



DETERMINAÇÃO DA CURVA DE PRECIPITAÇÃO DE PARAFINAS VIA MODELAGEM TERMODINÂMICA

Gabriel Bosser Klug

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Papa Matar Ndiaye
Iuri Soter Viana Segtovich

Rio de Janeiro
Novembro de 2023

DETERMINAÇÃO DA CURVA DE PRECIPITAÇÃO DE PARAFINAS VIA
MODELAGEM TERMODINÂMICA

Gabriel Bosser Klug

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO
ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE
ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO
PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU
DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Orientadores: Papa Matar Ndiaye
Iuri Soter Viana Segtovich

Aprovada por: Prof. Papa Matar Ndiaye
Prof. Frederico Wanderley Tavares
Prof. Marcelo Castier
Prof. Márcio Luis Lyra Paredes

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
NOVEMBRO DE 2023

Bosser Klug, Gabriel

DETERMINAÇÃO DA CURVA DE
PRECIPITAÇÃO DE PARAFINAS VIA MODELAGEM
TERMODINÂMICA/Gabriel Bosser Klug. – Rio de
Janeiro: UFRJ/COPPE, 2023.

XVIII, 81 p.: il.; 29, 7cm.

Orientadores: Papa Matar Ndiaye

Iuri Soter Viana Segtovich

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de
Engenharia Química, 2023.

Referências Bibliográficas: p. 73 – 81.

1. Equilíbrio de fases. 2. Precipitação de parafinas.
3. DSC. 4. PC-SAFT. I. Matar Ndiaye, Papa *et al.*
- II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE,
Programa de Engenharia Química. III. Título.

"O saber a gente aprende com os mestres e os livros. A sabedoria, se aprende é com a vida e com os humildes".
Cora Coralina

Agradecimentos

Primeiramente, eu gostaria de agradecer a Deus por ter me dado a oportunidade de ingressar no programa de Engenharia Química (PEQ/COPPE). Apesar de diversos planos, tudo corroborou para que, ao final de muitas batalhas e diferentes caminhos percorridos nesse tempo todo, este trabalho fosse concluído.

Posteriormente, quero agradecer à minha família por nunca desistir de mim e sempre me incentivar a completar este importante capítulo em minha formação. Deixo registrado um agradecimento especial aos meus pais Marcia e Vitamar por estarem sempre comigo, à minha irmã Diane, por sempre me dar conselhos buscando minha vitória, e ao meu cunhado Bruno, pelo incentivo a finalizar o grau de mestrado e pelas discussões teóricas que sempre me levaram a aprender. Outra personagem especial nesta jornada foi minha namorada Rayane, que sempre me deu apoio para continuar lutando e me incentivou em momentos em que até mesmo eu não tinha mais forças para continuar. Minha eterna gratidão a todos vocês.

Deixo meu agradecimento ao professor Fred Tavares e ao professor e orientador Papa Matar, que sempre foram compreensivos aos diferentes caminhos que tive que tomar durante a conclusão deste trabalho. Agradeço também aos meus colegas de turma (Alan Azevedo, Barbara Castro, Kauwã Miller) que durante o programa de mestrado me ajudaram em momentos difíceis que enfrentamos frente as aulas virtuais em função da pandemia de Covid-19.

Agradeço também aos colegas do laboratório ATOMS especialmente aos amigos Matheus Caputo e Rodolfo Cavalcante, que foram parceiros ao longo desta trajetória e fonte de informações e auxílio durante todo o curso de mestrado.

E, finalmente, agradeço especialmente ao meu orientador e amigo Iuri Segtovich que foi peça fundamental neste trabalho e em todo o curso de mestrado como fonte de aprendizado e auxílio. Certamente, sem seu apoio e paciência esta jornada não seria a mesma.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

