwell-Stefan) pela relação de Vignes tanto para misturas binárias (VIGNES, 1966) quanto para multicomponentes (KOOIJMAN; TAYLOR, 1991). Para uma mistura binária, é calculado apenas um coeficiente, uma vez que $Đ_{ij} = Đ_{ji}$ - em que i e j são componentes da mistura. $Đ_{ij}$não é definido para $i = j$.

Já para o caso ternário, é calculada uma matriz simétrica de coeficientes (obedecendo à relação de igualdade apresentada anteriormente), cuja diagonal principal é nula, uma vez que não são definidos os coeficientes $Đ_{ij}$ para $i = j$.

Segue, portanto, para o caso binário (VIGNES, 1966):

$$Đ_{12} = (D_{12}^{\infty})^{x_2}(D_{21}^{\infty})^{x_1} \tag{3.66}$$

E a generalização da equação para sistemas multicomponentes (KOOIJMAN; TAYLOR, 1991):

$$Đ_{ij} = \left(D_{ij}^{\infty}\right)^{x_j}\left(D_{ji}^{\infty}\right)^{x_i}\prod_{\substack{k=1\\k\neq i,j}}^{n}\left(D_{ik}^{\infty}D_{jk}^{\infty}\right)^{\frac{x_k}{2}} \tag{3.67}$$

3.3.C – CÁLCULO DO CALOR LÍQUIDO DE TRANSPORTE

Os trabalhos de Dougherty e Drickamer (DOUGHERTY JR; DRICKAMER, 1955) foram essenciais para a definição do calor líquido de transporte e de equações para calculá-lo. O modelo por eles desenvolvido se aplicava originalmente a binários, mas, de acordo com Firoozabadi e colaboradores (FIROOZABADI; GHORAYEB; SHUKLA, 2000), as equações desenvolvidas podem ser estendidas para misturas multicomponentes.

Segue, pela teoria de Dougherty e Drickamer, que o calor líquido de transporte Q_i^* é expresso em dois termos de energia:

$W_{H,i}$: Representa a energia requerida para remover um mol de moléculas do componente *i* de sua vizinhança, gerando um "vazio".

W_L: Representa a energia cedida por uma região, quando um mol de moléculas retorna à dada região e preenche um "vazio".

As proposições de Dougherty e Drickamer consideram que a energia cinética das moléculas é mantida constante. Desse modo, os dois termos de energia se relacionam da seguinte forma em uma mistura binária:

$$W_L = x_1 W_{H,1} + x_2 W_{H,2} \tag{3.68}$$

Além disso, a teoria proposta leva em consideração a diferença de tamanho entre as moléculas pelo fator ψ_i que representa a quantidade de moléculas que se movimentam para um "vazio" deixado por moléculas do componente *i*.A equação para Q_i^* é, portanto, dada por:

$$Q_i^* = W_{H,i} - \psi_i W_L \tag{3.69}$$

No seu trabalho, Dougherty e Drickamer também interpretaram o termo $W_{H,i}$ como proporcional à energia parcial molar potencial do componente *i* na mistura, isto é à mudança na energia potencial quando um mol do componente *i* é removido da mistura e expandido a uma pressão nula:

$$W_{H,i} = -\frac{1}{\tau_i}(\bar{U}_i - \bar{U}_{i,p0}) \tag{3.70}$$

Firoozabadi e Shukla (SHUKLA; FIROOZABADI, 1998) propuseram o cálculo dessa diferença de energia como a energia interna parcial molar residual dos componentes:

$$W_{H,i} = -\frac{1}{\tau_i}(\bar{U}_i^{\,R}) \tag{3.71}$$

em que o sobrescrito R indica uma propriedade residual.

Ou substituindo pela definição de propriedades residuais:

$$W_{H,i} = -\frac{1}{\tau_i}(\bar{U}_i - \bar{U}_{i,GI}) \tag{3.72}$$

em que o subscrito GI identifica as propriedades calculadas para a condição de mistura de Gases Ideais.

O cálculo dessa energia é realizado por Firoozabadi e colaboradores (FIROOZABADI; GHORAYEB; SHUKLA, 2000) por meio da EdE de Peng-Robinson (com translação de Volume).

O cálculo dessa propriedade não é diretamente realizado pela EdE, mas sim pelas Equações de Gibbs-Helmholtz (GREEN; PERRY, 2008), da definição de fugacidade e de propriedades parciais molares, resultando na seguinte equação:

$$dln\hat{\phi}_i = \frac{\bar{H}_{i,GI} - \bar{H}_i}{RT^2}dT - \frac{\bar{V}_{i,GI} - \bar{V}_i}{RT}dP \tag{3.73}$$

Partindo da definição de propriedades residuais, tem-se que:

$$dln\hat{\phi}_i = -\frac{\bar{H}_i^R}{RT^2}dT + \frac{\bar{V}_i^R}{RT}dP \tag{3.74}$$

Por meio das derivadas parciais obtidas na Equação (3.73), é possível calcular os valores para a entalpia parcial molar e o volume parcial molar. Com ambos os valores em mãos, para obter a energia interna parcial molar, basta aplicá-los à seguinte equação, oriunda da definição de entalpia:

$$\bar{U}_i^R = \bar{H}_i^R - P\bar{V}_i^R \tag{3.75}$$

Quanto ao parâmetro τ_i , que segundo a teoria de viscosidade de Eyring (HARING, 1942) é a razão entre a energia coesiva e a energia de escoamento viscoso para um componente *i*, tanto Dougherty e Drickamer, quanto Firoozabadi e Shukla designam o valor de 4,0 para o parâmetro em misturas não-associativas. Como as misturas estudadas neste trabalho possuem tal propriedade, o valor acima para o parâmetro τ será adotado.

Resta apenas um equacionamento para determinar o valor de cada ψ_i. Dougherty e Drickamer mostraram que em sua abordagem, o número de moléculas e o volume do sistema trabalhado é constante, portanto se são retiradas aleatoriamente N moléculas do sistema binário de componentes 1 e 2, x_1N moléculas retiradas são de componente 1 e x_2N são de componente 2. O volume de moléculas retiradas do componente 1 é então igual a $x_1N\overline{V_1}$ e o volume de moléculas retiradas do componente 2 é $x_2N\overline{V_2}$, logo o volume total de moléculas retiradas V_Lé igual a $x_1N\overline{V_1} + x_2N\overline{V_2}$.

Quanto ao número de moléculas que retornam para preencher os "vazios" deixados, pela definição de ψ_i,$Nx_1\psi_1$ é o número de moléculas que retornam para preencher os "vazios" deixados por moléculas do componente 1 e $Nx_2\psi_2$ para preencher os "vazios" deixados por moléculas do componente 2. Pela mesma lógica anterior, irão retornar $x_1 \times (Nx_1\psi_1 + Nx_2\psi_2)$ moléculas do componente 1 e $x_2 \times (Nx_1\psi_1 + Nx_2\psi_2)$ moléculas do componente 2. O volume total de moléculas retornando V_R é portanto igual a $\overline{V_1}x_1 \times (Nx_1\psi_1 + Nx_2\psi_2) + \overline{V_2}x_2 \times (Nx_1\psi_1 + Nx_2\psi_2)$.

Como os autores do modelo consideraram o volume constante:

$$V_L = V_R \tag{3.76}$$

As mesmas proposições supracitadas são válidas para cada componente. Deste modo:

$$V_{L,1} = x_1N\overline{V_1} \tag{3.77}$$

$$V_{R,1} = Nx_2x_1\psi_1 + Nx_1^2\psi_1 \tag{3.78}$$

em que $V_{L,1}$ e $V_{R,1}$ são o volume de moléculas do componente 1 que saem da região e o volume de moléculas que retornam para preencher esse "vazio", respectivamente.

Igualando esses dois volumes e generalizando para um componente *i*, temos que:

$$\psi_i = \frac{\overline{V_i}}{\sum_{i=1}^{n_c} x_i\overline{V_i}} \qquad i = 1,2 \dots n_c \tag{3.79}$$

A igualdade entre os volumes que saem e retornam à região analisada, no entanto, não considera que podem haver diferenças relativas à forma das moléculas ou o empacotamento das

mesmas, algo que alteraria a igualdade estabelecida. Os autores, portanto, propuseram uma correção por meio de um fator $\vartheta_i$que providencia uma interpretação física para a eficiência de empacotamento das moléculas.

$$\psi_i = \frac{\overline{V_i} + \vartheta_i}{\sum_{i=1}^{n_c} x_i \overline{V_i}} \qquad i = 1,2 \dots n_c \tag{3.80}$$

3.3.D – CÁLCULO DOS COEFICIENTES FICKIANOS DE DIFUSÃO

Para uma mistura multicomponente, o fluxo difusivo molar em termos de Stefan-Maxwell pode ser expresso de forma vetorial de acordo com a seguinte equação:

$$\boldsymbol{J^M} = -c\left(\overline{\overline{\boldsymbol{B^M}}}\right)^{-1} . \overline{\overline{\boldsymbol{\Gamma}}} . \nabla \mathbf{x} \tag{3.81}$$

em que $\overline{\overline{\boldsymbol{\Gamma}}}$ é a matriz quadrada $(n_c - 1)$ dos fatores termodinâmicos e $\overline{\overline{\boldsymbol{B^M}}}$é uma matriz quadrada $(n_c - 1)$ que é função dos coeficientes de difusão de Stefan-Maxwell.

Em termos Fickianos, o fluxo também pode ser descrito como:

$$\boldsymbol{J^M} = -c . \overline{\overline{\boldsymbol{D^M}}} . \nabla \mathbf{x} \tag{3.82}$$

em que $\overline{\overline{\boldsymbol{D^M}}}$ é a matriz quadrada $(n_c - 1)$ dos coeficientes Fickianos de difusão.

Deste modo, temos que:

$$\overline{\overline{\boldsymbol{D^M}}} = \left(\overline{\overline{\boldsymbol{B^M}}}\right)^{-1} . \overline{\overline{\boldsymbol{\Gamma}}} \tag{3.83}$$

Os elementos de $\overline{\overline{\boldsymbol{B^M}}}$são obtidos das seguintes equações:

$$B_{ii}^M = \frac{x_i}{Đ_{in_c}} + \sum_{\substack{k=1 \\ i \neq k}}^{n_c} \frac{x_k}{Đ_{ik}} \qquad i,j = 1, \dots, n_c - 1 \tag{3.84}$$

$$B_{ij}^M = -x_i \left(\frac{1}{Đ_{ij}} - \frac{1}{Đ_{in_c}}\right) \qquad i,j = 1, \dots, n_c - 1, i \neq j \tag{3.85}$$

Para a matriz $\overline{\overline{\boldsymbol{\Gamma}}}$, os elementos representam a não-idealidade da mistura e são obtidos pela seguinte equação calculada pela EdE-VTPR:

$$\Gamma_{ij} = x_i \left.\frac{\partial ln \widehat{f_i}}{\partial x_j}\right|_{x_{k \neq j}, T, P} \qquad i,j = 1, \dots, n_c - 1 \tag{3.86}$$

3.3.E- CÁLCULO DOS COEFICIENTES FENOMENOLÓGICOS

Os coeficientes fenomenológicos L_{li} são obtidos a partir da seguinte equação descrita por Ghorayeb, Firoozabadi e Shukla (FIROOZABADI; GHORAYEB; SHUKLA, 2000):

$$\sum_{l=1}^{n-1}\sum_{k=1}^{n-1}\frac{M_k x_k + M_n x_n \Delta_{lk}}{M_k}\frac{\partial ln f_k}{\partial x_j}\bigg|_{x_j,T,P} L_{li} = \frac{cM_n x_n}{R} D_{ij}^M \qquad i,j = 1,\dots,n-1 \qquad (3.87)$$

3.3.F- CÁLCULO DOS COEFICIENTES DE TERMODIFUSÃO

A obtenção dos valores dos coeficientes de termodifusão é dada pela equação que relaciona o fator de termodifusão com os coeficientes fenomenológicos apresentada por Firoozabadi e colaboradores (FIROOZABADI; GHORAYEB; SHUKLA, 2000; SHUKLA; FIROOZABADI, 1998):

$$\alpha_i^T = \frac{M_i}{x_n MRTL_{ii}}\sum_{j=1}^{n-1}\left(\sum_{k=1}^{n-1} L_{ik}\frac{M_j x_j + M_n x_n \Delta_{kj}}{M_j}\right)Q_j^* \qquad i = 1,\dots,n-1 \qquad (3.88)$$

O fator de termodifusão pode ser, então, relacionado ao coeficiente de termodifusão por outra equação, também obtida por Firoozabadi e colaboradores (FIROOZABADI; GHORAYEB; SHUKLA, 2000; SHUKLA; FIROOZABADI, 1998):

$$\alpha_i^T = \frac{cD_i^T TM_i M_n}{MRL_{ii}} \qquad i = 1,..,n-1 \qquad (3.89)$$

3.3.G- BALANÇO FINAL DISCRETIZADO

Para o cálculo numérico do balanço de massa por componentes, representado pelas equações 3.47 e 3.48, a velocidade e a difusão na fase sólida são negligenciadas. A Equação (3.47) então torna-se:

$$\frac{\partial}{\partial t}(cz_i) + \nabla.(c\mathbf{v}_o z_i) = -\nabla.(S_o \mathbf{J}_{oi}) + \nabla.(S_w c_w x_{wi}\mathbf{v}_o) \qquad i = 1,\dots,n \qquad (3.90)$$

Assim como na resolução do balanço de energia, o método de volumes finitos é utilizado para a discretização espacial do balanço de massa por componente. O termo convectivo é tratado implicitamente no tempo com um método *upwind* de primeira ordem. Os termos no lado direito da equação são calculados explicitamente.

3.4 - EQUILÍBRIO LÍQUIDO-SÓLIDO

O modelo adotado neste trabalho, como já previamente citado, é de fase multissólidos (múltiplas fases sólidas puras), ou seja, cada componente precipitado forma uma camada sólida que não se mistura com outras camadas. Utiliza-se de um procedimento de duas etapas para calcular a separação de fases, conforme descrito a seguir.

3.4.A – ANÁLISE DE ESTABILIDADE

Consiste em uma etapa para identificar quais componentes irão precipitar. Para que ocorra a precipitação de uma substância é necessário que a seguinte condição seja satisfeita a dada pressão e temperatura (BANKI; HOTEIT; FIROOZABADI, 2005):

$$f_i(p,T,\mathbf{z}) - f_{puro,i}^{w}(p,T) \geq 0 \tag{3.91}$$

em que $f_i(p,T,\mathbf{z})$ e $f_{puro,i}^{w}(p,T)$ são a fugacidade do componente *i* com composição global **z**, e a fugacidade do componente i na fase sólida pura na pressão *p* e temperatura *T*, respectivamente.

3.4.B – CÁLCULOS DE SEPARAÇÃO DE FASES

As equações que regem o processo são aquelas de balanço material e de equilíbrio dadas por (BANKI; HOTEIT; FIROOZABADI, 2005):

$$f_{o,i}(p,T,\mathbf{x}_\mathrm{o}) = f_{puro,i}^{w}(p,T) \qquad i = (n - n_w + 1), \dots, n \tag{3.92}$$

$$z_i - x_{o,i}\left[1 - \sum_{k=n-n_w+1}^{n} \frac{N_k^w}{F}\right] - \frac{N_i^w}{F} = 0 \quad i = (n - n_w + 1), \dots, n \tag{3.93}$$

O balanço material para os componentes que não precipitam é dado por:

$$z_i - x_{o,i}\left[1 - \sum_{k=n-n_w+1}^{n} \frac{N_k^w}{F}\right] = 0 \qquad i = 1, \dots, (n - n_w) \tag{3.94}$$

em que n_w representa o número dos componentes que irão precipitar em uma mistura de *n* componentes, $f_{o,i}(p,T,\mathbf{x}_\mathrm{o})$ é a fugacidade do componente *i* na fase líquida com composição $\mathbf{x}_\mathrm{o}$, N_i^w é o número de mols do componente *i* na fase sólida e *F* é o número total de mols dos componentes sólidos.

Para se obter a fugacidade de um componente puro *i* na fase sólida é utilizada a seguinte relação (DALIRSEFAT; FEYZI, 2007):

$$f^{w}_{puro,i}(p,T) = f^{o}_{puro,i}(p,T)exp[\Delta\mu_i] \tag{3.95}$$

em que:

$$\Delta\mu_i = -\frac{\mu^{o}_{puro,i} - \mu^{w}_{puro,i}}{RT} = \frac{\Delta h^{f}_{i}}{RT}\left(\frac{T}{T^{f}_{i}} - 1\right) - \frac{\Delta Cp_i}{R}\left[1 - \frac{T}{T^{f}_{i}} + \ln\left(\frac{T^{f}_{i}}{T}\right)\right] \tag{3.96}$$

onde os sobrescritos *f* indicam as propriedades de fusão do componente *i*.

A solução numérica do modelo de equilíbrio de fases, após a etapa de análise de estabilidade — uma etapa simples que é resolvida prontamente pelo uso da EdE de Peng Robinson Transladada no Volume e da expressão da fugacidade da fase sólida dada pela Equação (3.94) — é dada através do uso do Método de Substituições Sucessivas. O sistema apresenta $(n + n_w)$ equações dadas pelas equações (3.91, 3.92 e 3.93) e $(n + n_w)$ variáveis desconhecidas que são a fração molar da fase líquida ($x_{o,j}$; $i = 1,...,n$) e o número de mols dos componentes precipitados ($N_{w,i}$; $j = (n - n_w + 1),...,n$).

O algoritmo utilizado nessa etapa é descrito a seguir:

1. Fornecer uma estimativa inicial para a fração molar da fase líquida x_o^{old} . Se não há nenhuma informação como valor de passos anteriores, igualar x_o^{old} a *z*, a fração molar de entrada.

2. Calcular a fugacidade $f_o^i\ (p, T, x^{old})$ da EdE de Peng-Robinson Modificada.

3. Atualizar a fração molar na fase líquida para os componentes que estão precipitando a partir da Equação (3.96):

$$x_{o,i} = \frac{f_i^w(p,T)}{f_o^i\ (p,T,x^{old})} x_{o,i}^{old} \qquad i = (n - n_w + 1), \dots, n \tag{3.97}$$

4. Definir N^w de modo que $N^w = \sum_{j=n-n_w+1}^{n} \frac{N_j^w}{F}$. N^w pode ser calculado somando a Equação (3.92) para todos componentes que precipitam, obtendo:

$$N^w = \frac{Z^w - X^o}{1 - X^o} \tag{3.98}$$

em que $X^o = \sum_{i=n-n_w+1}^{n} x_{o,i}$ e $Z^w = \sum_{i=n-n_w+1}^{n} z_i$.

5. Usar a Equação (3.98) para calcular o número de mols dos componentes precipitados.

$$N_i^w = z_i - x_{o,i}[1 - N^w] \qquad i = (n - n_w + 1), \dots, n \tag{3.99}$$

6. Usar a Equação (3.99) para calcular as frações molares dos componentes que não precipitaram.

$$x_{o,i} = \frac{z_i}{1 - N^w} \tag{3.100}$$

7. Normalizar a fração molar da fase líquida x_o.
8. Checar a convergência através do critério estabelecido $\left(\left\|\mathrm{x_o} - \mathrm{x_o^{old}}\right\| < Tol\right)$. Se não houver convergência, atualizar $x_o^{old} = x_o$ e retornar ao passo 2.

3.5 – ALGORITMO GLOBAL

O algoritmo final para o cálculo do modelo é apresentado a seguir:

1. Entrar com os parâmetros do fluido e do tubo.
2. Iniciar o loop externo de iterações no passo de tempo:
   2.1. Atualizar os coeficientes de difusão e a viscosidade do fluido.
   2.2. Iniciar o *loop* interno de iterações até convergir:
      2.2.a. Resolver as equações discretizadas dos balanços de momento e de massa global para obter o campo aproximado de pressão e velocidade.
      2.2.b. Resolver a equação discretizada de energia para obter o valor de temperatura.
      2.2.c. Resolver as equações discretizadas para o balanço de massa por componentes para calcular a composição global.
      2.2.d. Designar $c_{old} = c$, em que c é a densidade molar global.

2.2.e. Aplicar o modelo de equilíbrio de fases para calcular as composições em cada fase, a saturação e as densidades molares das fases líquida e sólida, além da densidade molar global.

2.2.f. Checar o critério de convergência $c_{old} - c < TOL$, em que TOL é a tolerância do modelo (no caso, o valor é 10^{-10} mol.m^{-3}). Se não houver convergência, retornar ao passo **2.2.a**.

3. Repetir até o tempo final ser atingido.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com base no modelo computacional (denominado **WAX**) desenvolvido em 2005 por Firoozabadi, Hoteit e Banki (BANKI; HOTEIT; FIROOZABADI, 2005) e adaptado nesta dissertação, foram realizadas múltiplas simulações para poder analisar os efeitos termodifusivos além da importância de outras variáveis no processo de deposição de parafinas em oleodutos.

O código, desenvolvido em Fortran 90 e compilado pelo programa GFortran, foi rodado em plataforma Linux (distro Ubuntu 16.04) e os resultados foram posteriormente analisados na plataforma Windows através do software MATLAB® (versão 2013b).

Ao todo foram realizados três grandes grupos de simulação, em cima de três casos específicos analisados. Esses casos foram os mesmos utilizados pelos autores originais do modelo WAX, não só para ratificar os resultados obtidos pelo mesmo, mas também analisar o desempenho do modelo frente a dados experimentais obtidos por outros pesquisadores. O primeiro e segundo caso são simulações com a mesma composição em domínios com dimensões distintas: o primeiro caso representa um tubo de raio e comprimento menor e o segundo um tubo com raio interno três vezes maior e comprimento cem vezes maior do que o tubo do primeiro caso. Ambos os casos foram simulados para se analisar o comportamento do modelo em diferentes domínios bidimensionais. O terceiro caso foi escolhido para se poder fazer uma comparação dos resultados obtidos pelo modelo com dados experimentais da literatura (CORDOBA; SCHALL, 2001) .

Para o Caso I o tempo para cada rodada de simulação girou em torno de 5 min, para o Caso III cerca de 2 horas e para o Caso II de 7 a 24h. Esses tempos foram obtidos após todo o trabalho de preparação e edição do código, compilação e otimização do mesmo. Os primeiros resultados foram comparados e validados com os gráficos apresentados no trabalho de Firoozabadi e colaboradores.