DETERMINAÇÃO DA CURVA DE PRECIPITAÇÃO DE PARAFINAS VIA MODELAGEM TERMODINÂMICA

Gabriel Bosser Klug

Novembro/2023

Orientadores: Papa Matar Ndiaye

Iuri Soter Viana Segtovich

Programa: Engenharia Química

A deposição de parafinas em processos petroquímicos é um obstáculo para a indústria que pode gerar alto custo econômico. Portanto, o estudo deste fenômeno através da modelagem termodinâmica pode ajudar na escolha de parâmetros de operação que buscam evitar a precipitação de parafinas. Neste trabalho, foram realizados cálculos de equilíbrio de fases para determinar o ponto de precipitação (WAT) e a quantidade de parafinas precipitadas em misturas sintéticas em função da temperatura. A equação de estado de Peng-Robinson é uma das mais utilizadas na indústria, porém seus resultados não são tão bons para misturas muito assimétricas. Como uma alternativa, propôs-se o uso da equação PC-SAFT para a modelagem da fase líquida e vapor. A fase sólida foi calculada através da combinação do uso de equação de estado para a condição de líquido de referência, com propriedades de fusão e com o modelo UNIQUAC modificado seguindo o conceito de múltiplas soluções sólidas. Cálculos de análise de estabilidade baseados em especificações de temperatura, pressão e composição foram realizados para determinar a condição de fases do sistema (L, L+S ou L+S+S), e cálculos de *flash* para determinação da composição e quantidade de cada fase em equilíbrio. Em seguida, cálculos de entalpia foram realizados para contabilizar a variação de energia em função da temperatura das misturas. Ajustes de parâmetro de interação binária k_{ij} foram realizados com base nos dados de massa precipitada. A comparação entre o desempenho dos modelos teóricos e dados experimentais revelou uma maior acurácia dos resultados obtidos utilizando o modelo PC-SAFT em todas as misturas avaliadas. Em relação ao cálculo de WAT, em geral, o modelo PC-SAFT apresentou um desvio menor que o modelo PR.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

DETERMINATION OF THE WAX PRECIPITATION CURVE BY THERMODYNAMIC MODELING

Gabriel Bosser Klug

November/2023

Advisors: Papa Matar Ndiaye

Iuri Soter Viana Segtovich

Department: Chemical Engineering

The deposition of paraffin in petrochemical processes is an obstacle for the industry that can generate high economic costs. Therefore, studying this phenomenon through thermodynamic modeling can help choose operating parameters that seek to avoid paraffin precipitation. In this work, phase equilibrium calculations were carried out to determine the precipitation point (WAT) and the amount of paraffins precipitated in synthetic mixtures as a function of temperature. The Peng-Robinson equation of state is one of the most used in industry, but its results are not so good for very asymmetric mixtures. As an alternative, we proposed using the PC-SAFT equation to model the liquid and vapor phases. The solid phase was calculated by combining the use of the equation of state for the reference liquid condition, with melting properties and with the modified UNIQUAC model following the concept of multiple solid solutions. Stability analysis calculations based on temperature, pressure, and composition specifications were carried out to determine the phase condition of the system (L, L+S, or L+S+S), and flash calculations were performed to determine the composition and quantity of each phase in equilibrium. Then, enthalpy calculations were carried out to account for the energy variation depending on the temperature of the mixtures. Binary interaction parameter adjustments k_{ij} were performed based on the precipitate mass data. The comparison between the performance of theoretical models and experimental data revealed greater accuracy of the results obtained using the PC-SAFT model in all mixtures evaluated. Regarding the WAT calculation, the PC-SAFT model generally presented a smaller deviation than the PR model.

Sumário

Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas	xiii
Lista de Símbolos	xiv
Lista de Abreviaturas	xviii
1 Introdução	1
1.1 Contextualização	1
1.2 Objetivos	2
1.3 Estrutura da Dissertação	2
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 Equilíbrio de Fases	3
2.2 Equações de Estado	3
2.2.1 Equação de Estado PC-SAFT	4
2.3 Modelos de Sólidos Parafínicos	6
2.3.1 Modelo de Pedersen (1995)	7
2.3.2 Modelo de Lira-Galeana (1996)	8
2.3.3 Modelo de Múltiplas Soluções Sólidas	10
2.4 Análise de Estabilidade	12
2.4.1 Critério do plano tangente (TPD)	12
2.4.2 Minimização local da TPD	13
2.4.3 Métodos de Solução	15
2.4.4 Resultados da TPD	15
2.5 Precipitação de Parafinas e o uso de DSC	16
2.5.1 Precipitação de Parafinas	16
2.5.2 Fatores de influência	17
2.5.3 Modelagem dos dados de DSC	19