As modificações propostas neste trabalho foram implementadas de forma complementar ao trabalho original de Firoozabadi e colaboradores, de forma a melhor compreender e classificar a influência das variáveis de interesse nos resultados obtidos pelo modelo.

O modelo também foi desenvolvido para calcular misturas multicomponentes. No presente trabalho, todavia, não foram realizadas simulações com mais de dois componentes.

4.1 - CASO I: TUBO CURTO

O primeiro caso foi proposto como forma de analisar o desempenho teórico do modelo para uma mistura binária de dois alcanos lineares, n-decano (n-C_{10}) e n-dotriacontano (n-C_{32}) (Figura 4.1) em um duto de pequeno diâmetro e curto comprimento. O tempo total de simulação foi 60 dias e foram registrados os valores das variáveis de interesse em 12 instantes selecionados, especificamente 30 minutos, 6 horas, 1 dia, 3 dias, 6 dias, 8 dias, 12 dias, 15 dias, 20 dias, 30 dias, 45 dias e 60 dias.

90% n-C_{10}:

10% n-C_{32}:

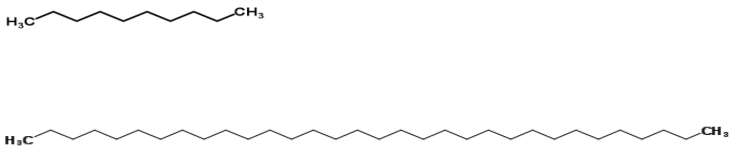


Figura 4.1. Composição molar da mistura do Caso I e fórmula química dos componentes n-decano (n-C_{10}) e n-dotriacontano (n-C_{32}).

Nesse caso, a resistência térmica da parede do duto é desprezada. Para evitar o bloqueio total do duto, foram selecionadas condições específicas para evitar que a temperatura no interior do duto caísse abaixo da TIAC. Os dados importantes são listados na Tabela 4.1:

Tabela 4.1. Condições em que foram realizadas as simulações do Caso I.

Parâmetro	Valor	Unidade
Raio	0,045	m
Comprimento	10	m
Temperatura Externa	308	K
Z_{decano}	0,90	
$Z_{dotriacontano}$	0,10	
Velocidade de Entrada	0,008	m/s
Pressão de Saída	10^6	Pa
Temperatura do Fluido	333	K

Vale relembrar que o domínio computacional analisado (Figura 4.2) é bidimensional e simétrico, de modo a reduzir o esforço computacional envolvido nas simulações.

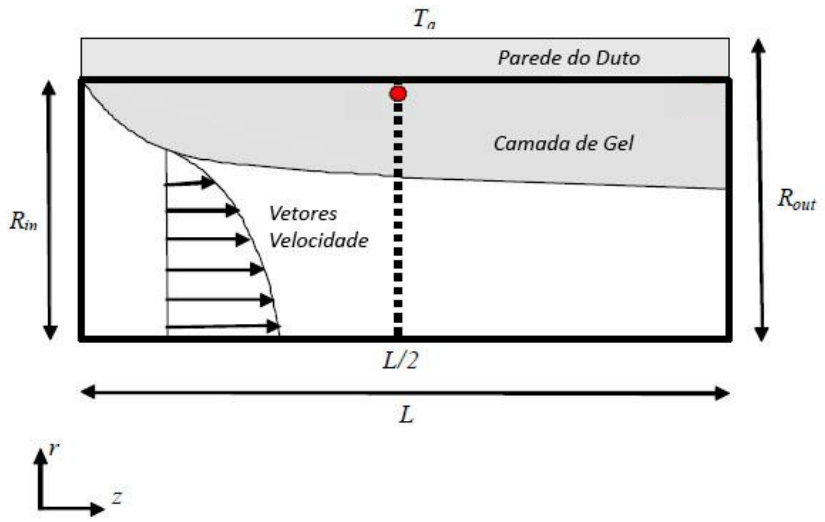


Figura 4.2. Domínio computacional utilizado nos Casos I, II e III. A camada gel indica a região de precipitação de parafina.

4.1.1 - CASO ORIGINAL

4.1.1.A - PERFIL DE TEMPERATURA

Os primeiros gráficos analisados foram os perfis de temperatura apresentados nas Figuras 4.3 e 4.4. Os gráficos apresentam os perfis obtidos no primeiro e no último tempo de simulação registrados, respectivamente 30 minutos e 60 dias.

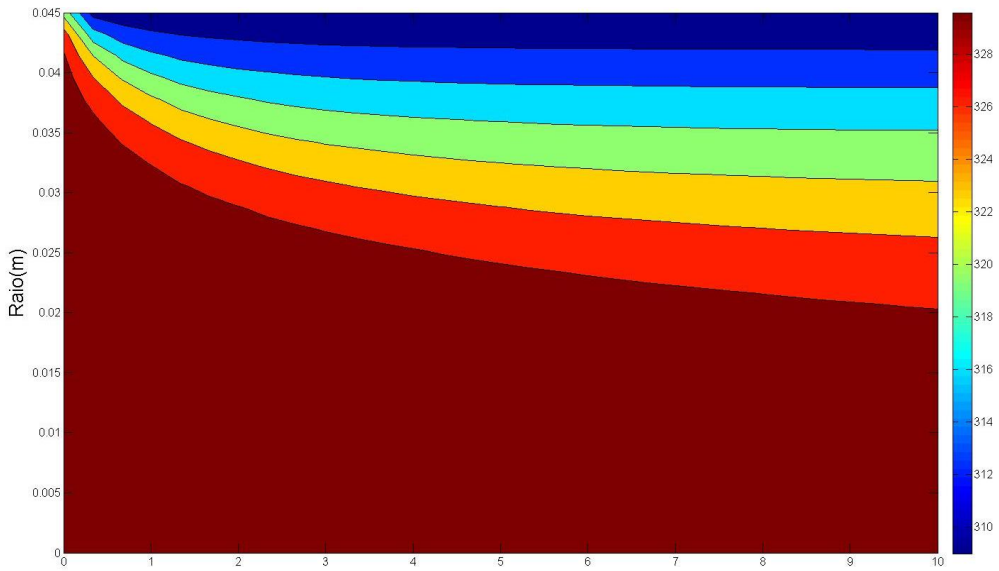


Figura 4.3. Curva de nível da temperatura no domínio em 30 min de simulação para o Caso I original.

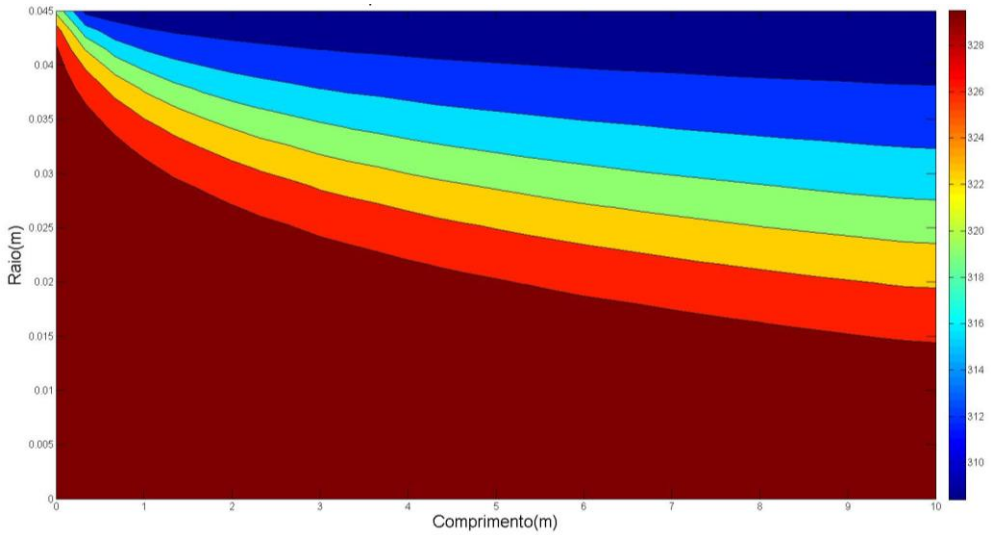


Figura 4.4. Curva de nível da temperatura no domínio em 60 dias de simulação para o Caso I original.

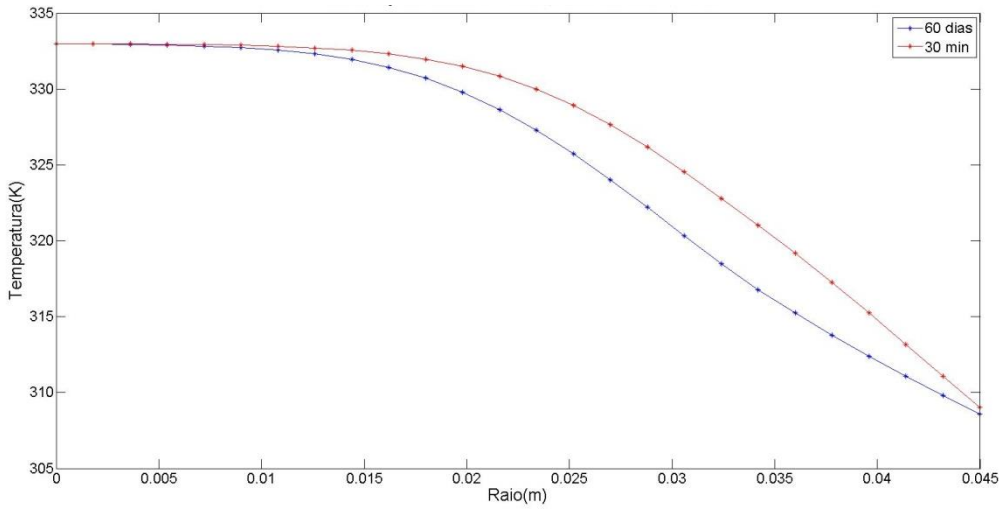


Figura 4.5. Gráfico comparativo da distribuição radial de temperatura para distância axial de 5 m para o Caso I original.

Os gráficos de perfil térmico (Figuras 4.3 a 4.5) são úteis, pois permitem comparar o quão rápido o gradiente térmico atinge um estado estacionário (o que foi identificado observando que os gráficos para 45 e 60 dias apresentaram o mesmo perfil). O gradiente térmico é importante para o processo de deposição de parafinas pois define a partir de que distância radial do duto começará a ocorrer o processo de cristalização, iniciado em temperaturas inferiores à TIAC do componente mais pesado (n-dotriacontano).

4.1.1.B - SATURAÇÃO DE SÓLIDOS

Outro conjunto de gráficos importantes para a análise são os gráficos que apresentam a saturação de sólidos no domínio, isto é, a fração de sólidos no domínio, uma informação útil para se determinar visualmente o bloqueio da tubulação pelos depósitos de parafina cristalizada.

Foram gerados ao todo 4 gráficos para 4 tempos distintos (Figuras 4.6 a 4.9) para se poder analisar a evolução do processo de deposição. Também foi gerado um gráfico *quiver* com os vetores de velocidade das mesmas.

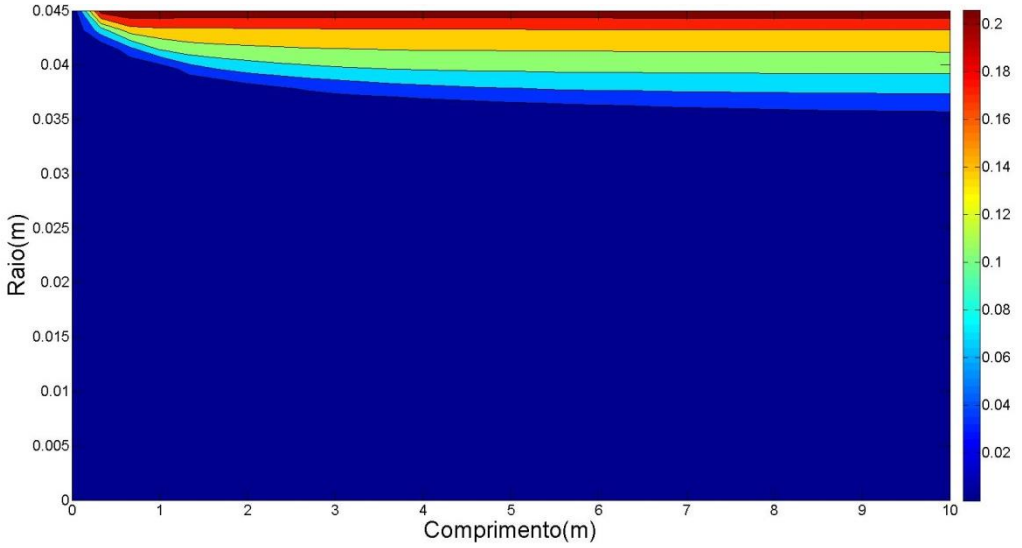


Figura 4.6. Curva de nível da saturação de sólidos no domínio em 30 min de simulação para o Caso I original.

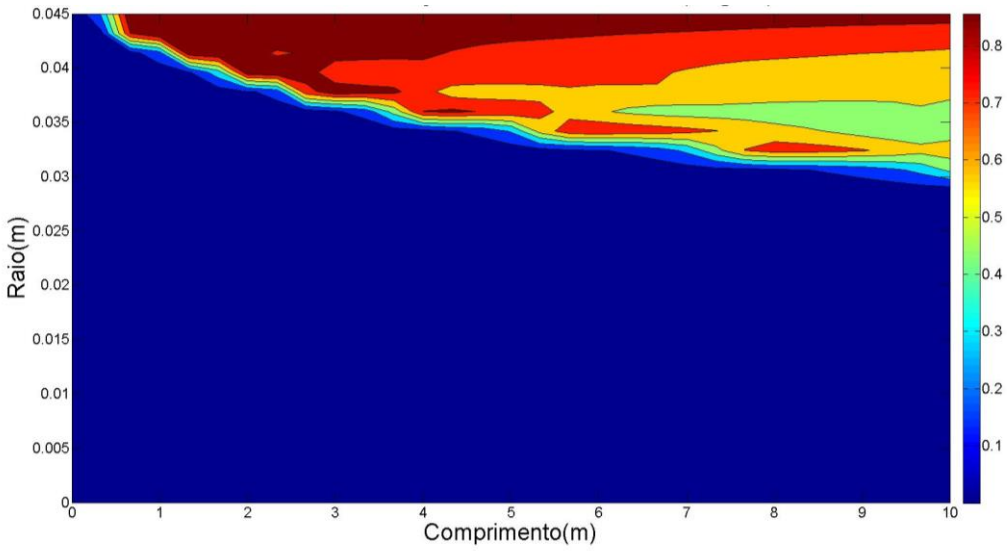


Figura 4.7. Curva de nível da saturação de sólidos no domínio em 6 dias de simulação para o Caso I original.

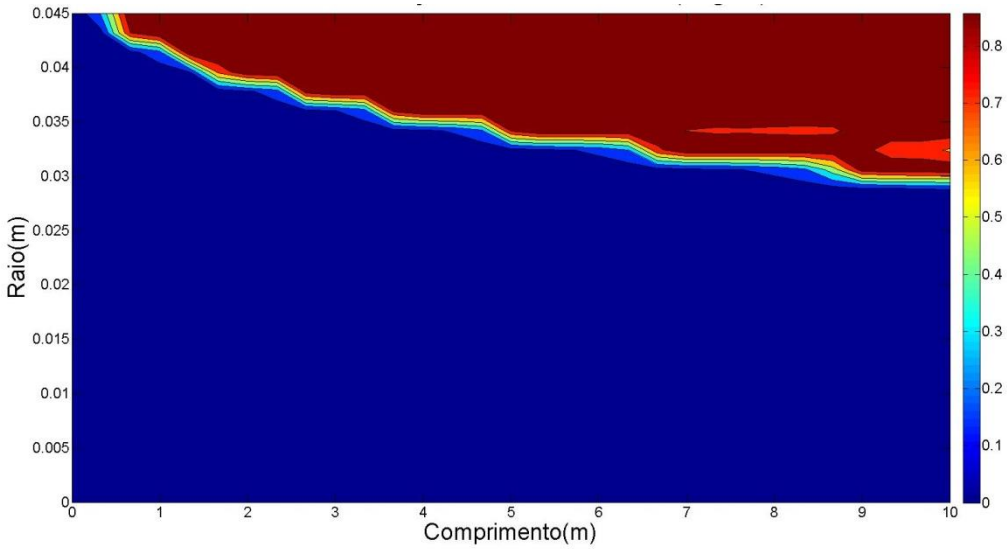


Figura 4.8. Curva de nível da saturação de sólidos no domínio em 20 dias de simulação para o Caso I original.

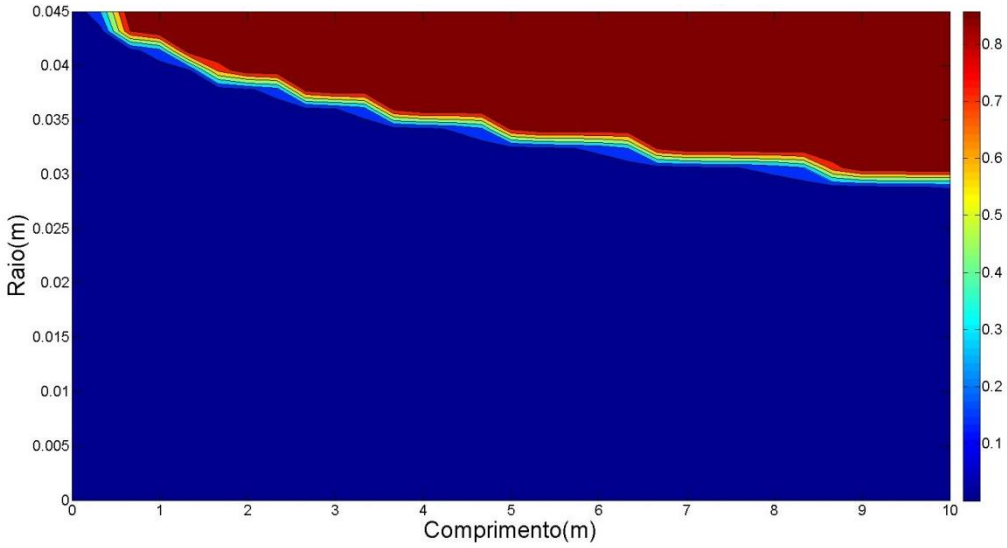


Figura 4.9. Curva de nível da saturação de sólidos no domínio em 60 dias de simulação para o Caso I original.

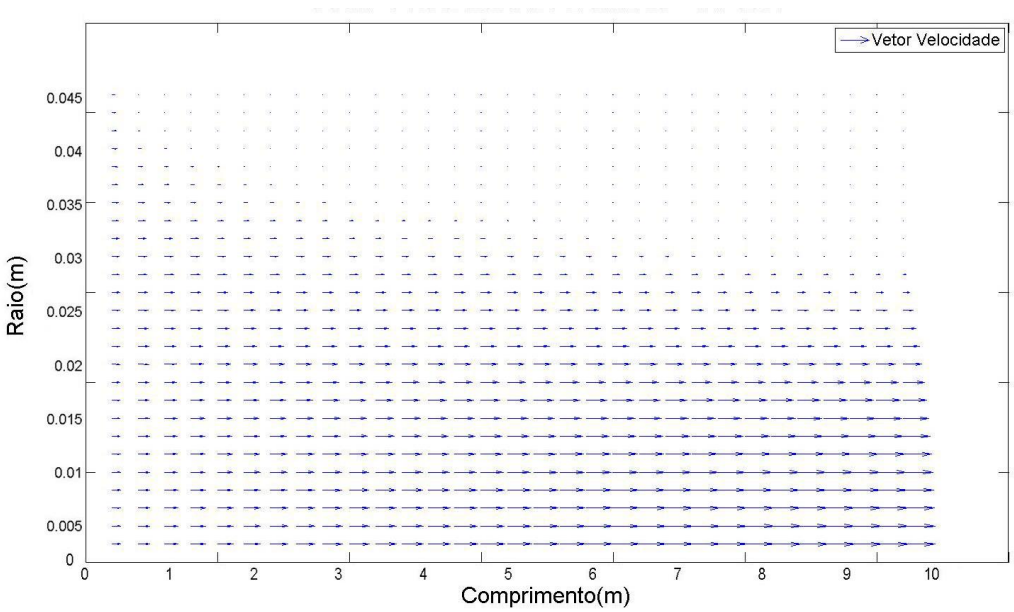


Figura 4.10. Gráfico do vetor de velocidade no domínio em 60 dias de simulação para o Caso I original.

Conforme as Figuras 4.9 e 4.10, o modelo foi capaz de representar qualitativamente o processo de deposição ao longo de 60 dias de forma bastante satisfatória. Também vale ressaltar que o modelo apresenta uma tendência a um estado estacionário, um comportamento que é possivelmente consequência do modelo matemático convergir finitamente para as condições

dadas, isto é, pressão de saída, vazão e temperatura fixas. Há dois efeitos concorrentes: um de precipitação, outro de dissolução; esses efeitos se balanceiam no modelo, após determinado tempo.

4.1.1.C - CONCENTRAÇÃO DE N-C_{32}

Apesar de apresentar um comportamento muito similar aos gráficos de saturação de sólidos (Figuras 4.6, 4.7, 4.8 e 4.9), os gráficos da concentração do componente mais pesado n-C_{32} no domínio são úteis para se avaliar a difusão radial do componente mais pesado (e de menor TIAC) no domínio causada pela cristalização do mesmo na região próxima à parede. A seguir é apresentada a Figura 4.11 para a concentração do componente mais pesado em 60 dias.

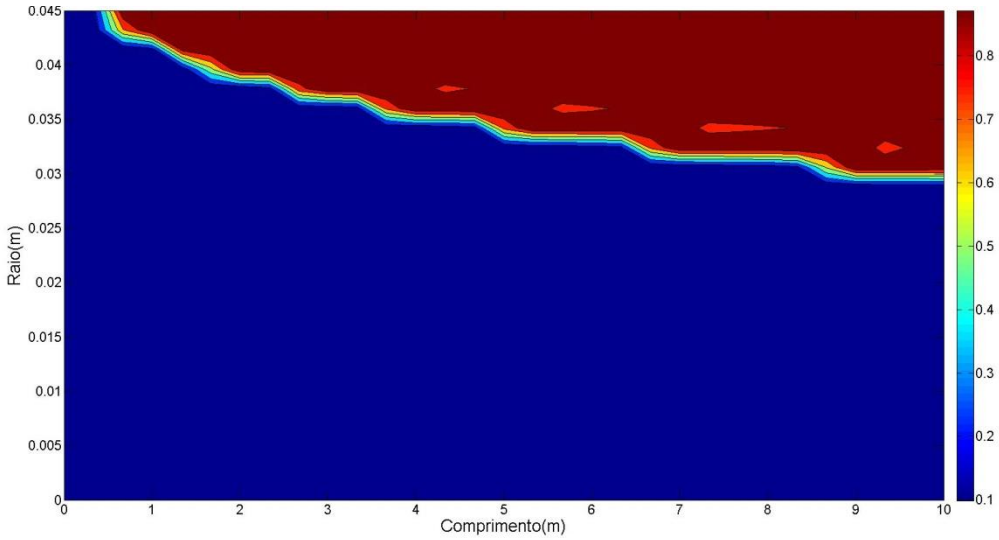


Figura 4.11. Curva de nível da concentração de n-C_{32} em 60 dias de simulação para o Caso I original.

4.1.1.D - COEFICIENTE DE TERMODIFUSÃO

A Figura 4.12 apresenta o comportamento do Coeficiente de Termodifusão D_T ao longo do domínio.

Em concordância com a teoria, o valor do mesmo é negativo, uma vez que o valor calculado se refere ao componente mais leve (n-C_{10}). O modelo adotado de Firoozabadi e colaboradores não estabelece nenhuma convenção de sinais, uma vez que pela análise termodinâmica de estabilidade, sempre quando D^T em uma mistura binária é positivo, o componente mais leve segrega para o lado mais frio do gradiente térmico imposto ao sistema.

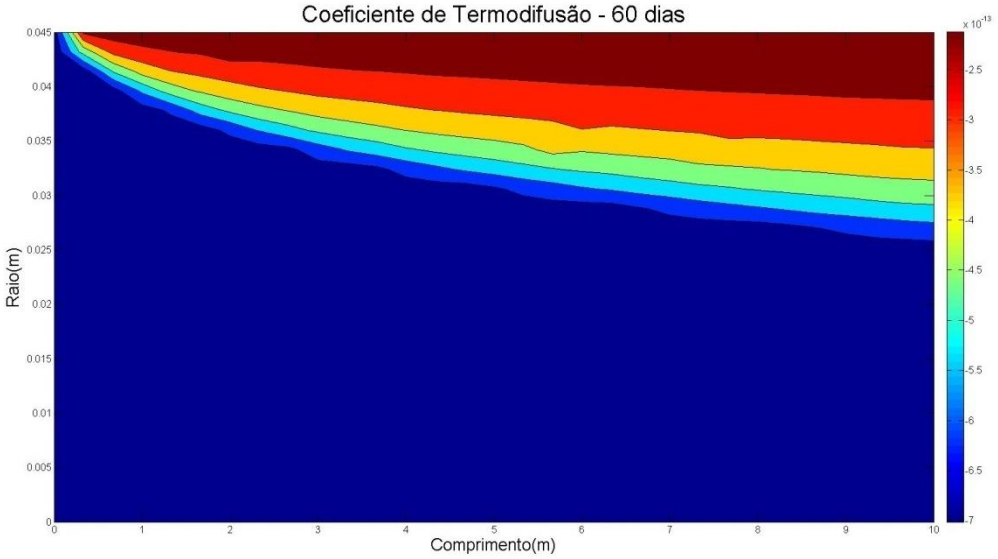


Figura 4.12. Curva de nível do coeficiente de termodifusão em 60 dias de simulação para o Caso I original.

Como podemos inferir pela Figura 4.12, a segregação que de fato ocorreu na simulação levou à concentração do componente mais leve no lado mais quente, causando a inversão do sinal do coeficiente calculado.

4.1.2 - VARIAÇÕES NO COEFICIENTE DE TERMODIFUSÃO

De modo a analisar a influência dos efeitos termodifusivos foi realizada uma análise de sensibilidade do modelo na variável D_T. A análise envolveu realizar variações de -50%, -10%, 10% e 50% no valor calculado da variável. As Figuras 4.13, 4.14. 4.15 e 4.16 com os resultados, são apresentadas a seguir:

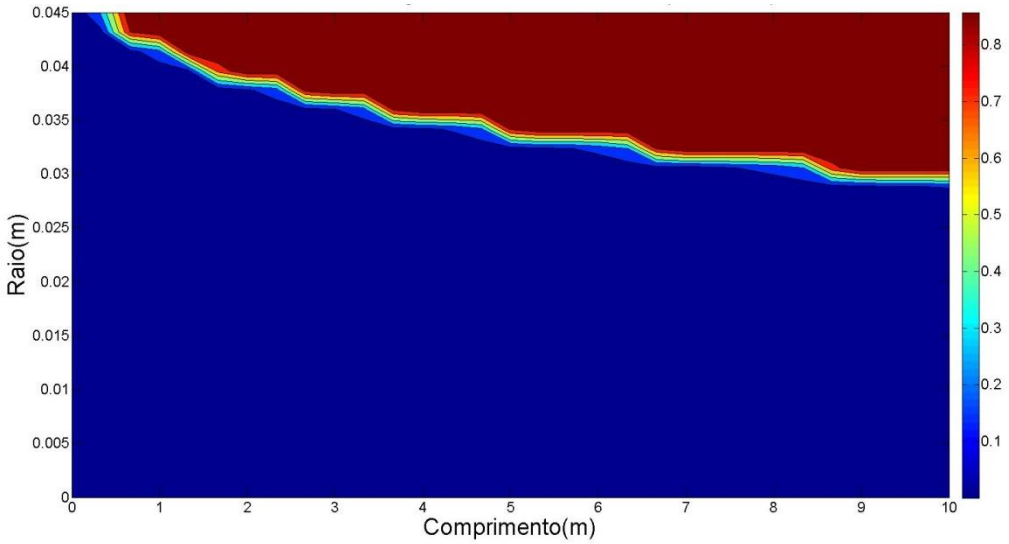


Figura 4.13. Curva de nível da saturação de sólidos no domínio em 60 dias de simulação para o Caso I modificado com variação positiva de 10% no valor do coeficiente de termodifusão.

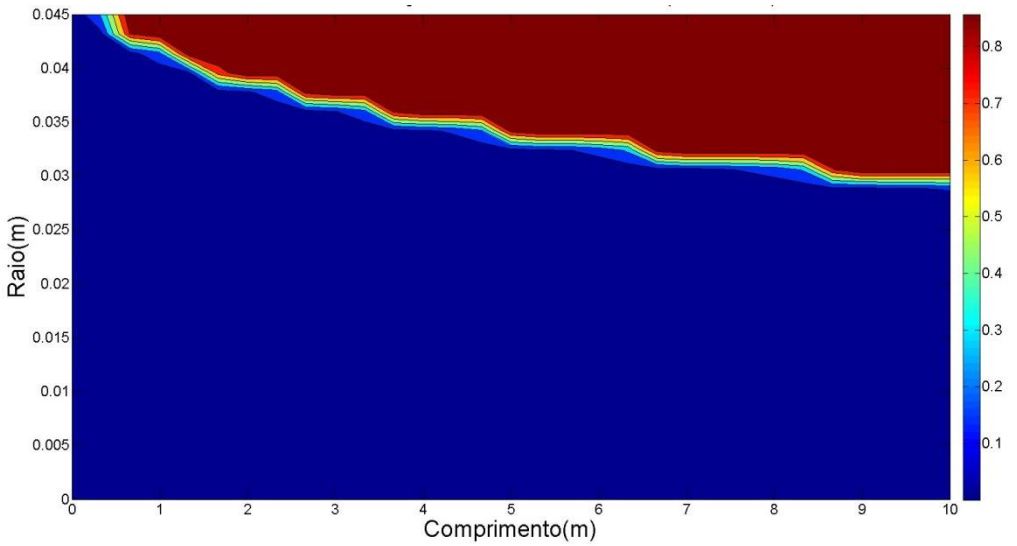


Figura 4.14. Curva de nível da saturação de sólidos no domínio em 60 dias de simulação para o Caso I modificado com variação positiva de 50% no valor do coeficiente de termodifusão.

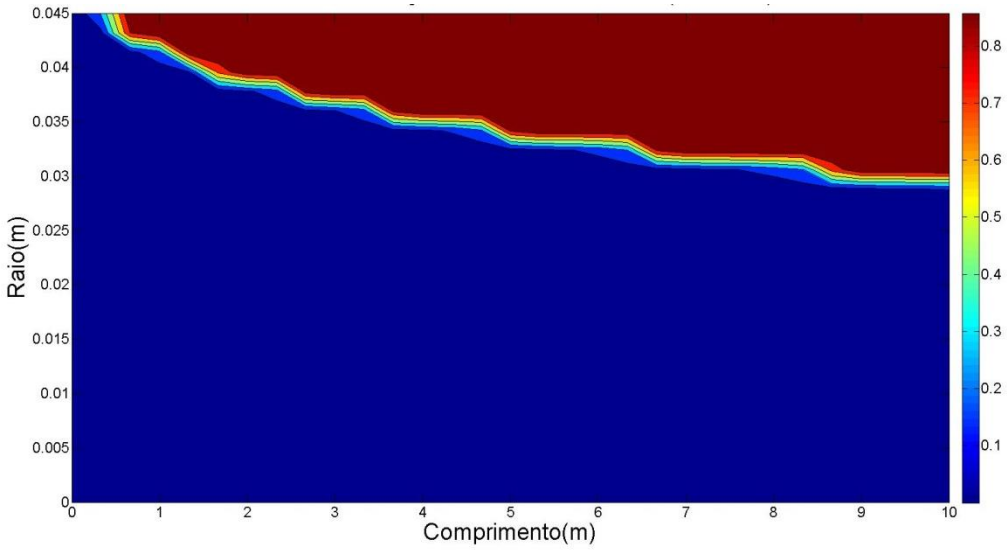


Figura 4.15. Curva de nível da saturação de sólidos no domínio em 60 dias de simulação para o Caso I modificado com variação negativa de 10% no valor do coeficiente de termodifusão.

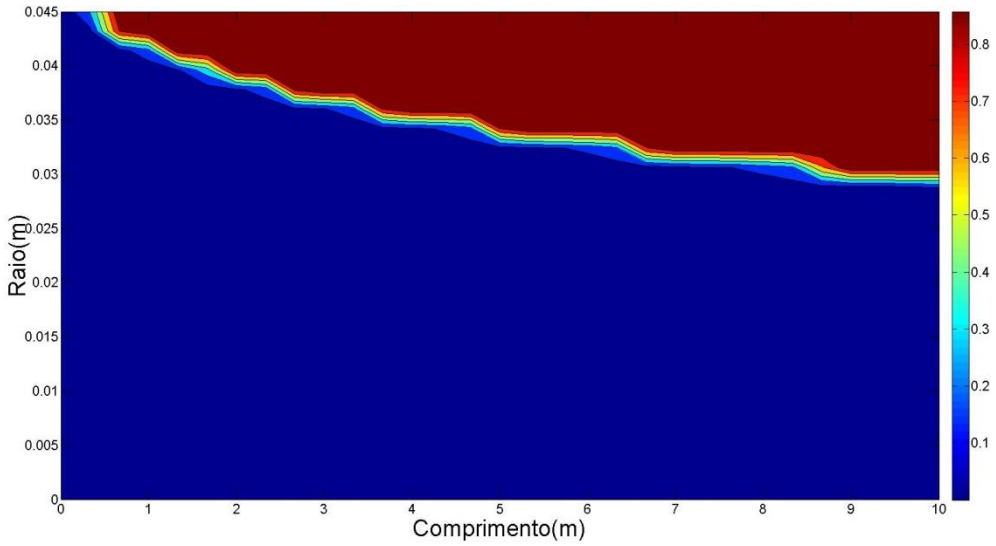


Figura 4.16. Curva de nível da saturação de sólidos no domínio em 60 dias de simulação para o Caso I modificado com variação negativa de 50% no valor do coeficiente de termodifusão.

De forma a se poder comparar o resultado obtido pelas modificações com o resultado original, foram elaborados gráficos comparativos que apresentam o módulo da diferença entre a variável saturação no caso modificado e no caso original.

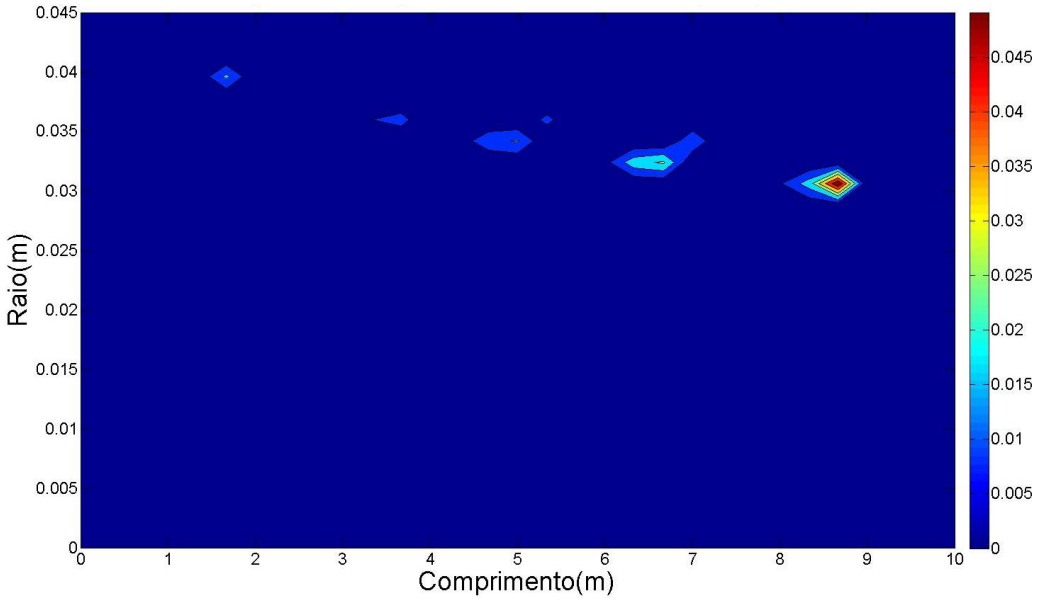


Figura 4.17. Curva de nível para a diferença de saturação de sólidos no domínio em 60 dias de simulação entre o Caso I original e o modificado com variação positiva de 50% no valor do coeficiente de termodifusão.

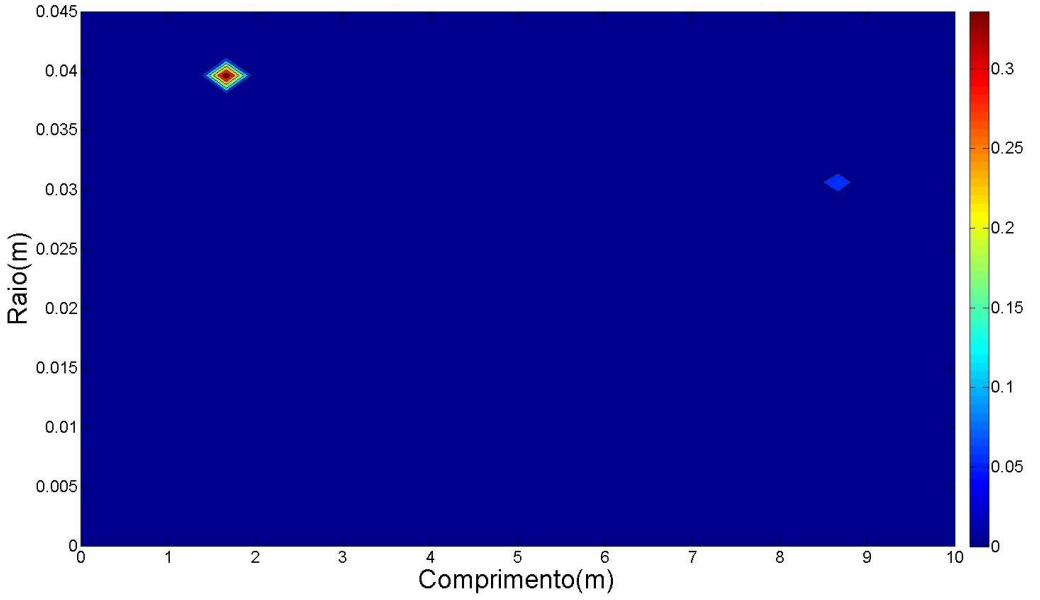


Figura 4.18. Curva de nível para a diferença de saturação de sólidos no domínio em 60 dias de simulação entre o Caso I original e o modificado com variação negativa de 50% no valor do coeficiente de termodifusão.

Fica evidente perceber pelos gráficos (Figuras 4.17 e 4.18) que as diferenças decorrentes da variação percentual no valor do coeficiente de termodifusão foram restritas à região de limite entre o seio do líquido e a fase parafínica cristalizada. Não houve, pois, alteração relevante no processo como um todo, apenas na região de transição entre a fase líquida da fase sólida, em que os efeitos difusivos são mais significativos.

Pode-se chegar à mesma conclusão também através dos gráficos comparativos (Figuras 4.19 e 4.20) que apresentam o módulo da diferença entre a variável concentração de n-C_{32} no caso modificado e no caso original. Fica visível que os gráficos de saturação e concentração de n-C_{32} são devidamente correlacionados, visto que o único componente que se cristaliza é o próprio n-dotriacontano.

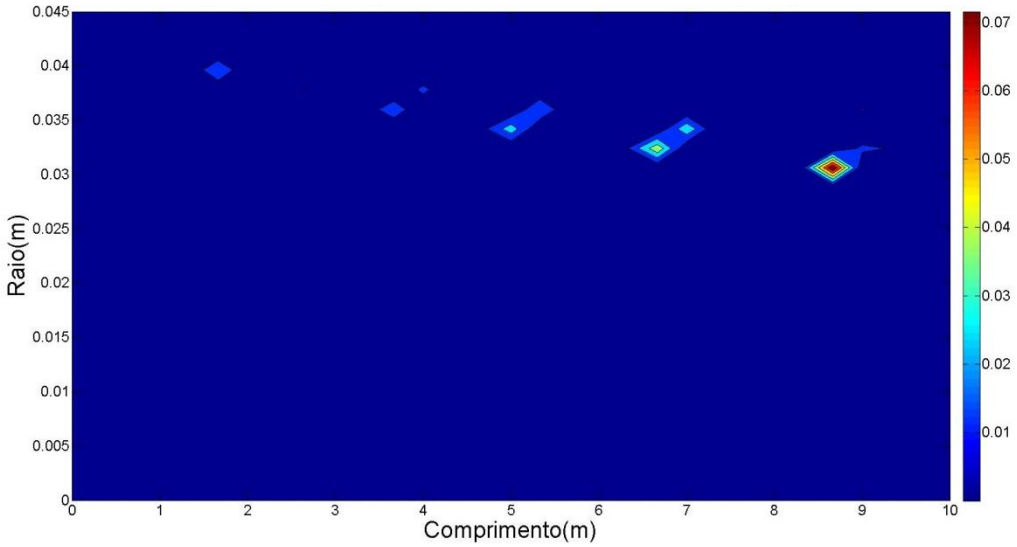


Figura 4.19. Curva de nível para a diferença de concentração de n-C_{32} no domínio em 60 dias de simulação entre o Caso I original e o modificado com variação positiva de 50% no valor do coeficiente de termodifusão.

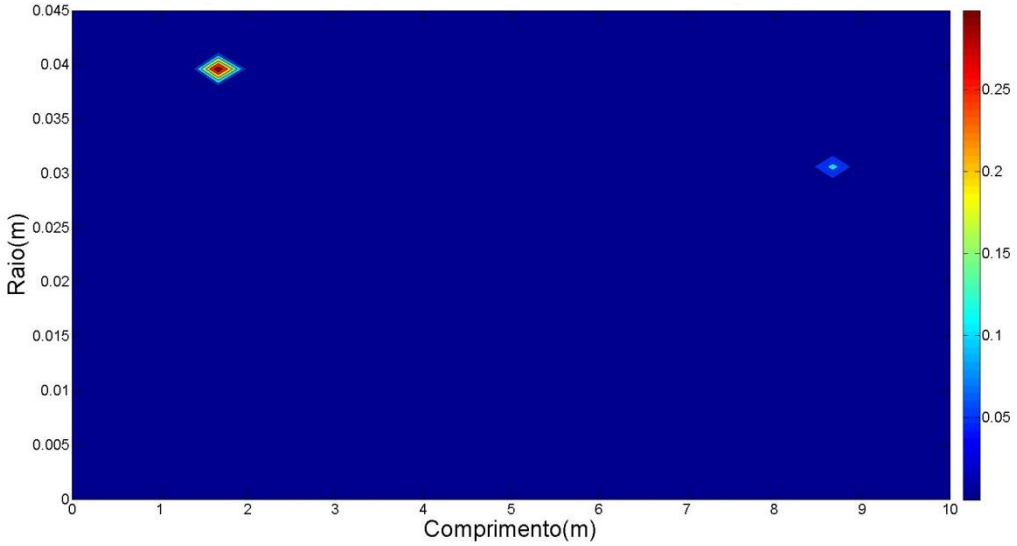


Figura 4.20. Curva de nível para a diferença de concentração de n-C_{32} no domínio em 60 dias de simulação entre o Caso I original e o modificado com variação negativa de 50% no valor do coeficiente de termodifusão.

4.1.3 - VARIAÇÕES NA VISCOSIDADE

Foram também realizadas variações na viscosidade dos componentes - um parâmetro relevante no cálculo do coeficiente de difusão molecular - para elaborar gráficos de análise de sensibilidade (Figuras 4.21, 4.22 e 4.23) quanto à saturação no domínio. Os valores de tal parâmetro no modelo original de Firoozabadi e colaboradores foram obtidos de dados experimentais (0,205 cP à 60 ºC para ambos componentes). Além da análise de sensibilidade, também foi feita uma simulação utilizando o valor de viscosidade para ambos os componentes obtidos através das seguintes correlações obtidas do livro de Carl Yaws (YAWS, 1999):

$$\log_{10} \mu_i = A + \frac{B}{T} + C\,T + D\,T^2 \tag{4.1}$$

em que A, B, C e D são constantes específicas para cada componente *i*.