3	Modelagem Termodinâmica	24
3.1	Modelagem das Fases Líquida e Vapor	24
3.1.1	Cálculo do fator de compressibilidade	24
3.1.2	Cálculo da energia livre de Helmholtz residual	26
3.1.3	Cálculo da Entalpia Residual	28
3.2	Modelagem da Fase sólida	28
3.2.1	Não idealidade da fase sólida	28
3.2.2	Cálculo da fugacidade e coeficiente de fugacidade	30
3.3	Propriedades críticas	32
4	Metodologia de cálculo da curva de precipitação	33
4.1	Algoritmo para análise de estabilidade	35
4.1.1	Fases incipientes	35
4.1.2	Cálculo da fugacidade da mistura	38
4.2	Algoritmo para cálculo de <i>flash</i>	38
4.3	Algoritmo para o cálculo do fluxo de calor	41
4.3.1	Fase líquida e fase vapor	42
4.3.2	Fase sólida	42
4.4	Ajuste do cálculo de equilíbrio de fases e curva de precipitação	44
5	Resultados e Discussão	47
5.1	Bim 0	49
5.2	Bim 3	53
5.3	Bim 5	57
5.4	Bim 9	61
5.5	Bim 13	65
5.6	WAT	69
6	Conclusões e Sugestões	71
	Referências Bibliográficas	73

Lista de Figuras

2.1	Classificação dos modelos para precipitação de parafinas, adaptado de DA SILVA (2013)	6
2.2	Modelo de Solução Sólida (SS), Multi-sólido (MS) e Múltiplas Soluções Sólidas (MSS).	7
2.3	Ilustração do conceito de deposição de parafinas proposto pelo modelo MS após a WAT, adaptado de ASBAGHI e ASSAREH (2021)	9
2.4	Ilustração do cálculo da quantidade de parafina cristalizada via curva de DSC, adaptado de COUTINHO e RUFFIER-MÉRAY (1997)	19
2.5	Esquema termodinâmico para o cálculo do sinal de DSC via modelagem, adaptado de FLEMING <i>et al.</i> (2017).	21
4.1	Algoritmo para o cálculo da curva de precipitação.	34
4.2	Algoritmo para o cálculo de TPD.	37
4.3	Algoritmo para o cálculo de <i>flash</i>	39
4.4	Caminho termodinâmico para o cálculo da entalpia, adaptado de DA SILVA <i>et al.</i> (2017)	43
4.5	Proposta de relação funcional linear para k_{ij}	45
5.1	Comparação entre o fluxo de calor e a curva de precipitação calculados via EdE PR e PC-SAFT e os dados experimentais obtidos por DAUPHIN <i>et al.</i> (1999); FLEMING <i>et al.</i> (2017) para a mistura Bim 0.	49
5.2	Comparação entre a quantidade de cada fase sólida do sistema obtida via EdE PR e PC-SAFT e os dados experimentais obtidos por DAUPHIN <i>et al.</i> (1999) para a mistura Bim 0.	51
5.3	Composições das fases presentes no sistema a 0°C e a 25°C calculadas via EdE PR para a mistura Bim 0.	52
5.4	Composições das fases presentes no sistema a 0°C e a 25°C calculadas via EdE PC-SAFT para a mistura Bim 0.	52

5.5	Comparação entre o fluxo de calor e a curva de precipitação calculados via EdE PR e PC-SAFT e os dados experimentais obtidos por DAUPHIN <i>et al.</i> (1999); FLEMING <i>et al.</i> (2017) para a mistura Bim 3.	54
5.6	Comparação entre a quantidade de cada fase sólida do sistema obtida via EdE PR e PC-SAFT e os dados experimentais obtidos por DAUPHIN <i>et al.</i> (1999) para a mistura Bim 3.	55
5.7	Composições das fases presentes no sistema a 0°C e a 25°C calculadas via EdE PR para a mistura Bim 3.	56
5.8	Composições das fases presentes no sistema a 0°C e a 25°C calculadas via EdE PC-SAFT para a mistura Bim 3.	56
5.9	Comparação entre o fluxo de calor e a curva de precipitação calculados via EdE PR e PC-SAFT e os dados experimentais obtidos por DAUPHIN <i>et al.</i> (1999); FLEMING <i>et al.</i> (2017) para a mistura Bim 5.	58
5.10	Comparação entre a quantidade de cada fase sólida do sistema obtida via EdE PR e PC-SAFT e os dados experimentais obtidos por DAUPHIN <i>et al.</i> (1999) para a mistura Bim 5.	59
5.11	Composições das fases presentes no sistema a 0°C e a 25°C calculadas via EdE PR para a mistura Bim 5.	60
5.12	Composições das fases presentes no sistema a 0°C e a 25°C calculadas via EdE PC-SAFT para a mistura Bim 5.	60
5.13	Comparação entre o fluxo de calor e a curva de precipitação calculados via EdE PR e PC-SAFT e os dados experimentais obtidos por DAUPHIN <i>et al.</i> (1999); FLEMING <i>et al.</i> (2017) para a mistura Bim 9.	62
5.14	Comparação entre a quantidade de cada fase sólida do sistema obtida via EdE PR e PC-SAFT e os dados experimentais obtidos por DAUPHIN <i>et al.</i> (1999) para a mistura Bim 9.	63
5.15	Composições das fases presentes no sistema a 0°C e a 25°C calculadas via EdE PR para a mistura Bim 9.	64
5.16	Composições das fases presentes no sistema a 0°C e a 25°C calculadas via EdE PC-SAFT para a mistura Bim 9.	64
5.17	Comparação entre o fluxo de calor e a curva de precipitação calculados via EdE PR e PC-SAFT e os dados experimentais obtidos por DAUPHIN <i>et al.</i> (1999); FLEMING <i>et al.</i> (2017) para a mistura Bim 13.	66