O objetivo dessa simulação era avaliar se o modelo de viscosidade utilizado possui alguma influência relevante para o resultado final, no caso, a saturação no domínio.

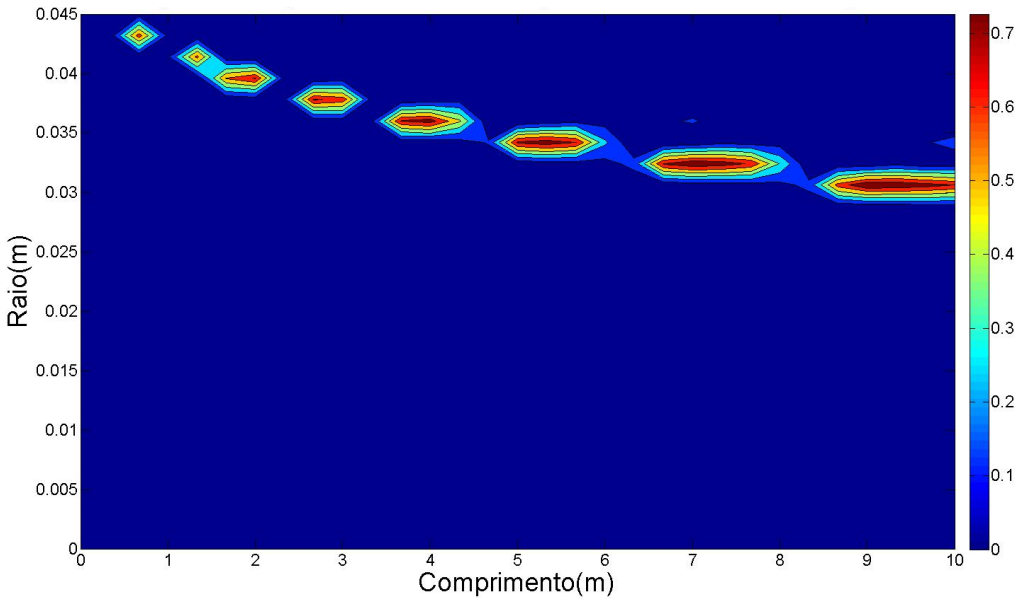


Figura 4.21. Curva de nível para a diferença de saturação de sólidos no domínio em 60 dias de simulação entre o Caso I original e o modificado com cálculo da viscosidade pelo modelo de Yaws.

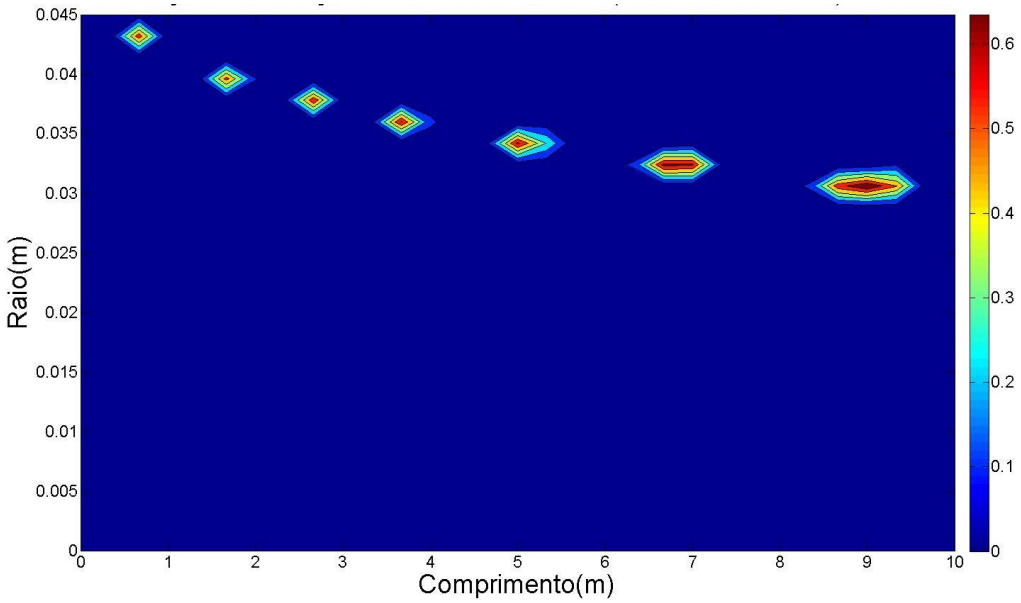


Figura 4.22. Curva de nível para a diferença de saturação de sólidos no domínio em 60 dias de simulação entre o Caso I original e o modificado com variação positiva de 50% no valor da viscosidade.

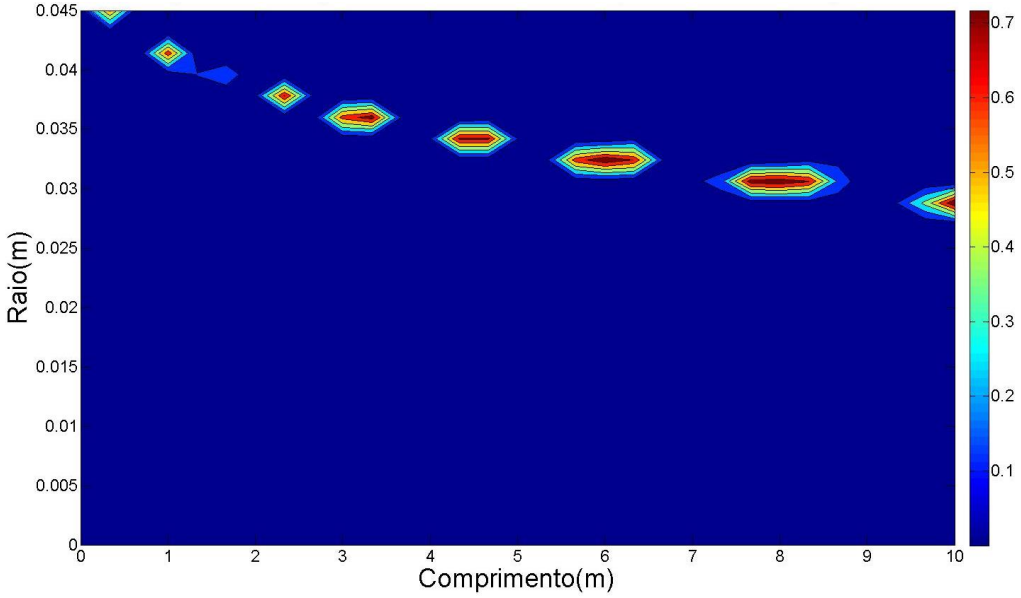


Figura 4.23. Curva de nível para a diferença de saturação de sólidos no domínio em 60 dias de simulação entre o Caso I original e o modificado com variação negativa de 50% no valor da viscosidade.

Pelas Figuras 4.21, 4.22 e 4.23 torna-se evidente que as alterações nos valores das viscosidades dos componentes têm baixa relevância no caso em questão; as mudanças foram restritas à região de limite entre o seio do líquido e a fase sólida. Como o domínio de simulação representado tem um comprimento reduzido, é possível que a variação não tenha levado a uma maior mudança nos resultados finais pelo simples fato de que não houve tempo de residência

suficiente para que tal mudança fosse capaz de alterar o depósito de parafinas. Além disso, alguns estudos indicaram que o valor do número de Reynolds e a deposição de sólidos têm uma forte relação de proporção direta, em especial, para valores de Reynolds muito baixos (<100) (RAMIREZ-JARAMILLO; LIRA-GALEANA; MANERO, 2004).

4.1.4 - SEM TERMODIFUSÃO

Além de avaliar o efeito que as variações no valor do coeficiente de termodifusão causam no sistema em estudo, o trabalho em questão também busca compreender até que ponto os efeitos termodifusivos são importantes para o processo de deposição de parafinas. Para isso foi simulada uma versão do Caso I em que foi desconsiderado o efeito da termodifusão, ou seja, o coeficiente de termodifusão foi zerado de modo a apenas observar a participação da difusão molecular na deposição.

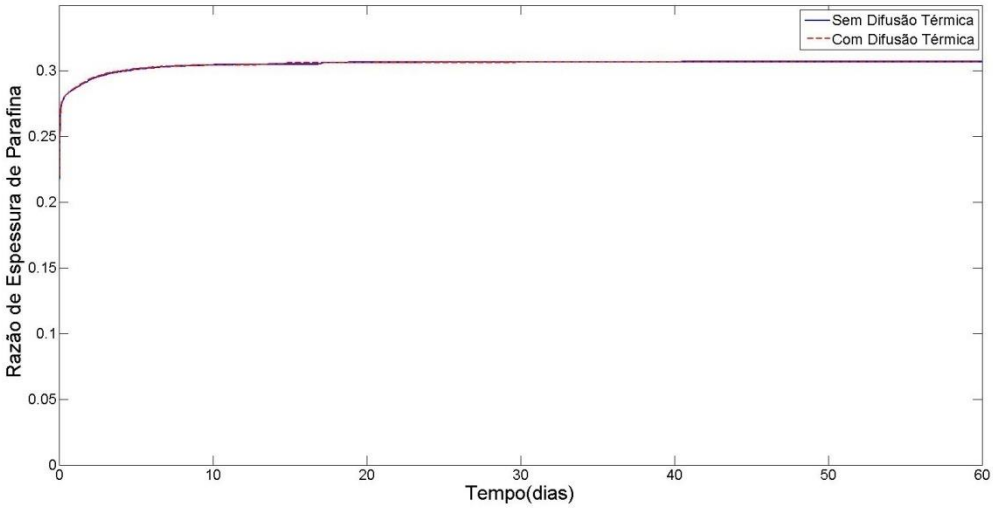


Figura 4.24. Gráfico de comparação da razão de espessura de parafina entre o Caso I original e o modificado em que se desconsidera a difusão térmica.

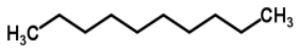
A Figura 4.24 apresenta a evolução temporal da razão de espessura — variável definida como a razão entre a espessura média do depósito e o raio interno do duto — do Caso I original e do Caso I sem termodifusão.

Essa figura apresenta, portanto, de forma bastante contundente a conclusão de que, para o caso em análise, não há nenhuma influência visível da termodifusão na deposição de n-C_{32}.

4.2 - CASO II: TUBO LONGO

O segundo caso foi também proposto como forma de analisar o desempenho teórico do modelo para a mesma mistura binária de dois alcanos lineares, n-decano (n-C_{10}) e n-dotriacontano (n-C_{32}) do Caso I (Figura 4.25), porém em um duto com maiores dimensões. O tempo total de simulação foi 60 dias e foram registrados os valores das variáveis de interesse em 12 pontos selecionados, especificamente 30 minutos, 6 horas, 1 dia, 3 dias, 6 dias, 8 dias, 12 dias, 15 dias, 20 dias, 30 dias, 45 dias e 60 dias.

90% n-C_{10}:



10% n-C_{32}:

Figura 4.25. Composição molar da mistura do Caso II e fórmula química dos componentes n-decano (n-C_{10}) e n-dotriacontano (n-C_{32}).

Assim como no primeiro caso, a resistência térmica da parede do duto é desprezada. Os dados importantes são listados na Tabela 4.2:

Tabela 4.2. Condições em que foram realizadas as simulações do Caso II.

Parâmetro	Valor	Unidade
Raio	0,150	m
Comprimento	1000	m
Temperatura Externa	315	K
Z_{decano}	0,90	-
$Z_{dotriacontano}$	0,10	-
Velocidade de Entrada	0,008	m/s
Pressão de Saída	10^6	Pa
Temperatura do Fluido	340	K

4.2.1 - CASO ORIGINAL

4.2.1.A - PERFIL DE TEMPERATURA

Os primeiros gráficos analisados foram os perfis de temperatura apresentados nas Figuras 4.26 e 4.27. Os gráficos apresentam os perfis obtidos no primeiro e no último tempo de simulação registrados, respectivamente 30 minutos e 60 dias.

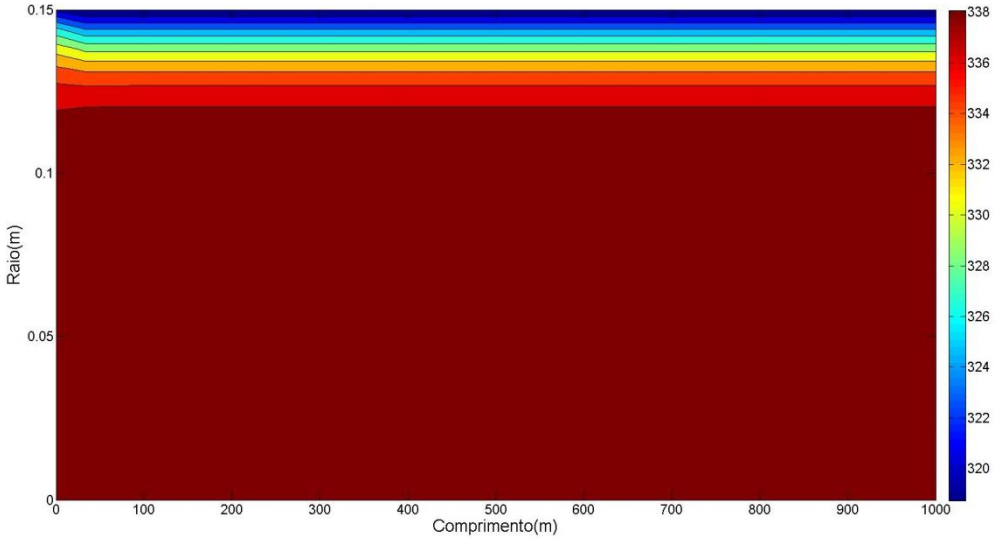


Figura 4.26. Curva de nível da temperatura no domínio em 30 min de simulação para o Caso II original.

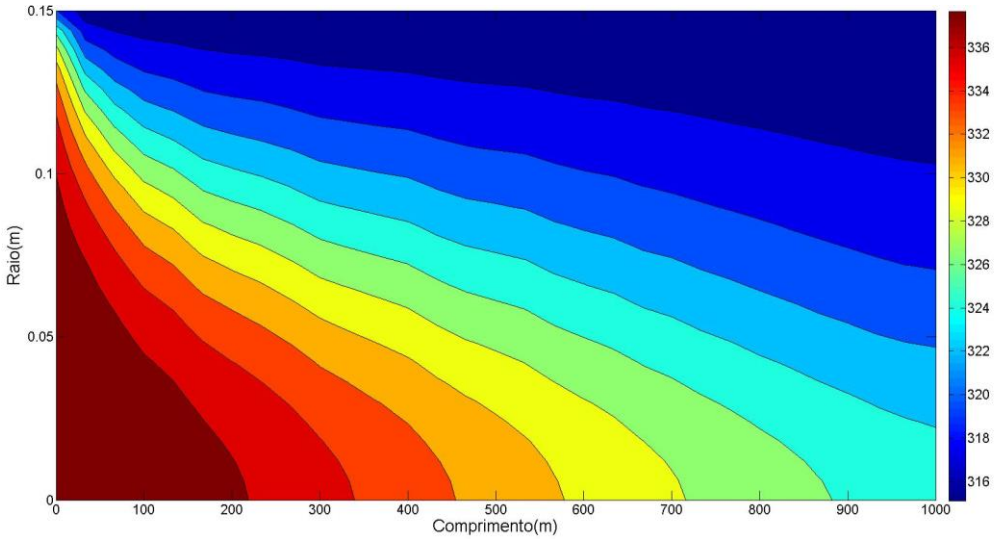


Figura 4.27. Curva de nível da temperatura no domínio em 60 dias de simulação para o Caso II original.

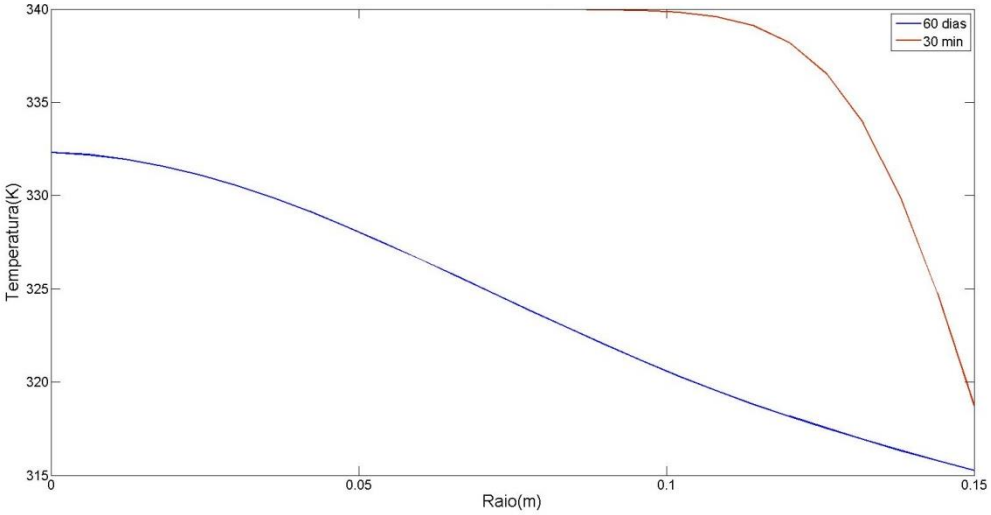


Figura 4.28. Gráfico comparativo da distribuição radial de temperatura para distância axial de 5 m para o Caso II original.

A Figura 4.28 apresenta a evolução do perfil térmico radial em distância axial de 5 m. Essa evolução corrobora para afirmação de que ainda não foi estabelecido um estado estacionário para o gradiente térmico.

4.2.1.B - SATURAÇÃO DE SÓLIDOS

Outro conjunto de gráficos importantes para a análise são os que apresentam a saturação de sólidos no domínio (Figuras 4.29, 4.30, 4.31 e 4.32), isto é a fração de sólidos, uma informação útil para se determinar visualmente o bloqueio da tubulação pelos depósitos de parafina cristalizada.

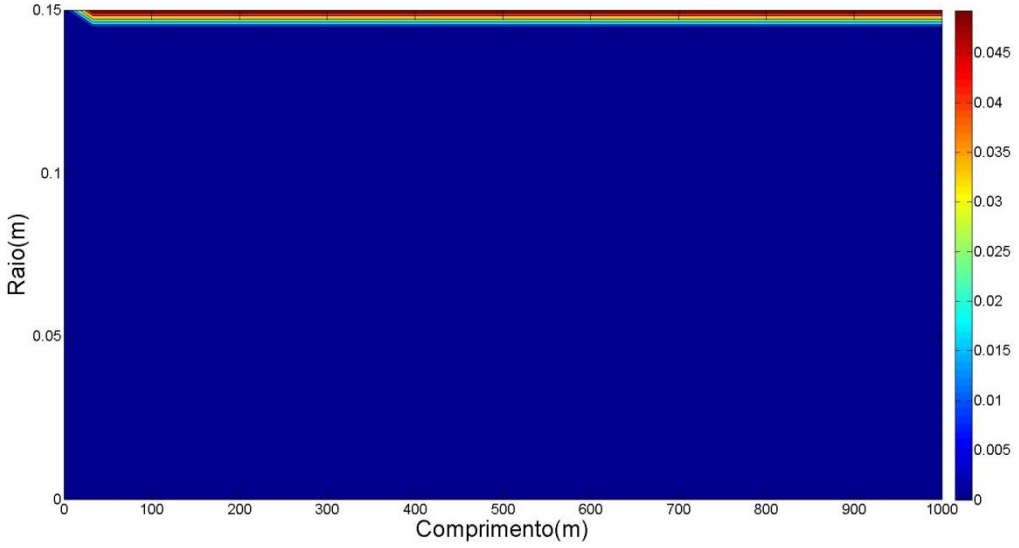


Figura 4.29. Curva de nível da saturação de sólidos no domínio em 30 min de simulação para o Caso II original.

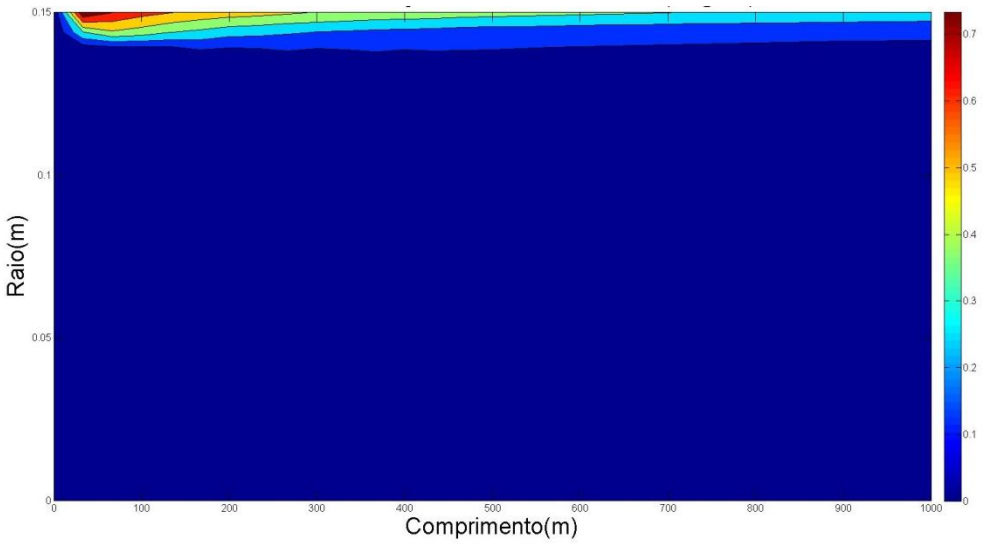


Figura 4.30. Curva de nível da saturação de sólidos no domínio em 6 dias de simulação para o Caso II original.

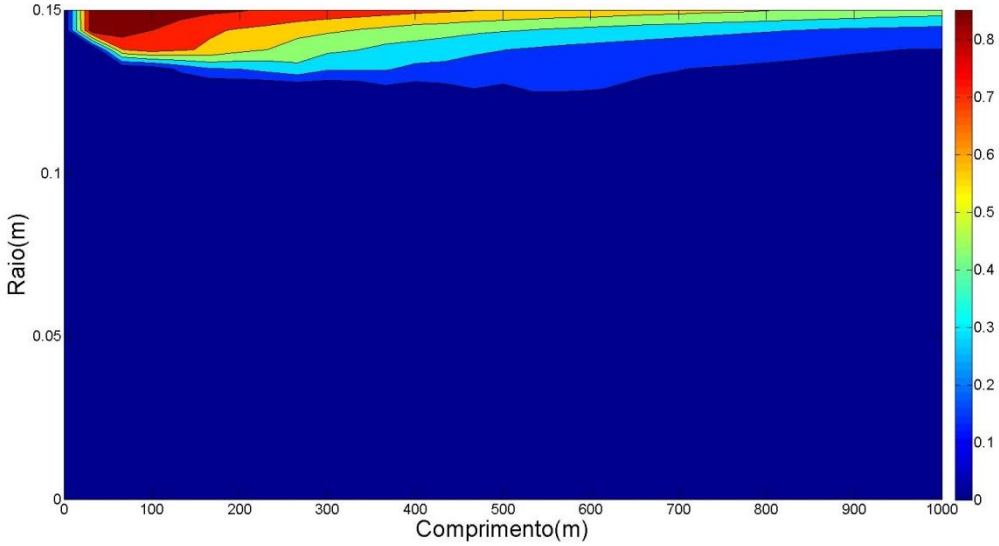


Figura 4.31. Curva de nível da saturação de sólidos no domínio em 20 dias de simulação para o Caso II original.

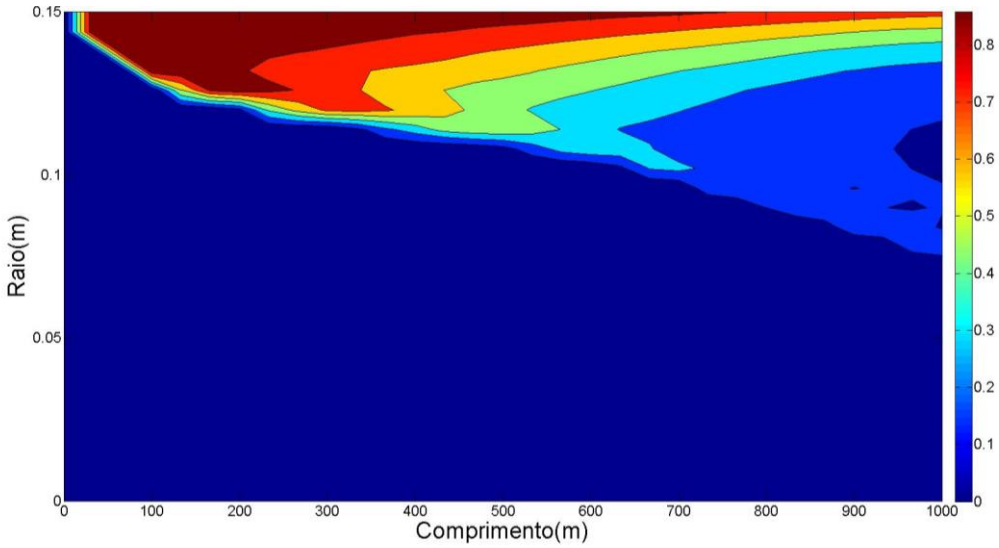


Figura 4.32. Curva de nível da saturação de sólidos no domínio em 60 dias de simulação para o Caso II original.

Assim como no Caso I, o modelo foi capaz de representar satisfatoriamente o processo de deposição ao longo de 60 dias. A mesma tendência de equilíbrio que no caso anterior é observada no Caso Longo. Todavia, de forma distinta do Caso I, o depósito de parafinas não ocorreu em maior intensidade na região final do duto — algo que seria esperado de se ocorrer uma vez que tal região é a mais fria do sistema — mas sim numa região intermediária do mesmo. Comportamentos similares foram reportados na literatura para longas tubulações. Ramirez-Jaramillo e Lira-Galeana (RAMIREZ-JARAMILLO; LIRA-GALEANA; MANERO, 2004) propõem uma explicação para tal fenômeno que credita a redução gradual do gradiente térmico

ao longo do duto como razão para a redução na deposição de parafinas em distâncias maiores. Sem a principal força motriz em ação, a difusão radial é reduzida e o fluxo mássico radial diminui como consequência

4.2.1.C - CONCENTRAÇÃO DE N-C_{32}

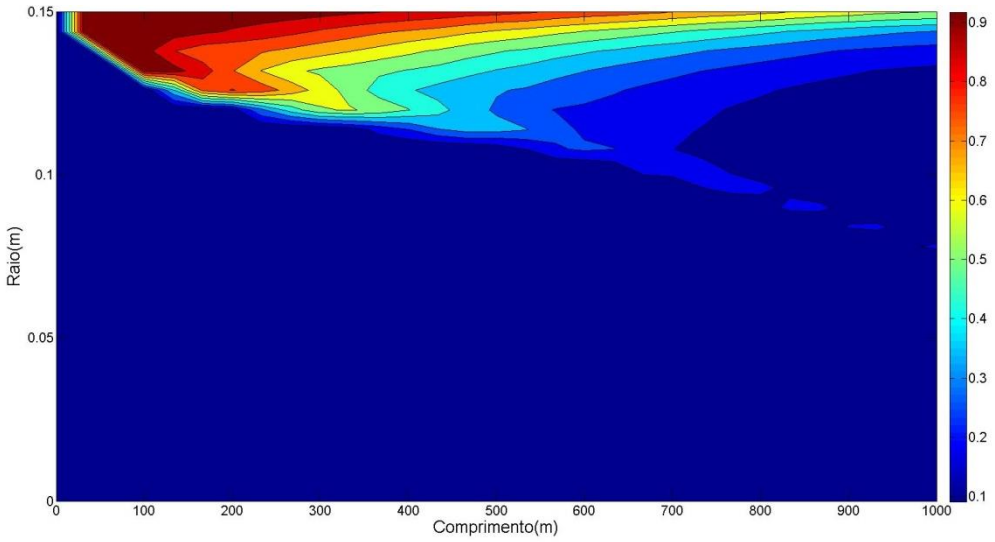


Figura 4.33. Curva de nível da concentração de n-C_{32} no domínio em 60 dias de simulação para o Caso II original.

Novamente é interessante notar a similaridade do perfil da figura anterior (Figura 4.33) ao da Figura 4.32, apresentando o mesmo comportamento anômalo observado anteriormente.

4.2.1.D - COEFICIENTE DE TERMODIFUSÃO

A Figura 4.34 apresenta o comportamento do Coeficiente de Termodifusão D_T ao longo do domínio. É interessante notar a evolução do perfil dos valores do coeficiente de termodifusão ao longo do domínio, que se apresenta bem dissimilar do Caso I. Esse perfil é bastante semelhante, no entanto, ao perfil térmico do presente caso, sugerindo uma dependência do coeficiente de termodifusão com a temperatura.

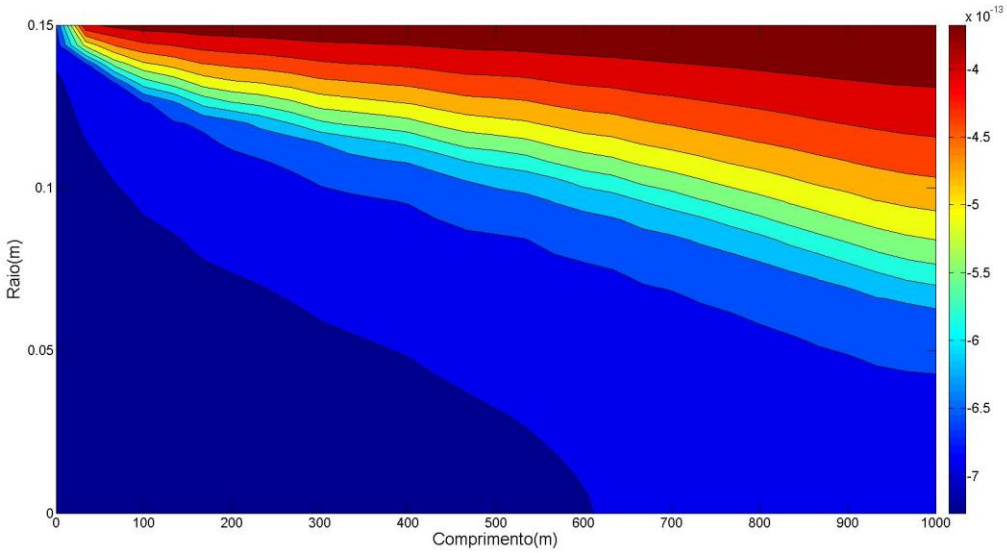


Figura 4.34. Curva de nível do coeficiente de termodifusão no domínio em 60 dias de simulação para o Caso II original.

4.2.2 - VARIAÇÕES NO COEFICIENTE DE TERMODIFUSÃO

De modo a analisar a influência dos efeitos termodifusivos foi realizada uma análise de sensibilidade do modelo na variável D_T. A análise envolveu realizar variações de -50%, -10%, 10% e 50% no valor calculado da variável. Os resultados são apresentados nas Figuras 4.35, 4.36, 4.37 e 4.38:

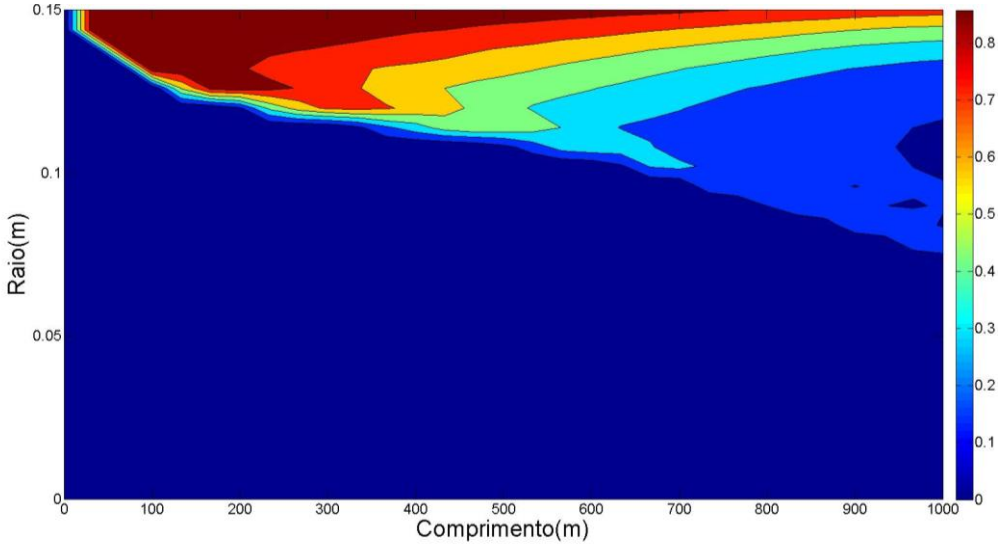


Figura 4.35. Curva de nível da saturação de sólidos no domínio em 60 dias de simulação para o Caso II modificado com variação positiva de 10% no valor do coeficiente de termodifusão.

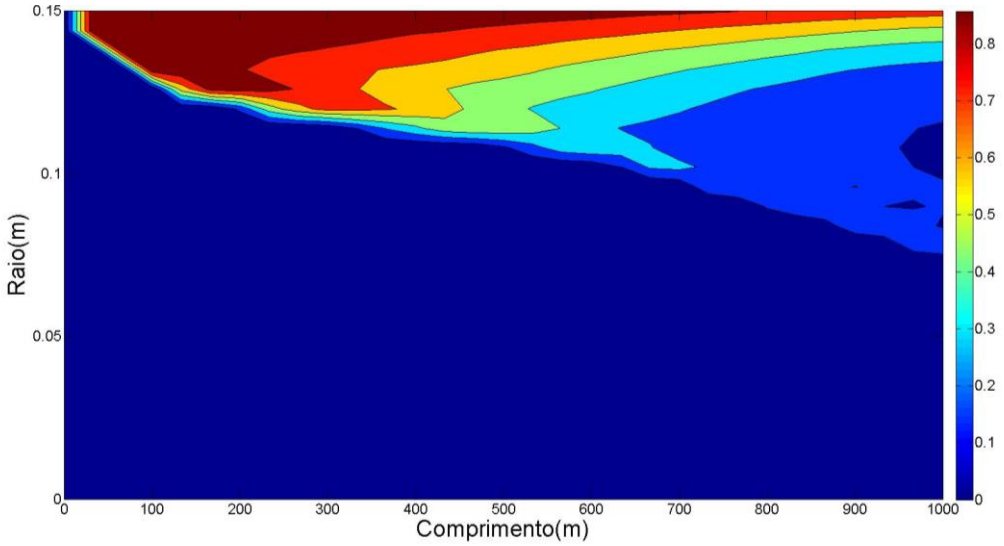


Figura 4.36. Curva de nível da saturação de sólidos no domínio em 60 dias de simulação para o Caso II modificado com variação positiva de 50% no valor do coeficiente de termodifusão.

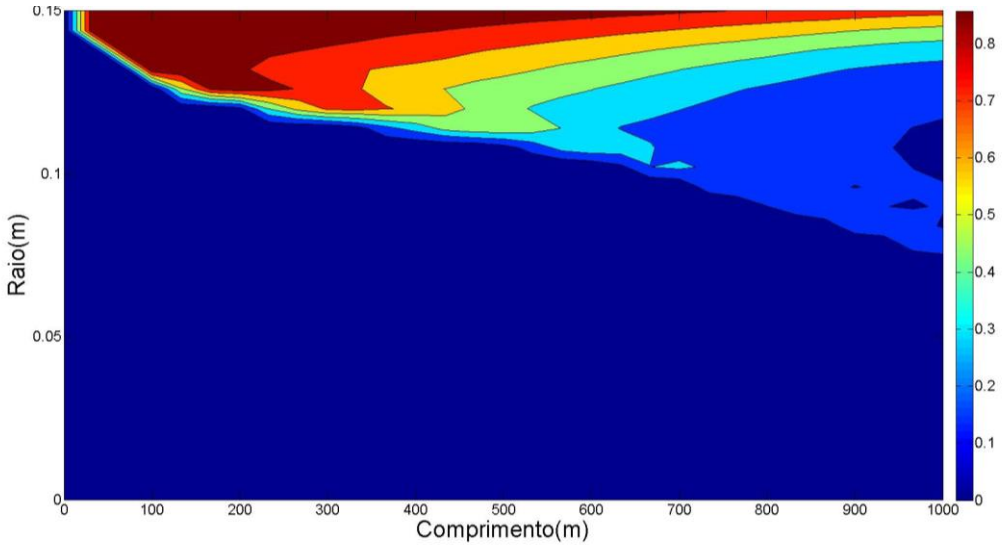


Figura 4.37. Curva de nível da saturação de sólidos no domínio em 60 dias de simulação para o Caso II modificado com variação negativa de 10% no valor do coeficiente de termodifusão.

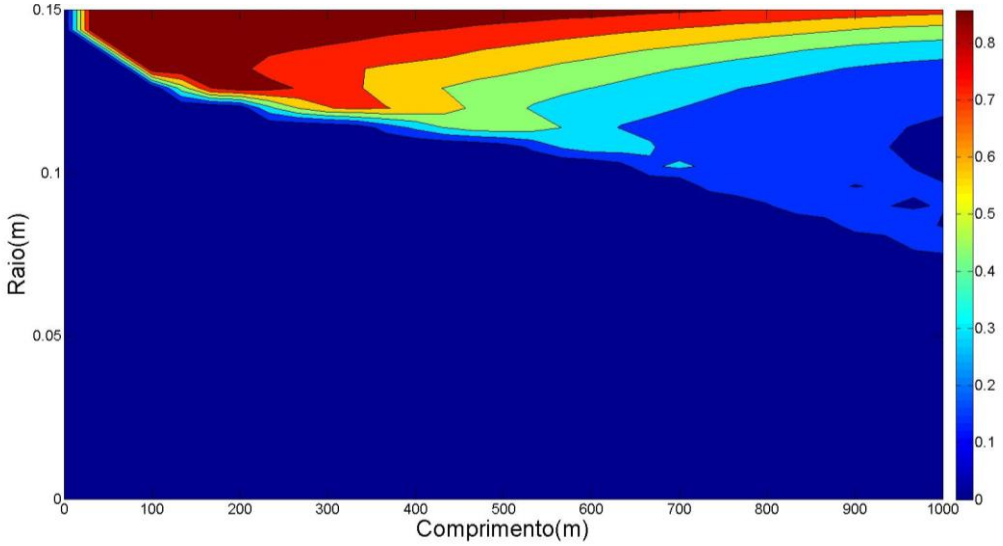


Figura 4.38. Curva de nível da saturação de sólidos no domínio em 60 dias de simulação para o Caso II modificado com variação negativa de 50% no valor do coeficiente de termodifusão.

De forma a se poder comparar o resultado obtido pelas modificações com o resultado original, foram elaborados gráficos comparativos que apresentam o módulo da diferença entre a variável saturação no caso modificado e no caso original.

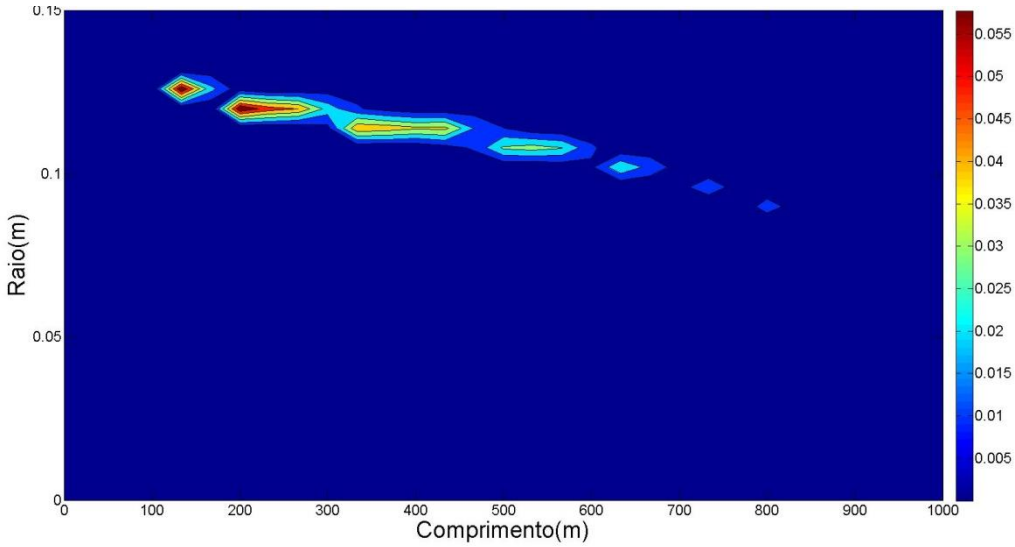


Figura 4.39. Curva de nível para a diferença de saturação de sólidos no domínio em 60 dias de simulação entre o Caso II original e o modificado com variação positiva de 50% no valor do coeficiente de termodifusão.

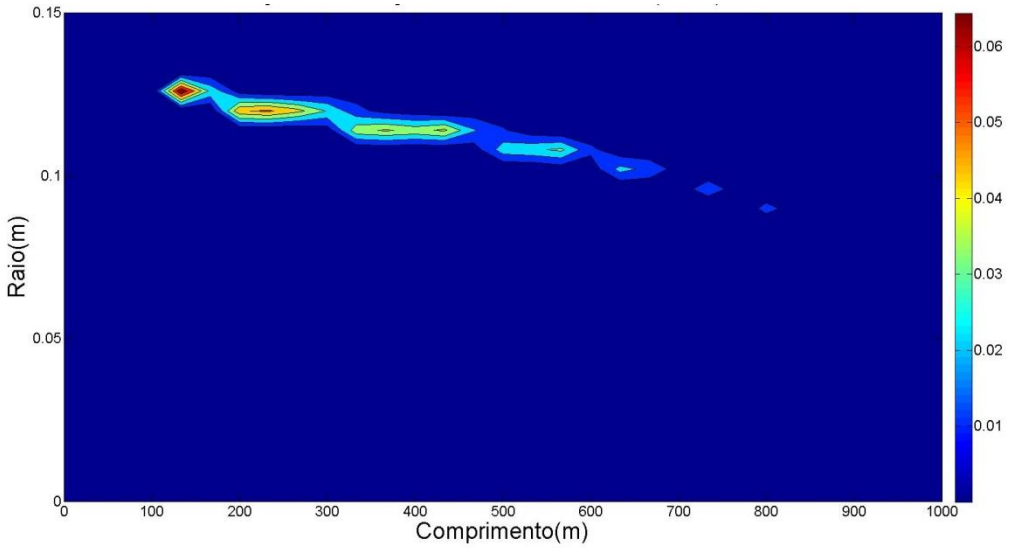


Figura 4.40. Curva de nível para a diferença de saturação de sólidos no domínio em 60 dias de simulação entre o Caso II original e o modificado com variação negativa de 50% no valor do coeficiente de termodifusão.

Novamente fica evidente perceber pelos gráficos (Figuras 4.39 e 4.40), que só houve alguma modificação nos resultados, na região de limite entre o seio do líquido e a fase parafínica.

4.2.3 - VARIAÇÕES NA VISCOSIDADE

De forma similar ao Caso I, foram também realizadas variações na viscosidade dos componentes de modo a elaborar gráficos de análise de sensibilidade (Figuras 4.41, 4.42 e 4.43) quanto à saturação no domínio. Novamente foram utilizadas variações de ±50%, além do uso da viscosidade calculada através das Correlações de Yaws (YAWS, 1999).