5.18	Comparação entre a quantidade de cada fase sólida do sistema obtida via EdE PR e PC-SAFT e os dados experimentais obtidos por DAUPHIN <i>et al.</i> (1999) para a mistura Bim 13.	67
5.19	Composições das fases presentes no sistema a 0°C e a 25°C calculadas via EdE PR para a mistura Bim 13.	68
5.20	Composições das fases presentes no sistema a 0°C e a 25°C calculadas via EdE PC-SAFT para a mistura Bim 13.	68

Lista de Tabelas

2.1	Constantes para séries de n-alcenos(GROSS e SADOWSKI, 2001) . . .	5
3.1	Parâmetros para o cálculo da entalpia de vaporização (MORGAN e KOBAYASHI, 1994).	30
4.1	Proposta para simular o comportamento de dois sólidos parafínicos diferentes.	36
4.2	Parâmetros estimados para obtenção da matriz de k_{ij}	46
5.1	Fração mássica das amostras analisadas por FLEMING <i>et al.</i> (2017).	48
5.2	Massa das amostras analisadas por FLEMING <i>et al.</i> (2017).	48
5.3	Comparativo entre a experimental WAT obtida por DAUPHIN <i>et al.</i> (1999) e a WAT calculada via EdE PR e PC-SAFT.	69

Lista de Símbolos

\bar{A}	Energia livre de Helmholtz molar, p. 4
\tilde{A}	Energia livre de Helmholtz reduzida, p. 4
\tilde{A}^{disp}	Contribuição do termo de dispersão a energia livre de Helmholtz, p. 26
\tilde{A}^{hc}	Contribuição do termo de cadeias a energia livre de Helmholtz, p. 26
\tilde{A}^{hs}	Contribuição residual do termo de esferas duras a energia livre de Helmholtz, p. 26
\tilde{A}^{res}	Energia livre de Helmholtz residual, p. 26
a_{ji}	Constantes universais, p. 26
a_m	Parâmetro a de mistura da equação de estado de Peng-Robinson (1976), p. 4
b^i	Coefficientes de regressão, p. 30
b_{ji}	Constantes universais, p. 26
b_m	Parâmetro b de mistura da equação de estado de Peng-Robinson (1976), p. 4
C_1, C_2	Constantes, p. 26
c_1, c_2, c_3	Pesos para as penalidades da função objetivo, p. 22
d_i	Diâmetro de segmento como função da temperatura, p. 25
$disp$	Contribuição de perturbação que leva em conta as interações atrativas, p. 4
\hat{f}_i^{Liq}	Fugacidade do componente i na mistura em fase líquida, p. 3