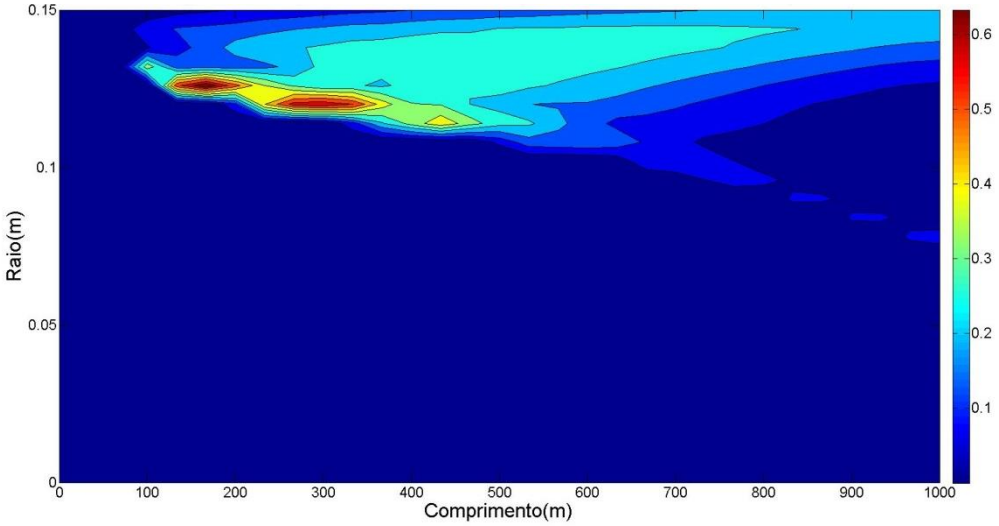


Figura 4.41. Curva de nível para a diferença de saturação de sólidos no domínio em 60 dias de simulação entre o Caso II original e o modificado com cálculo da viscosidade pelo modelo de Yaws.

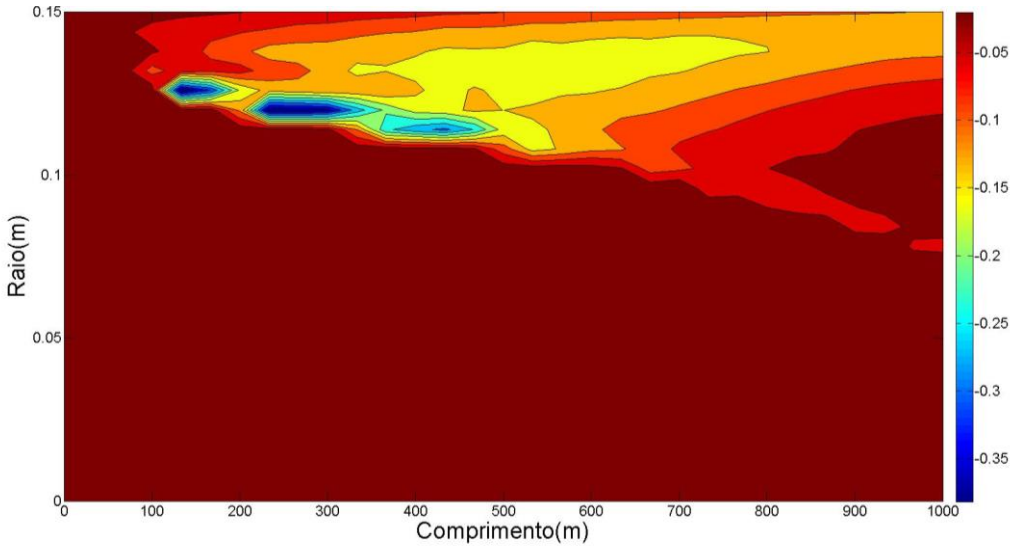


Figura 4.42. Curva de nível para a diferença de saturação de sólidos no domínio em 60 dias de simulação entre o Caso II original e o modificado com variação positiva de 50% no valor da viscosidade.

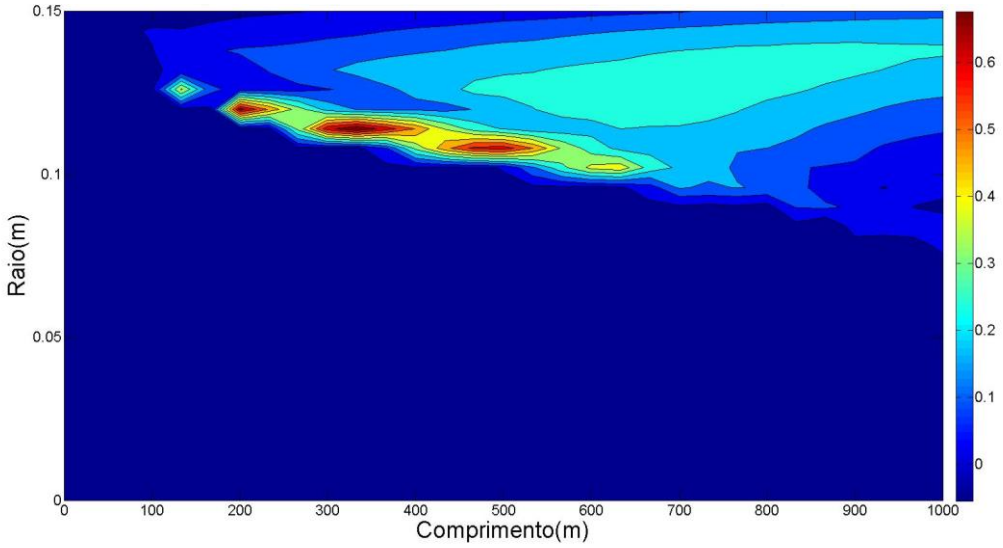


Figura 4.43. Curva de nível para a diferença de saturação de sólidos no domínio em 60 dias de simulação entre o Caso II original e o modificado com variação negativa de 50% no valor da viscosidade.

Pelas Figuras 4.41, 4.42 e 4.43 torna-se evidente que, diferente do Caso I, as alterações nos valores das viscosidades dos componentes têm alta relevância no caso em questão. Como o domínio de simulação tem um comprimento alongado, a variação de viscosidade foi capaz de alterar o perfil do depósito de parafinas. Vale ressaltar que, como os casos reais da Indústria do Petróleo envolvem tubulações de diâmetros consideráveis e comprimentos colossais, a importância de se utilizar valores fidedignos de viscosidade se torna clara, uma vez que, como demonstrado pelas Figuras 4.41, 4.42 e 4.43, pequenas variações de viscosidade têm influência considerável nos resultados finais de simulação.

4.2.4 - SEM TERMODIFUSÃO

Também foi simulada uma versão do Caso II em que foi desconsiderado o efeito da termodifusão, ou seja, o coeficiente de termodifusão foi zerado de modo a apenas observar a participação da difusão molecular na deposição.

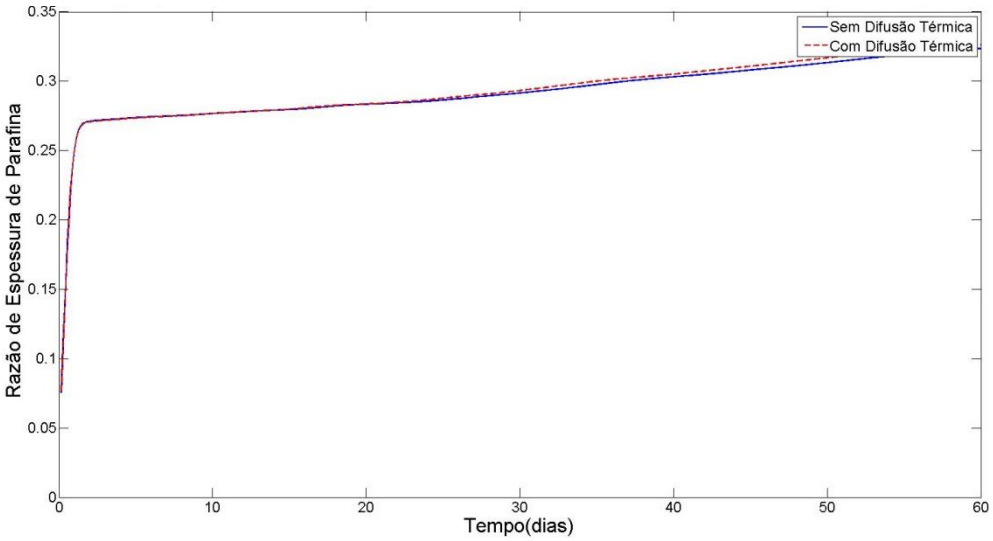


Figura 4.44. Gráfico de comparação da razão de espessura de parafina entre o Caso II original e o modificado em que se desconsidera a difusão térmica.

A Figura 4.44 apresenta a evolução temporal da razão de espessura - variável definida como a razão entre a espessura média do depósito e o raio interno do duto - do Caso II original e do Caso II sem termodifusão.

Essa figura demonstra que, diferente do Caso I, ao não se considerar a termodifusão, ocorre uma pequena redução na deposição de n-C_{32} para tempos mais elevados, no caso em questão, a partir de 30-40 dias.

4.3 - CASO III: CORDOBA E SCHALL

O terceiro caso foi proposto como forma de analisar o desempenho do modelo frente aos dados experimentais para deposição de parafinas obtidos por Cordoba e Schall c para a mistura binária de um alcano linear leve, n-octano (n-C_8), e um cicloalcano pesado, nonadecilciclohexano (ciclo-C_6C_{19}) (Figura 4.45). O tempo total de simulação foi 120 minutos e foram registrados os valores das variáveis de interesse em 9 tempos selecionados, especificamente 1 minuto, 3 minutos, 5 minutos, 10 minutos, 30 minutos, 40 minutos, 60 minutos, 90 minutos e 120 minutos.

67% n-C_8:

33% ciclo-C_6C_{19}:

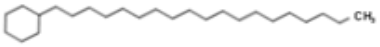


Figura 4.45. Composição molar da mistura do Caso III e fórmula química dos componentes n-octano (n-C8) e nonadecilciclohexano (cicloC6C19).

Diferente dos dois primeiros casos, a resistência térmica da parede do duto foi levada em consideração. Os dados importantes são listados na Tabela 4.3:

Tabela 4.3. Condições em que foram realizadas as simulações do Caso III.

Parâmetro	Valor	Unidade
Raio Interno	0,000184	m
Raio Externo	0,003175	m
Comprimento	0,254	m
Temperatura Externa	273,15	K
k_{Tubo}	17,14	W/m.K
Cp_{Tubo}	750	J/mol.K
ρ_{Tubo}	2230	kg/m³
Z_{octano}	0,6718	-
$Z_{cicloC6C19}$	0,3282	-
Velocidade de Entrada	0,1	m/s
Pressão de Saída	10^6	Pa
Temperatura do Fluido	298,05	K

4.3.1 - CASO ORIGINAL

4.3.1.A - PERFIL DE TEMPERATURA

Os primeiros gráficos analisados foram os perfis de temperatura apresentados nas Figuras 4.46, e 4.47. Os gráficos apresentam os perfis obtidos no primeiro e no último tempo de simulação registrados, respectivamente 1 minuto e 120 minutos.

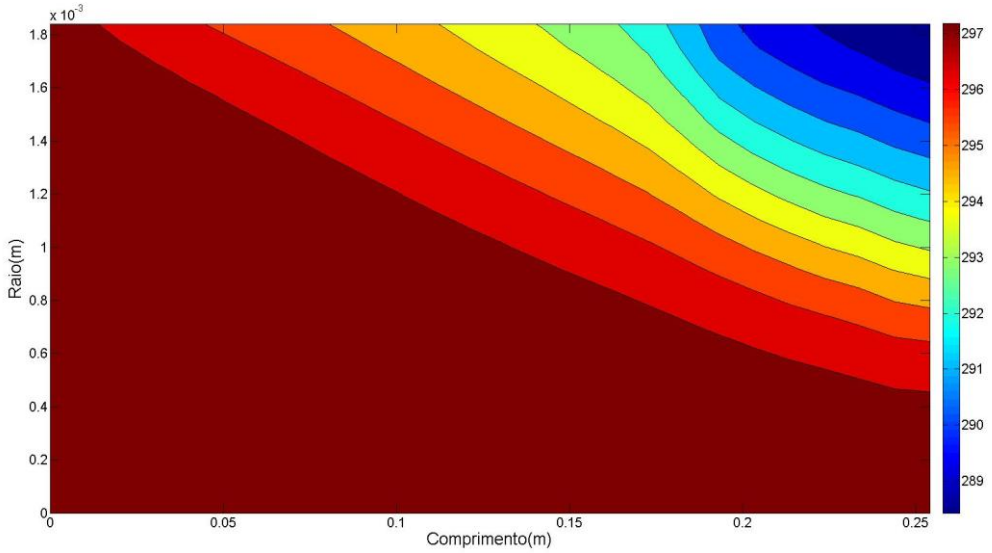


Figura 4.46. Curva de nível da temperatura no domínio em 1 min de simulação para o Caso III original.

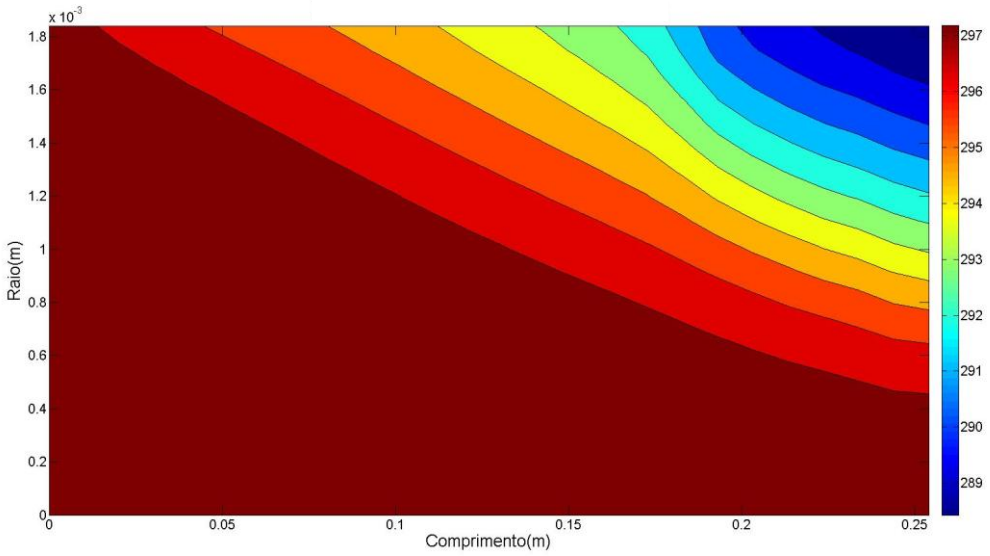


Figura 4.47. Curva de nível da temperatura no domínio em 120 min de simulação para o Caso III original.

Pelas Figuras 4.46 e 4.47, nota-se que o perfil térmico é bastante diferente quando se considera a resistência térmica da parede do duto, algo que pode influenciar de forma significativa na deposição de parafinas, uma vez que o processo de cristalização só dá início a partir da TIAC informada no modelo. Além disso, não foi realizada uma comparação entre a distribuição radial de temperatura em diferentes tempos, pois o estado estacionário do gradiente

térmico é alcançado muito rapidamente, como se pode notar pela similaridade entre essas duas figuras.

4.3.1.B - SATURAÇÃO DE SÓLIDOS

Outro conjunto de gráficos importantes para a análise são os que apresentam a saturação de sólidos no domínio, isto é a fração de sólidos, uma informação útil para se determinar visualmente o bloqueio da tubulação pelos depósitos de parafina cristalizada. As Figuras 4.48, 4.49, 4.50 e 4.51 apresentam as curvas de nível da saturação de sólidos no domínio nos tempos de 1 min, 10 min, 60 min e 120 min de simulação, respectivamente.

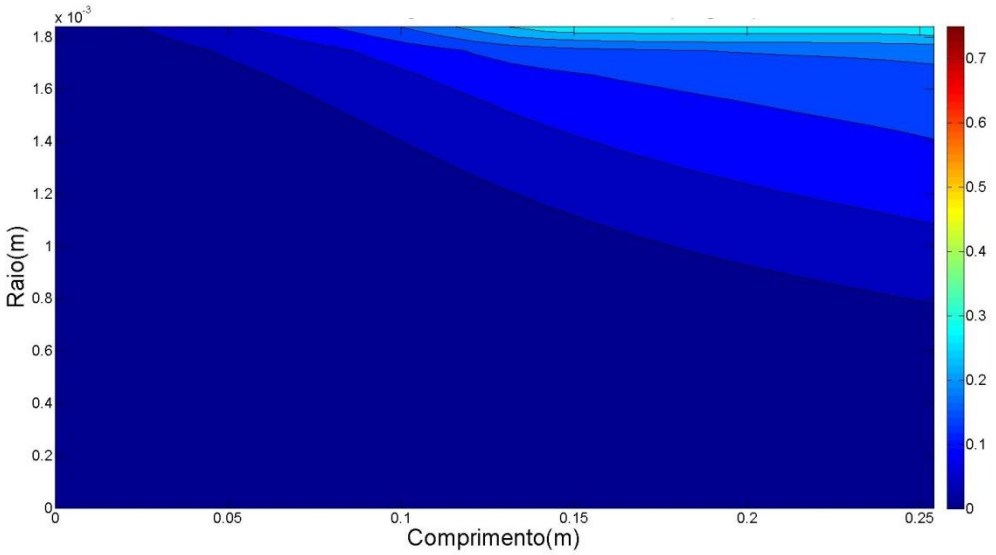


Figura 4.48. Curva de nível da saturação de sólidos no domínio em 1 min de simulação para o Caso III original.

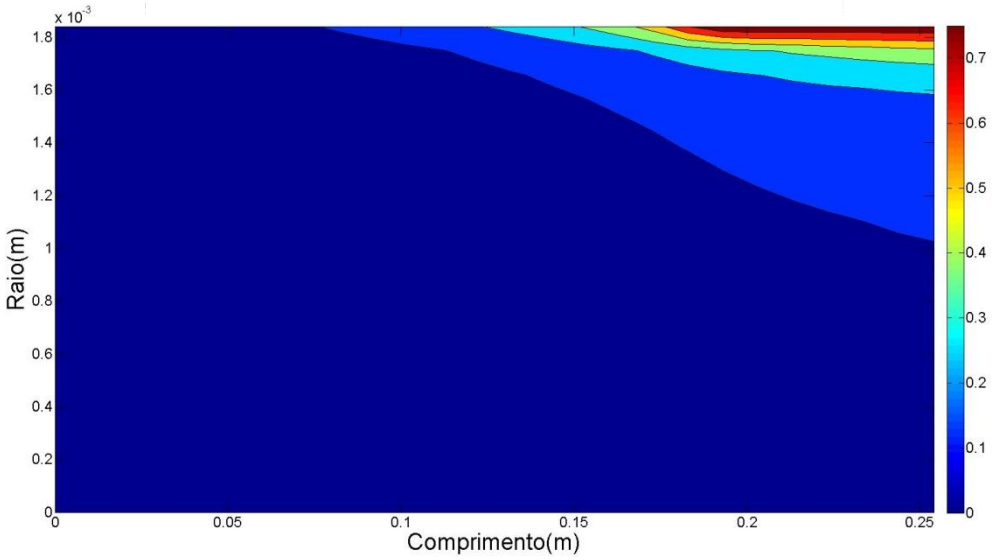


Figura 4.49. Curva de nível da saturação de sólidos no domínio em 10 min de simulação para o Caso III original.

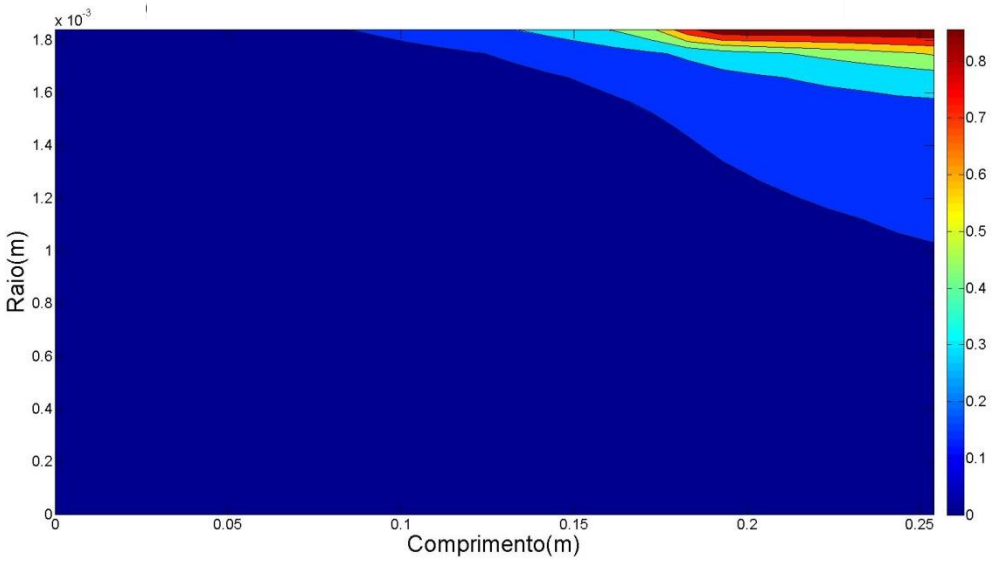


Figura 4.50. Curva de nível da saturação de sólidos no domínio em 60 min de simulação para o Caso III original.

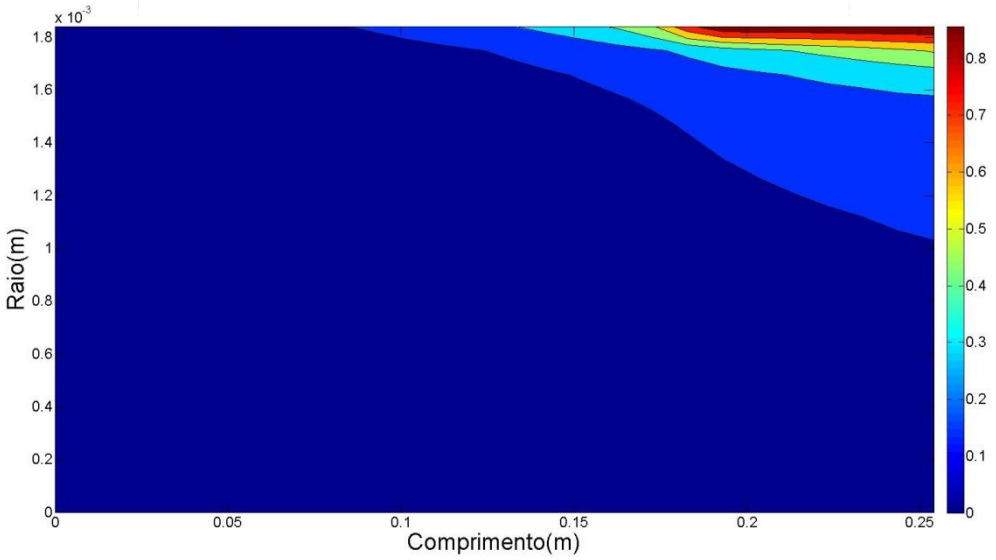


Figura 4.51. Curva de nível da saturação de sólidos no domínio em 120 min de simulação para o Caso III original.

A mesma tendência de estado estacionário que nos casos anteriores é novamente observada no terceiro caso. O perfil de deposição analisado é semelhante ao do Caso I, uma vez que o duto analisado no Caso III apresenta dimensões diminutas, característica do experimento em nível laboratorial executado por Cordoba e Schall.

4.3.1.C - CONCENTRAÇÃO DE CICLOC_6C_{19}

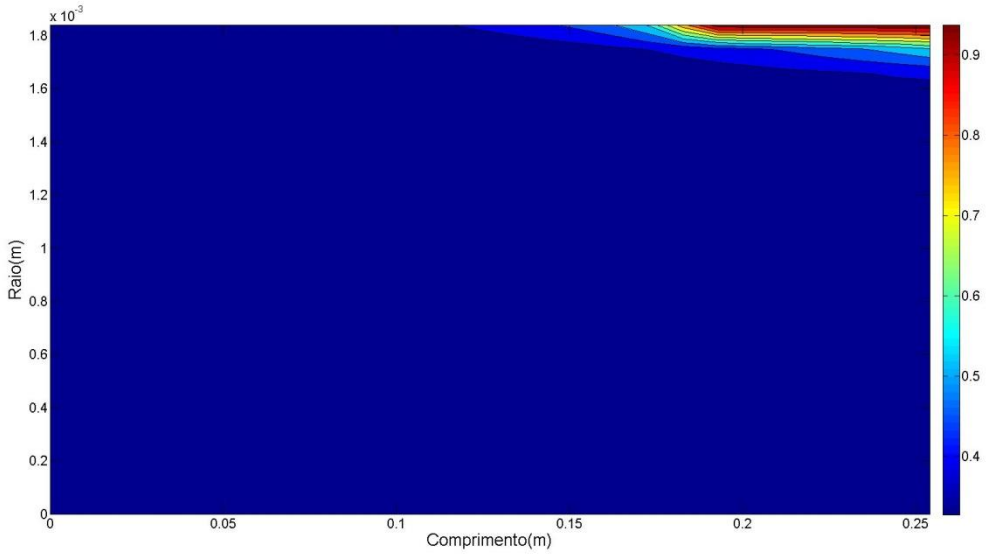


Figura 4.52. Curva de nível da concentração de cicloC_6C_{19} em 120 min de simulação para o Caso III original.

É interessante perceber que para o par de hidrocarbonetos estudado no Caso III a deposição do componente pesado aparenta ser muito menos significativa do que nos outros dois casos anteriores (vide Figura 4.52).

Uma grande diferença está no tempo de simulação que é muito maior para os Casos I e II, permitindo que o sistema atinja maiores saturações de sólidos. Também é possível que para o par de componentes do Caso III, a difusão molecular seja menos atuante (menor valor do coeficiente de difusão molecular ou menor gradiente composicional por um processo de cristalização do componente pesado mais lento).

4.3.1.D - COEFICIENTE DE TERMODIFUSÃO

A Figura 4.53 apresenta o comportamento do Coeficiente de Termodifusão D_T ao longo do domínio.

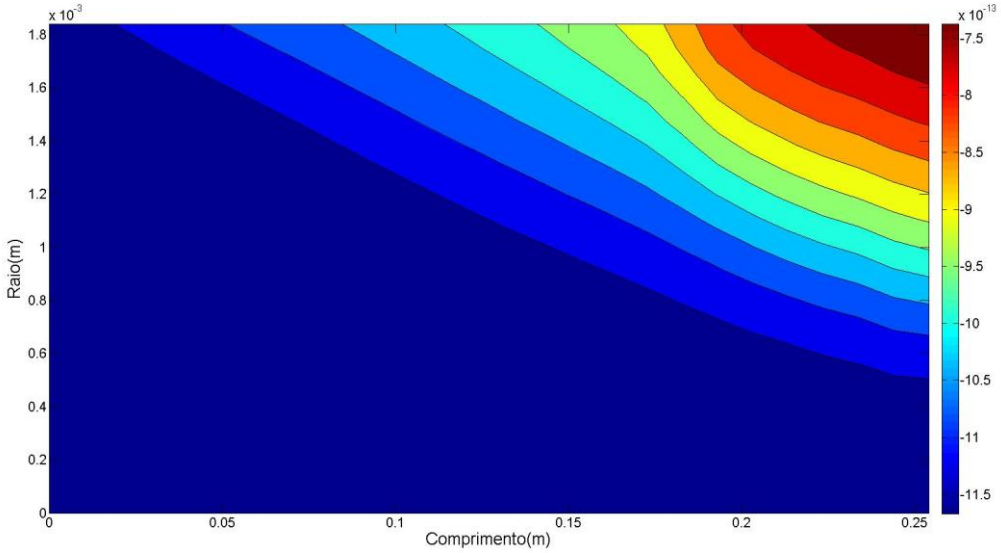


Figura 4.53. Curva de nível do coeficiente de termodifusão em 120 min de simulação para o Caso III original.

Similar aos casos anteriores, é possível identificar a forte semelhança entre a curva de nível do coeficiente de termodifusão e a curva de nível de temperatura, reforçando a forte dependência entre o coeficiente de termodifusão e a temperatura.

4.3.2 - VARIAÇÕES NO COEFICIENTE DE TERMODIFUSÃO

De modo a analisar a influência dos efeitos termodifusivos foi realizada uma análise de sensibilidade do modelo na variável D_T . A análise envolveu realizar variações de -50%, -10%, +10% e +50% no valor calculado da variável. As figuras com os resultados são apresentadas a seguir (Figura 4.54, 4.55, 4.56 e 4.57):

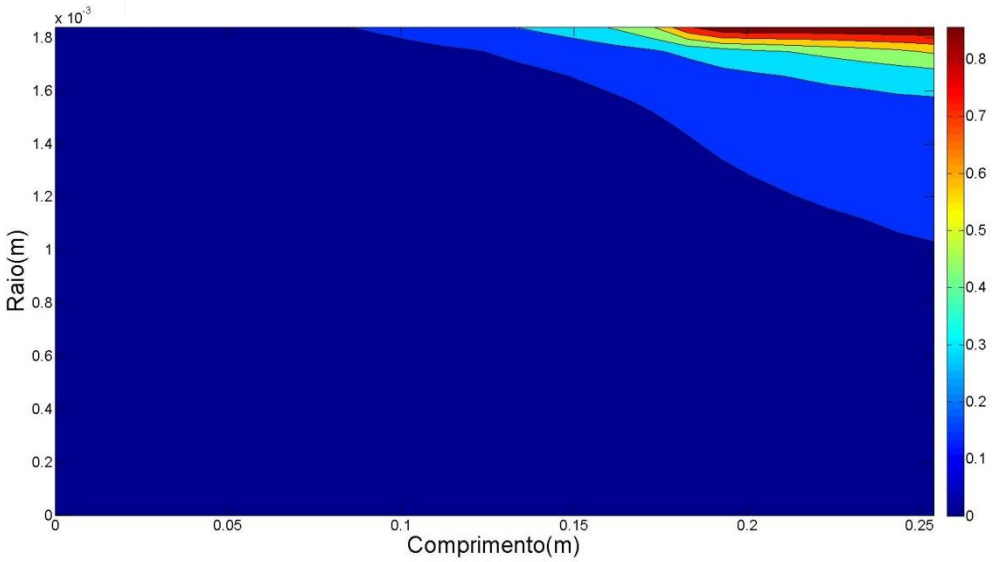


Figura 4.54. Curva de nível da saturação de sólidos no domínio em 120 min de simulação para o Caso III modificado com variação positiva de 10% no valor do coeficiente de termodifusão.

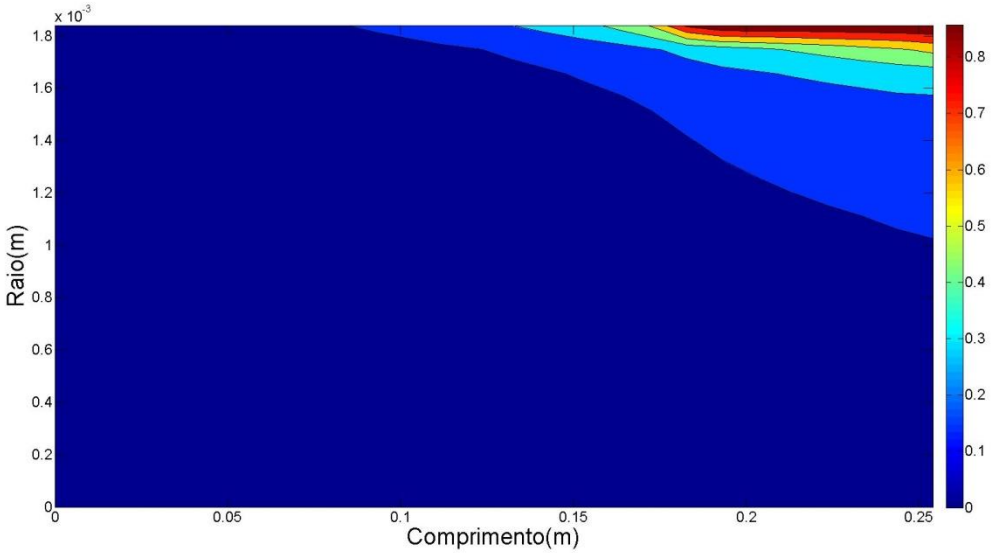


Figura 4.55. Curva de nível da saturação de sólidos no domínio em 120 min de simulação para o Caso III modificado com variação positiva de 50% no valor do coeficiente de termodifusão.

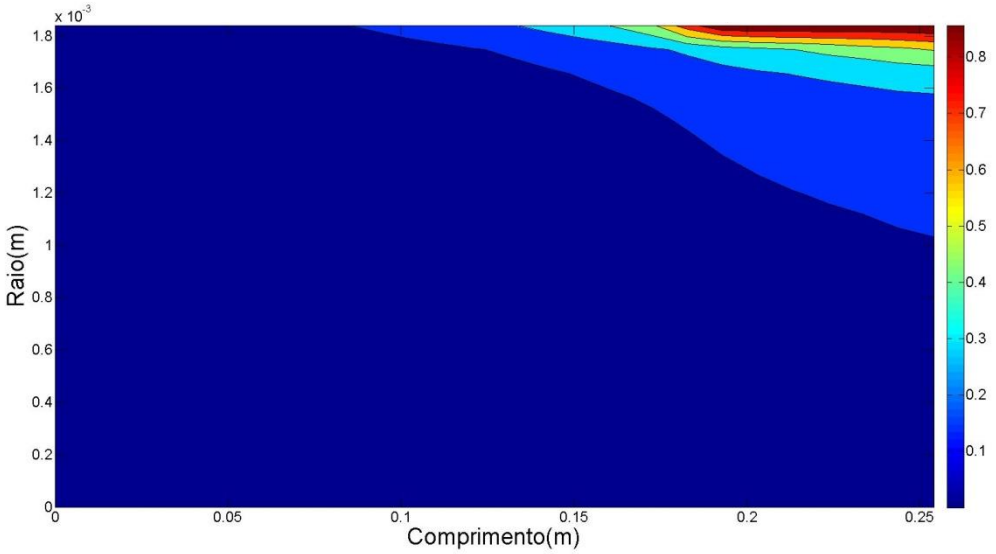


Figura 4.56. Curva de nível da saturação de sólidos no domínio em 120 min de simulação para o Caso III modificado com variação negativa de 10% no valor do coeficiente de termodifusão.

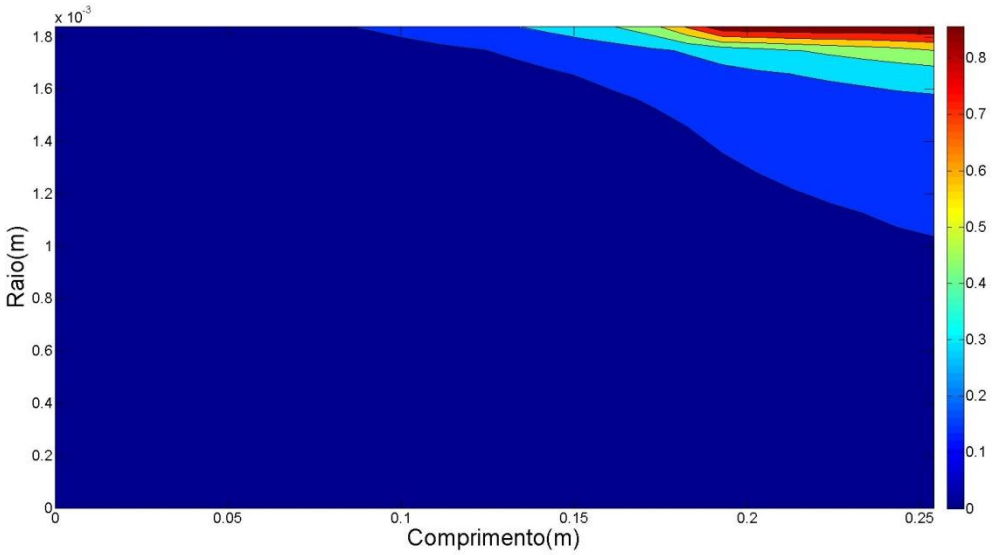


Figura 4.57. Curva de nível da saturação de sólidos no domínio em 120 min de simulação para o Caso III modificado com variação negativa de 50% no valor do coeficiente de termodifusão.

De forma a se poder comparar o resultado obtido pelas modificações com o resultado original, foram elaborados gráficos comparativos que apresentam o módulo da diferença entre a variável saturação no caso modificado e no caso original.

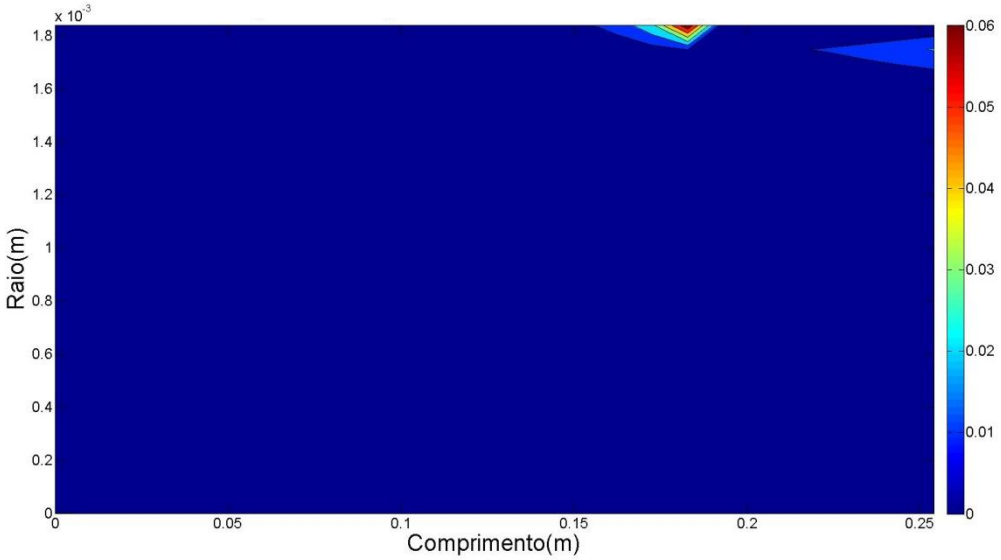


Figura 4.58. Curva de nível para a diferença de saturação de sólidos no domínio em 120 min de simulação entre o Caso III original e o modificado com variação positiva de 50% no valor do coeficiente de termodifusão.

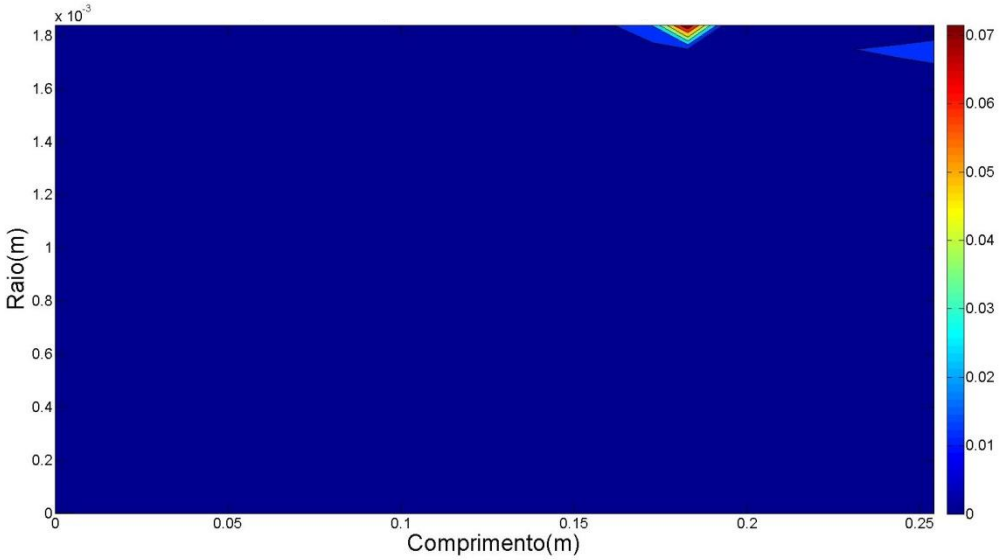


Figura 4.59. Curva de nível para a diferença de saturação de sólidos no domínio em 120 min de simulação entre o Caso III original e o modificado com variação negativa de 50% no valor do coeficiente de termodifusão.

Novamente, fica evidente perceber pelos gráficos (Figuras 4.58 e 4.59) que só houve alguma modificação nos resultados na região de limite entre o seio do líquido e a fase parafínica.

4.3.3 - SEM TERMODIFUSÃO

Também foi simulada uma versão do Caso III em que foi desconsiderado o efeito da termodifusão, ou seja, o coeficiente de termodifusão foi zerado de modo a apenas observar a participação da difusão molecular na deposição.

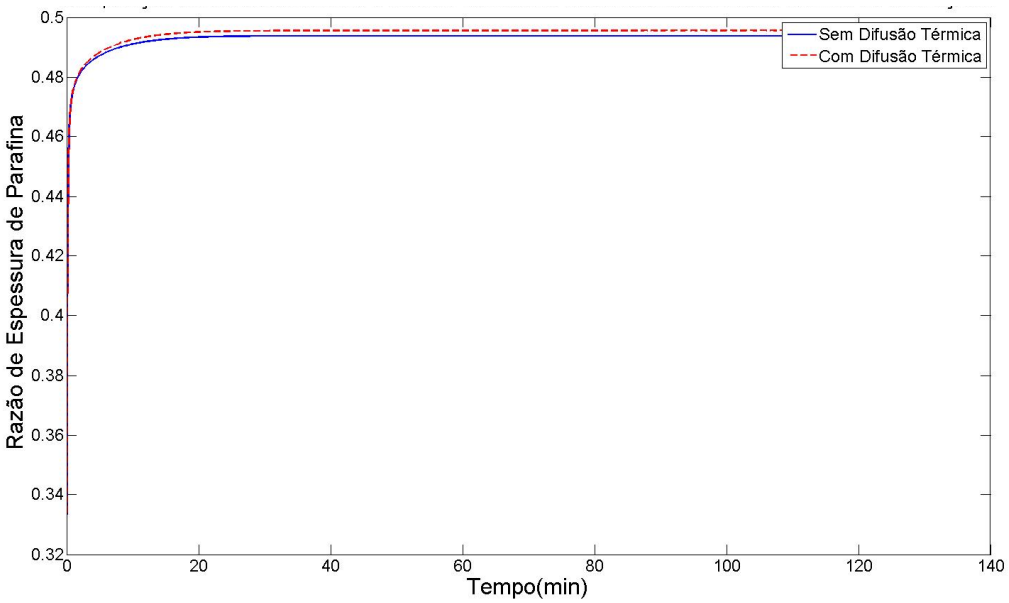


Figura 4.60. Gráfico de comparação da razão de espessura de parafina entre o Caso III original e o modificado em que se desconsidera a difusão térmica.

A Figura 4.60 apresenta a evolução temporal da razão de espessura - variável definida como a razão entre a espessura média do depósito e o raio interno do duto - do Caso III original e do Caso III sem termodifusão.

Essa figura demonstra que, assim como no Caso II, ao não se considerar a termodifusão, ocorre uma leve redução na deposição do componente mais pesado - no caso o cicloC_6C_{19} - para toda a faixa temporal analisada.

4.3.4 – COMPARAÇÃO COM OS DADOS EXPERIMENTAIS

A Figura 4.61 apresenta os valores experimentais da razão de espessura de parafina obtidos por Cordoba e Schall através do método de transferência de calor e do método gravimétrico. Pode-se notar pela comparação das Figuras 4.60 e 4.61 que o modelo numérico apresenta boa concordância com os dados experimentais especialmente o comportamento assintótico final (estado estacionário) e a rápida formação de depósito nos primeiros minutos do experimento.