\hat{f}_i^{Sol}	Fugacidade do componente i na mistura em fase sólida, p. 3
\hat{f}_i^{Vap}	Fugacidade do componente i na mistura em fase vapor, p. 3
$f_{i,Puro}^{Sol}$	Fugacidade do componente i puro em fase sólida, p. 28
\hat{f}_i^{Sol}	Fugacidade do componente i na mistura em fase sólida, p. 28
g_{ii}^{hs}	Função de distribuição radial dos pares de segmentos, p. 24
\bar{H}	Entalpia molar, p. 41
hc	Contribuição residual de cadeias isoladas, p. 4
hs	Contribuição residual do fluido de esferas duras, p. 4
I_1	Abreviação definida pela Equação 3.11, p. 25
I_2	Abreviação definida pela Equação 3.12, p. 25
Id	Contribuição de gás ideal, p. 4
k_{ij}	Coefficiente de interação binária, p. 6
\bar{m}	Média do número de segmentos, p. 24
m	Massa de parafina, p. 19
m_i	Número de segmentos da cadeia, p. 24
mix	Mistura, p. 19
MW	Massa molecular, p. 5
n	Número de componentes do sistema, p. 3
N_{mol}	Número de moles do sistema, p. 41
NC_i	Número de carbonos do componente i , p. 32
P	Pressão, p. 4
P_{ci}	Pressão crítica do componente i , p. 32
\dot{Q}	Taxa de calor, p. 41
q	Quantidade de energia, p. 19
R	Constante universal dos gases, p. 4

SG	Gravidade específica, p. 5
\dot{T}	Taxa de variação de temperatura, p. 41
T	Temperatura, p. 4
T_{ci}	Temperatura crítica do componente i , p. 32
T_i^f	Temperatura de Fusão, p. 31
T_i^{tr}	Temperatura de transição sólida, p. 31
$tpd(\underline{w})$	Distância ao plano tangente reduzida, p. 13
tpd^{PE}	Valor da TPD reduzida no ponto estacionário, p. 14
ν_{c_i}	Volume crítico do componente "i", p. 10
V_{wi}	Volume de van der Waals do componente "i", p. 11
V	Volume molar, p. 4
X^0	Fração mássica da solução inicial, p. 19
X^{Liq}	Fração mássica da fase líquida, p. 19
X^{Sol}	Fração mássica da fase sólida, p. 19
x_i	Fração molar do componente i , p. 24
x_i^{Liq}	Fração molar do componente i em fase líquida, p. 4
x_i^{Sol}	Fração molar do componente i em fase sólida, p. 28
x_i^{Vap}	Fração molar do componente i em fase vapor, p. 4
Z	Fator de Compressibilidade, p. 4
Z	Fator de Compressibilidade, p. 24
z	Número de coordenação, p. 30
Z^{disp}	Contribuição do termo de dispersão ao fator de compressibilidade, p. 24
Z^{hc}	Contribuição do termo de cadeias ao fator de compressibilidade, p. 24
Z^{hs}	Contribuição do termo de esferas duras ao fator de compressibilidade, p. 24

Z^{Id}	Contribuição de gás ideal ao fator de compressibilidade, p. 24
α	Fração de massa cristalizada, p. 19
ΔH_i^p	Varição de entalpia relativa a transição de fase sólida/líquida, p. 22
$\Delta C_{p_i}^{LS}$	Varição de capacidade calorífica, p. 31
$\Delta \bar{H}_{i,Puro}^f$	Entalpia de fusão, p. 31
$\Delta \bar{H}_{i,Puro}^{sub}$	Entalpia de sublimação do componente i puro, p. 29
$\Delta \bar{H}_{i,Puro}^{tr}$	Entalpia de transição sólida, p. 31
$\Delta \bar{H}_i^{vap}$	Contribuições do modelo de MORGAN e KOBAYASHI (1994), p. 30
$\frac{\partial \bar{H}}{\partial t}$	Varição de entalpia molar, p. 41
Φ	Parâmetro do UNIQUAC modificado, p. 30
$\hat{\varphi}_i^{Liq}$	Coefficiente de fugacidade do componente "i" da mistura em fase líquida, p. 4
$\hat{\varphi}_i^{Vap}$	Coefficiente de fugacidade do componente "i" da mistura em fase vapor, p. 4
γ_i^{Sol}	Coefficiente de atividade do componente i em fase sólida, p. 28
Λ	Parâmetro de energia de interação entre pares de parafinas, p. 29
λ	Multiplicador de Lagrange, p. 14
μ_i^0	O potencial químico do componente "i" na mistura, p. 12
η	Densidade reduzida, p. 25
ω_i	Fator acêntrico do componente i , p. 32
ρ	Densidade das moléculas, p. 24
τ	Parâmetro do UNIQUAC modificado, p. 30
θ	Parâmetro do UNIQUAC modificado, p. 30

Lista de Abreviaturas

Bim	Mistura Bimodal, p. 47
EdE	Equação de Estado, p. 3
HP- μ DSC	Microcalorimetria exploratória diferencial em alta pressão, p. 18
MSS	Múltiplas soluções sólidas, p. 6
MS	Multi-sólido, p. 6
PC-SAFT	Perturbed Chain form of Statistical Associating Fluid Theory, p. 4
PSO	Particle Swarm Optimization, p. 22
RR	Rachford-Rice, p. 40
SAFT	Statistical Associating Fluid Theory, p. 24
SS	Solução Sólida, p. 6
TIAC	Temperatura inicial de aparecimento de cristais, p. 9
TPD	Distância ao plano tangente, p. 12
UNIQUAC	Universal Quasichemical, p. 10
WAT	Wax Appearance Temperature, p. 9
WDT	Wax disappearance temperature, p. 17

Capítulo 1

Introdução

1.1 Contextualização

A deposição de parafinas em tubos de produção marítimos é considerada um dos grandes problemas da indústria de petróleo. Geralmente, o óleo sai dos reservatórios em alta temperatura (70 – 120°C) e passa a escoar pelos tubos de produção que estão em temperaturas menores. A temperatura do fundo do oceano é, em média 4°C, logo as paredes dos tubos estão em temperatura muito mais baixa que o óleo. Esta diferença de temperatura pode causar queda de temperatura do óleo e, conseqüentemente, levar à precipitação de parafinas (HUANG *et al.*, 2011).

A precipitação gera um problema hidráulico, pois, com a precipitação, o escoamento do óleo fica comprometido, levando à perdas de produção. Para remediar ou resolver este problema, é necessário intervir no sistema via *pigging* ou injeção de inibidores (AL-YAARI, 2013; JARAMILLO *et al.*, 2020; MAITHUFI *et al.*, 2011; SOUSA *et al.*, 2019). Neste contexto, o conhecimento do comportamento de fases do óleo é crucial para as operações, principalmente para óleos parafínicos (DO CARMO, 2016).

O estudo e o desenvolvimento de modelos termodinâmicos capazes de prever as condições de temperatura, de pressão e de composição para a formação de sólidos ganharam destaque (PEDERSEN *et al.*, 1991). Porém, uma parte significativa dos modelos propostos não tem uma boa capacidade preditiva, especialmente, em condições onde dados experimentais são escassos (LIRA-GALEANA *et al.*, 1996). Ao mesmo tempo, os modelos aplicados na indústria do petróleo superestimam a quantidade de parafina precipitada (SHAHSENOV *et al.*, 2021). Adicionalmente, os dados experimentais disponíveis na literatura, em sua grande maioria, são obtidos a partir de óleo cru, possui um comportamento bem diferente daquele observado em óleos vivos, durante a produção.

Trabalhos recentes (DO CARMO, 2023) apresentaram metodologias com resul-

tados promissores para a modelagem de amostras de diesel e sistemas de alcanos pesados e a substituição das equações de estado tipo cúbicas por equações de estado mais complexas, como a PC-SAFT, vem sendo testada por outros autores. SHAH-SENOV *et al.* (2021) relatam uma maior acurácia da equação PC-SAFT no cálculo da fugacidade de componentes pesados, como as parafinas.

1.2 Objetivos

Como objetivo global, este trabalho pretende reproduzir a curva de precipitação de parafinas de misturas sintéticas através da modelagem termodinâmica. Especificamente, este trabalho objetiva:

1. Utilizar o modelo PC-SAFT para o cálculo de equilíbrio de fases, e adaptá-lo para o cálculo de entalpia residual de gás e líquido, utilizando um coeficiente de interação binária (k_{ij}) dependente da temperatura.
2. Implementar um modelo de solução sólida tipo UNIQUAC modificado.
3. Implementar algoritmos de *flash* e de estabilidade capazes de prever o surgimento de diferentes fases sólidas em equilíbrio com fluidos para dadas condições de temperatura, pressão e composição global.
4. Realizar o cálculo de porcentagem mássica precipitada em função da temperatura, para múltiplas soluções sólidas, a partir de líquido parafínico.
5. Realizar o cálculo da curva de calorimetria diferencial em função da temperatura e comparar a dados experimentais da literatura.