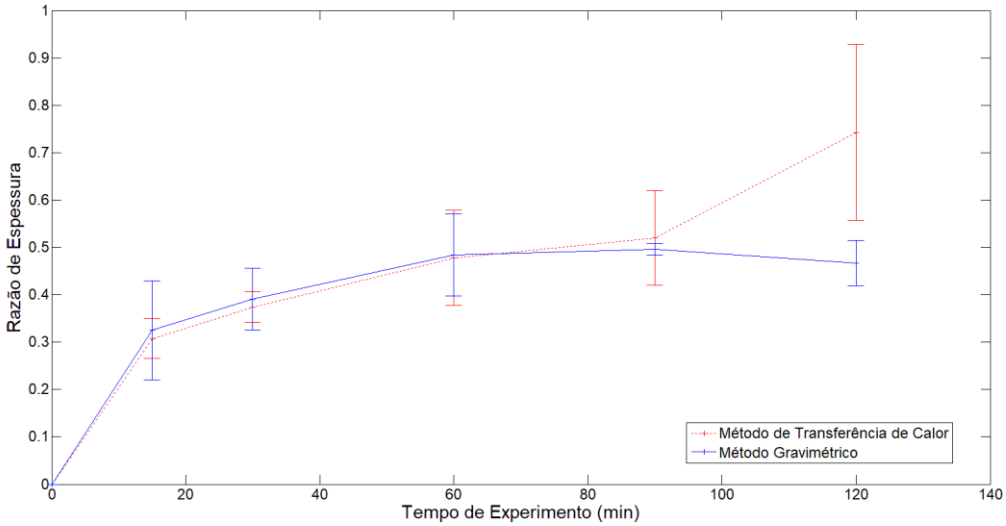


Figura 4.61. Gráfico da razão de espessura de parafina obtida experimentalmente por Córdoba e Schall (CORDOBA; SCHALL, 2001) através do método gravimétrico e do método de transferência de calor.

CAPÍTULO V – CONCLUSÃO E SUGESTÕES

O modelo de Firoozabadi, Banki e Hoteit (BANKI; HOTEIT; FIROOZABADI, 2005), analisado neste trabalho, apresentou uma boa representação do processo de deposição como mostrado nos Casos I e II. Similarmente, é possível visualizar que o modelo representa de forma suficientemente acurada o caso experimental analisado de Cordoba e Schall (CORDOBA; SCHALL, 2001). Deve-se notar, porém, que o modelo tem várias limitações. Como a vazão é a variável mantida constante e o modelo não tem um termo de envelhecimento da fase gel formada (que consiste no endurecimento do depósito e aumento do teor parafínico contido no mesmo), identifica-se um estado estacionário, algo que em geral não é observado na prática, tendo em vista o caráter variável da pressão do reservatório, o que impacta diretamente no escoamento do sistema.

Contudo, de forma qualitativa, o modelo é capaz de bem representar para os casos I, II e III a deposição de parafinas e a espessura da camada de parafina formada.

Outra conclusão bastante relevante é a sensibilidade do processo de formação da fase gel com valores do coeficiente de termodifusão. Embora pouco sensível, o coeficiente de termodifusão acelera o aparecimento da fase gel e aumenta a espessura desta fase dentro da tubulação. Espera-se que o aumento do gradiente de temperatura aumente consideravelmente a importância do coeficiente de termodifusão. De qualquer forma, a principal força motriz para a deposição foi a difusão molecular nos três casos estudados.

Quanto à influência da viscosidade, é visível que o aumento da viscosidade reduz o processo de deposição, uma vez que o coeficiente de difusão à diluição infinita é diretamente proporcional à viscosidade e inversamente proporcional ao coeficiente de difusão Fickiano, diminuindo o processo de difusão dos componentes no sentido radial.

Como recomendação para futuros trabalhos, sugere-se que sejam realizadas simulações para misturas multicomponentes com comparação com dados experimentais para avaliar o comportamento do modelo multissólidos utilizado.

Seria também recomendável analisar um caso de tubos verticais em que fosse considerada a influência do gradiente de pressão não só no balanço de momento, mas também pelo termo de difusão por pressão $\mathbf{D_P}$.

Sugere-se conduzir um estudo em condições de grandes gradientes térmicos para identificar em que casos a termodifusão tem um papel tão ou mais fundamental para a deposição.

Seria interessante, também, realizar simulações com composições reais de petróleo em domínios de dimensões reais (por exemplo: dutos de 6 ou 8 polegadas com dezenas de quilômetros de comprimento). Desse modo poder-se-ia analisar a tensão limite de escoamento para desbloqueio do fluxo em casos da existência de depósitos parafínicos. Nesse mesmo contexto, outra utilidade do modelo seria a análise da performance de aditivos para mitigar a precipitação de parafinas.

Finalmente, poder-se-ia realizar uma análise do quanto o fator τ_i da modelagem da Termodinâmica de Processos Irreversíveis influencia o resultado das simulações. Essa análise seria feita através da adoção de um modelo específico para o cálculo desse fator, como por exemplo, o apresentado no livro de Espósito e colaboradores (ESPÓSITO et al., 2017).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BANKI, R.; HOTEIT, H.; FIROOZABADI, A. **Mathematical Formulation and Numerical Modeling of Wax Deposition in Pipelines by Using Enthalpy-Porosity Approach and Irreversible Thermodynamics RezaReservoir Engineering Research Institute - RERI**. [s.l: s.n.].

BERN, P. A. et al. EUROPEAn OFFSHORE conFEREnCE & EXHIBITiOn. 1980.

BERN, P. A; WITHERS, V. R.; CAIRNS, R. J. R. Wax deposition in crude oil pipelines. **European Offshore Petroleum Conference & Exhibition**, p. 571, 1980.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Transport Phenomena**. Revised 2n ed. [s.l.] John Wiley & Sons, Inc, 2006.

BROWN, T. S.; NIESEN, V. G.; ERICKSON, D. D. **Measurement and Prediction of the Kinetics of Paraffin Deposition**. SPE Annual Technical Conference and Exhibition. **Anais**...Society of Petroleum Engineers, 4 abr. 1993Disponível em: <http://www.onepetro.org/doi/10.2118/26548-MS>. Acesso em: 6 set. 2017

BRÜNING, I. M. R. (CENPES. P. Estudo do Abaixamento do Ponto de Fluidez de Óleos Baianos Altamente Parafínicos. **Comunicação Técnica Interna Petrobras**, v. 674S, p. 12801, 1990.

BURGER, E. D.; PERKINS, T. K.; STRIEGLER, J. H. Studies of Wax Deposition in the Trans Alaska Pipeline. **Journal of Petroleum Technology**, v. 33, n. 6, p. 1075–1086, 1 jun. 1981.

CORDOBA, A. J.; SCHALL, C. A. Application of a heat transfer method to determine wax deposition in a hydrocarbon binary mixture. **Fuel**, v. 80, n. 9, p. 1285–1291, 2001.

DALIRSEFAT, REZAFEYZI, FARZANEH. A thermodynamic model for wax deposition phenomena. **Fuel**, v. 86, n. 10-11, p. 1402-1408, 2007.

DANBY, C. J.; LAMBERT, J. D.; MITCHELL, C. M. Separation of Hydrocarbon Isomers by Thermal Diffusion. **Nature**, v. 177, n. 4522, p. 1225–1226, 30 jun. 1956.

DOUGHERTY JR., E. L.; DRICKAMER, H. G. A Theory of Thermal Diffusion in Liquids.

J. Chem. Phys., v. 23, p. 295, 1955.

ESPÓSITO, ROGERIO OLIVEIRA, ALIJÓ, PEDRO HENRIQUE RODRIGUESCILIPOTI, JOSE ANTONIO et al. **Compositional Grading in Oil and Gas Reservoirs. Saint Louis: Elsevier Science**, 2017.

ESTRELLA, G. Pre-salt production development in Brazil. **Firstmagazine**, p. 4, 2011.

FIROOZABADI, A.; GHORAYEB, K.; SHUKLA, K. Theoretical model of thermal diffusion factors in multicomponent mixtures. **AIChE Journal**, v. 46, n. 5, p. 892–900, 2000.

FOGLER, H. SCOTT; HUANG, ZHENYU; ZHENG, S. **Wax deposition : experimental characterizations, theoretical modeling, and field practices**. [s.l.] CRC Press, 2015.

GLASSTONE, S., EYRING, H. AND LAIDLER, K. (1941). **The Theory of Rate Processes. The kinetics of chemical reactions, viscosity, diffusion and electrochemical phenomena.** Pp. viii. 611. McGraw Hill Book Co.: New York & London, 1941.

GREEN, D. W.; PERRY, R. H. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 8th. ed. New York, NY: McGraw-Hill, 2008.

HAMMAMI, A.; MEHROTRA, A. K. Liquid-solid-solid thermal behaviour of n-C44H90 + n-C50H102 and n-C25H52 + n-C28H58 paraffinic binary mixtures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 111, n. 2, p. 253–272, out. 1995.

HANSEN, A.B. 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, nov. 1991.

HARING, M. M. The Theory of Rate Processes (Glasstone, Samuel; Laidler, Keith J.; Eyring, Henry). **Journal of Chemical Education**, v. 19, n. 5, p. 249, maio 1942.

HAYDUK, W.; MINHAS, B. S. Correlations for prediction of molecular diff usivities in liqiuds. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 60, n. APRIL, p. 295–299, 1982.

HOTEIT, H.; BANKI, R.; FIROOZABADI, A. Wax deposition and aging in flowlines from irreversible thermodynamics. **Energy and Fuels**, v. 22, n. 4, p. 2693–2706, 2008.

HUNT, A. Uncertainties remain in predicting paraffin deposition. **Oil and Gas Journal**, v. 94, n. 31, 1996.

KANG, P.; LEE, D.; LIM, J. Status of Wax Mitigation Technologies in Offshore Oil Production. **The Twenty-fourth International Ocean and Polar Engineering Conference**, v. 3, p. 31–38, 2014.

KOOIJMAN, H. A.; TAYLOR, R. Estimation of diffusion coefficients in multicomponent liquid systems. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 30, n. 6, p. 1217–1222, jun. 1991.

LEBON, G.; JOU, D.; CASAS-VÁZQUEZ, J. **Understanding non-equilibrium thermodynamics**. [s.l: s.n.].

LEIROZ, A. T.; AZEVEDO, L. F. A. **Estudo sobre a Deposição de Parafina em Linhas de Petróleo**. [s.l.] PUC-RIO, 2004.

LOHRENZ, J.; BRAY, B.; CLARK, C. Calculating Viscosities of Reservoir Fluids From Their Compositions. **Journal of Petroleum Technology**, v. 16, n. 10, p. 1171–1176, 1964.

LUDWIG, C. Diffusion zwischen ungleich erwaermten Orten gleich zusammengesetzter Loesungen. **Sitz. Math. Naturwiss. Classe Kaiserlichen Akad. Wiss**, v. 20, p. 539, 1856.

MARTOS, C. et al. Characterization of Brazilian crude oil samples to improve the prediction of wax precipitation in flow assurance problems. **Energy and Fuels**, v. 24, n. 4, p. 2221–2226, 2010.

MAZUR, P.; GROOT, S. R. DE. **Non-Equilibrium Thermodynamics**. 1st. ed. New York: Dover Publications, Inc., 1984.

MCCABE, WARREN L, SMITH, JULIAN CHARRIOTT, PETER et al. **Unit operations of chemical engineering**. Boston [u.a.]: McGraw-Hill, 2001.

MEHRER, H. **Diffusion in solids : fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes**. [s.l.] Springer, 2007.

MIALDUN, A.; SHEVTSOVA, V. M. Development of optical digital interferometry technique for measurement of thermodiffusion coefficients. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 51, n. 11–12, p. 3164–3178, jun. 2008.

ONSAGER, L. Reciprocal Relations in Irreversible Processes. I. **Phys. Rev.**, v. 37.4, n. Web, p. 405–426, 1931a.

ONSAGER, L. Reciprocal Relations in Irreversible Processes. II. **Phys. Rev.**, v. 38.12, n. Web, p. 2265–2279, 1931b.

PATANKAR, S. **Numerical heat transfer and fluid flowSeries in coputational methods in mechanics and thermal sciences**, 1980.

PEDERSEN, K. S.; CHRISTENSEN, P. L.; SHAIKH, J. A. **Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids**. [s.l.] CRC Press, 2006.

PÉNELOUX, ANDRÉ, RAUZY, EVELYNEFRÉZE, RICHARD. A consistent correction for Redlich-Kwong-Soave volumes. **Fluid Phase Equilibria**, v. 8, n. 1, p. 7-23, 1982.

PENNSTATE, C. OF E. AND M. S. **The Hydrate Problem | PNG 520: Phase Behavior of Natural Gas and Condensate Fluids**. Disponível em: <https://www.e-education.psu.edu/png520/m21_p3.html>.

PUTNAM, S. A. **Thermal Probes of Nanoparticle Interfaces: Thermodiffusion and Thermal Conductivity of Nanoparticle Suspensions**. [s.l.] University of Minnesota-Duluth, 2001.

RAHMAN, M. A.; SAGHIR, M. Z. Thermodiffusion or Soret effect: Historical review. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 73, p. 693–705, 2014.

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.

REHAN, M. et al. Determination of wax content in crude oil. **Petroleum Science and Technology**, v. 34, n. 9, p. 799–804, 2 maio 2016.

ROCHA, N. DE O.; GONZÁLEZ, G. EFEITO DO CAMPO MAGNÉTICO NA PRECIPITAÇÃO DE PARAFINAS. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 11–15, 1998.

ROENNINGSEN, H. P. et al. Wax precipitation from North Sea crude oils: 1. Crystallization and dissolution temperatures, and Newtonian and non-Newtonian flow properties. **Energy & Fuels**, v. 5, n. 6, p. 895–908, nov. 1991.

ROSVOLD, K.; GUDMUNDSSON, J. S. Wax Deposition Models. **Department Of Petroleum Engineering and Applied Geophysics**, v. MSc., n. June, p. 104, 2008.

SAKTHIVEL, S. **Treatment mechanisms for tank bottom sludge remediation: Challenges and future scope**, 2012.

SHUKLA, K.; FIROOZABADI, A. A new model of thermal diffusion coefficients in binary hydrocarbon mixtures. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 37, n. 97, p. 3331–3342, 1998.

SORET, C. Sur l'état d'équilibre que prend au point de vue de sa concentration une dissolution saline primitivement homohéne dont deux parties sont portées à des températures différentes. **Arch. Sci. Phys. Nat.**, v. 2, p. 48–61, 1879.

SRINIVASAN, S.; SAGHIR, M. Z. **Thermodiffusion in Multicomponent Mixtures**. [s.l: s.n.].

STIEL, L. I.; THODOS, G. The viscosity of nonpolar gases at normal pressures. **AIChE Journal**, v. 7, n. 4, p. 611–615, dez. 1961.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petroleo**, 2001.

VERSTEEG, H. K.; MALALASEKERA, W. **An introduction to computational fluid dynamics. New York: Longman Scientific & Technical**, 1995.

VIGNES, A. Diffusion in Binary Solutions. Variation of Diffusion Coefficient with Composition. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 5, n. 2, p. 189–199, maio 1966.

YAWS, C. L. **Chemical properties handbook : physical, thermodynamic, environmental, transport, safety, and health related properties for organic and inorganic chemicals**. [s.l.] McGraw-Hill, 1999.

APÊNDICE A - CÓDIGO EM FORTRAN DO MAKEFILE

```
FC = gfortran
FAST = -march=native -ffast-math -fstrict-aliasing -Ofast -fPIC -m64 -fopenmp -Wunused -cpp
OBJDIR = Obj/
GEO = Geo/
COMM = Comm/
WAX = Waxmod/
DIFF = Diffusion/
FD = Fd/
SOLVER = Solver/
FLUID = Fluid/
LIBRARY =$(SOLVER)umfpackdf.a $(SOLVER)librefblas.a $(SOLVER)liblapack.a
LIBRARY_IT = Solver/nspcg.o

OBJS = \
        $(OBJDIR)mod_initializations.o\
        $(OBJDIR)wax.o\
        $(OBJDIR)mod_init_data.o\
        $(OBJDIR)mod_fluid.o\
        $(OBJDIR)mod_wax.o\
        $(OBJDIR)mod_linear_solver.o\
        $(OBJDIR)mod_peng_rob_eos.o\
        $(OBJDIR)mod_diffusion.o\
        $(OBJDIR)mod_variables.o\
        $(OBJDIR)mod_viscosity.o\
        $(OBJDIR)mod_simpler.o\
        $(OBJDIR)mod_energy.o\
        $(OBJDIR)mod_flow.o\
        $(OBJDIR)mod_time.o

TARGET = wax.exe

all: $(TARGET)

wax.exe: $(OBJS)

        $(FC) $(FAST) $(OBJS) $(LIBRARY_IT) $(LIBRARY) -o $@

#-------------------------------------------------------
$(OBJDIR)wax.o: $(OBJDIR)mod_initializations.o\
        $(OBJDIR)mod_simpler.o\
        $(OBJDIR)mod_energy.o\
        $(OBJDIR)mod_time.o\
        $(OBJDIR)mod_flow.o\
        wax.f90
        $(FC) $(FAST) $? -c -o $@
#-------------------------------------------------------

$(OBJDIR)mod_initializations.o: $(COMM)mod_initializations.f90\
        $(OBJDIR)mod_wax.o\
        $(OBJDIR)mod_fluid.o\
        $(OBJDIR)mod_diffusion.o\
        $(OBJDIR)mod_peng_rob_eos.o\
        $(OBJDIR)mod_viscosity.o\
        $(OBJDIR)mod_variables.o\
        $(OBJDIR)mod_linear_solver.o\
```

```
        $(OBJDIR)mod_energy.o
        $(FC) $(FAST) $? -c -o $@


#-------------------------------------------------------
$(OBJDIR)mod_fluid.o: $(FLUID)mod_fluid.f90
        $(FC) $(FAST) $? -c -o $@
#-------------------------------------------------------
$(OBJDIR)mod_init_data.o: $(OBJDIR)mod_fluid.o\
        $(FLUID)mod_init_data.f90
        $(FC) $(FAST) $? -c -o $@
#-------------------------------------------------------
$(OBJDIR)mod_viscosity.o: $(OBJDIR)mod_init_data.o\
        $(OBJDIR)mod_variables.o\
        $(FLUID)mod_viscosity.f90
        $(FC) $(FAST) $? -c -o $@
#-------------------------------------------------------
$(OBJDIR)mod_variables.o: $(OBJDIR)mod_init_data.o\
        $(COMM)mod_variables.f90
        $(FC) $(FAST) $? -c -o $@

#-------------------------------------------------------
$(OBJDIR)mod_wax.o: $(OBJDIR)mod_init_data.o\
        $(OBJDIR)mod_fluid.o\
        $(OBJDIR)mod_linear_solver.o\
        $(OBJDIR)mod_variables.o\
        $(WAX)mod_wax.f90
        $(FC) $(FAST) $? -c -o $@
#-------------------------------------------------------
$(OBJDIR)mod_linear_solver.o: $(SOLVER)mod_linear_solver.f90
        $(FC) $(FAST) $? -c -o $@
#-------------------------------------------------------
$(OBJDIR)mod_peng_rob_eos.o: $(OBJDIR)mod_fluid.o\
        $(FLUID)mod_peng_rob_eos.f90
        $(FC) $(FAST) $? -c -o $@
#-------------------------------------------------------
$(OBJDIR)mod_diffusion.o: $(OBJDIR)mod_init_data.o\
        $(OBJDIR)mod_peng_rob_eos.o\
        $(OBJDIR)mod_viscosity.o\
        $(DIFF)mod_diffusion.f90
        $(FC) $(FAST) $? -c -o $@
#-------------------------------------------------------
$(OBJDIR)mod_simpler.o: $(OBJDIR)mod_variables.o\
        $(OBJDIR)mod_linear_solver.o\
        $(FD)mod_simpler.f90
        $(FC) $(FAST) $? -c -o $@
#-------------------------------------------------------
$(OBJDIR)mod_energy.o: $(OBJDIR)mod_variables.o\
        $(OBJDIR)mod_linear_solver.o\
        $(OBJDIR)mod_peng_rob_eos.o\
        $(FD)mod_energy.f90
        $(FC) $(FAST) $? -c -o $@
#-------------------------------------------------------
$(OBJDIR)mod_flow.o: $(OBJDIR)mod_variables.o\
        $(OBJDIR)mod_linear_solver.o\
        $(OBJDIR)mod_diffusion.o\
        $(OBJDIR)mod_wax.o\
        $(FD)mod_flow.f90
        $(FC) $(FAST) $? -c -o $@
#-------------------------------------------------------
```

```
$(OBJDIR)mod_time.o: $(OBJDIR)mod_initializations.o\
        $(FD)mod_time.f90
        $(FC) $(FAST) $? -c -o $@

clean:


library:
        $(FC) $(FAST) Solver/nspcg.f -c -o Solver/nspcg.o

remake:
        touch */*.f90
        make library
        make all
```

APÊNDICE B – ARQUIVOS DO CÓDIGO UTILIZADO

Comm	5/24/2017 12:21 PM	File folder	
Diffusion	5/24/2017 12:21 PM	File folder	
Fd	5/24/2017 12:21 PM	File folder	
Fluid	5/24/2017 12:21 PM	File folder	
Geo	5/24/2017 12:21 PM	File folder	
Obj	5/24/2017 12:21 PM	File folder	
Solver	5/24/2017 12:21 PM	File folder	
Waxmod	5/24/2017 12:21 PM	File folder	
bk_oldmakefile	5/24/2017 7:24 AM	File	5 KB
makefile	5/24/2017 7:24 AM	File	5 KB
makefile~	5/24/2017 7:24 AM	File	5 KB
mod_diffusion	5/24/2017 7:24 AM	MOD File	5 KB
mod_energy	5/24/2017 7:24 AM	MOD File	4 KB
mod_flow	5/24/2017 7:24 AM	MOD File	5 KB
mod_fluid	5/24/2017 7:24 AM	MOD File	2 KB
mod_init_data	5/24/2017 7:24 AM	MOD File	2 KB
mod_initializations	5/24/2017 7:24 AM	MOD File	6 KB
mod_linear_solver	5/24/2017 7:24 AM	MOD File	1 KB
mod_peng_rob_eos	5/24/2017 7:24 AM	MOD File	1 KB
mod_simpler	5/24/2017 7:24 AM	MOD File	4 KB
mod_time	5/24/2017 7:24 AM	MOD File	1 KB
mod_variables	5/24/2017 7:24 AM	MOD File	2 KB
mod_viscosity	5/24/2017 7:24 AM	MOD File	3 KB
mod_waxmod	5/24/2017 7:24 AM	MOD File	1 KB
wax	5/24/2017 7:24 AM	Application	1,103 KB
wax.f90	5/24/2017 7:24 AM	F90 File	20 KB
wax.f90~	5/24/2017 7:24 AM	F90~ File	16 KB