1.3 Estrutura da Dissertação

Este trabalho está dividido em seis capítulos: O capítulo dois apresenta a revisão bibliográfica sobre equilíbrio de fases, equações de estado, análise de estabilidade de fases e o uso do DSC para estimação de parâmetros do modelo UNIQUAC modificado para sólidos. No capítulo três, a descrição da modelagem termodinâmica é feita. O capítulo quatro descreve a metodologia de implementação dos algoritmos desenvolvidos. O capítulo cinco apresenta os resultados obtidos e alguns comentários sob a consistência dos dados. O capítulo seis apresenta as conclusões e as sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Equilíbrio de Fases

O tratamento dos precipitados sólidos em tubulações envolve custos relativamente altos e, em consequência disso, é fundamental avaliar as condições de operação que podem evitar tais precipitações. Nesse sentido, o conhecimento do comportamento de fases, incluindo transições do tipo sólido-líquido e vapor-líquido é uma ferramenta valiosa para a indústria de petróleo (PAULY *et al.*, 2012). A modelagem termodinâmica de equilíbrio de fases consiste em determinar as condições de temperatura e de pressão para as quais uma determinada mistura com composição global conhecida apresenta duas ou mais fases, através do uso dos critérios de igualdade da fugacidade de um determinado componente, distribuído entre as fases (ENIOLORUNDA *et al.*, 2021).

$$\hat{f}_i^{Liq} = \hat{f}_i^{Vap} = \hat{f}_i^{Sol} \quad \forall \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2.1)$$

As fugacidades dos componentes presentes nas fases líquida e vapor são obtidas à partir de equações de estado (EdE) (SHAHSENOV *et al.*, 2021), enquanto a fugacidade de cada componente presente na fase sólida é obtida a partir de modelos de energia de Gibbs em excesso.

2.2 Equações de Estado

Para o cálculo da fugacidade de cada componente das fases líquida e vapor pode-se utilizar equações de estado. Tal abordagem é amplamente empregada devido à boa previsão do comportamento de tais fases por parte dos modelos de equação de estado já desenvolvidos. Portanto, para obter as fugacidades de líquido e vapor utilizam-se as Equações 2.2 e 2.3.

$$\hat{f}_i^{Liq}(T, P, \hat{x}^{Liq}) = x_i^{Liq} \hat{\varphi}_i^{Liq} P \quad \forall \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2.2)$$

$$\hat{f}_i^{Vap}(T, P, \hat{x}^{Vap}) = x_i^{Vap} \hat{\varphi}_i^{Vap} P \quad \forall \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2.3)$$

Para moléculas com alto peso molecular, as EdE cúbicas apresentam baixo desempenho, principalmente devido ao erro observado no cálculo da densidade. Propostas mais recentes têm utilizado equações de estado baseadas na termodinâmica estatística como a PC-SAFT (Perturbed Chain form of Statistical Associating Fluid Theory) (AFTAB *et al.*, 2015; ASBAGHI *et al.*, 2022).

2.2.1 Equação de Estado PC-SAFT

Na equação de estado PC-SAFT as moléculas são considerados como uma cadeia de segmentos que podem interagir, levando a contribuições de formação cadeia, de dispersão e de associação, em termos de energia livre de Helmholtz.

$$\tilde{A} = \tilde{A}^{Id} + \tilde{A}^{hc} + \tilde{A}^{disp} \quad (2.4)$$

$$\tilde{A} = \frac{\bar{A}}{RT} \quad (2.5)$$

Desta forma da equação são derivadas outras propriedades como o fator de compressibilidade (Z), pressão (P) e o coeficiente de fugacidade (φ) como descrevem as Equações de 2.6 a 2.8.

$$Z = \frac{P\bar{V}}{RT} = Z^{Id} + Z^{hc} + Z^{disp} \quad (2.6)$$

$$P = Zk_B T \rho \quad (2.7)$$

$$\ln \varphi_k = \frac{\mu_k^{res}}{kT} - \ln Z \quad (2.8)$$

O termo de cadeia \tilde{A}^{hc} foi desenvolvido a partir da teoria de perturbação de primeira ordem desenvolvida por WERTHEIM (1984) e adaptada por CHAPMAN *et al.* (1988). De acordo com a teoria da perturbação, as interações entre as moléculas podem ser divididas entre um termo de referência e um termo de perturbação. Para calcular a primeira parte, um fluido de referência que não gere atração é utilizado. A acurácia desse termo indica um bom desempenho da equação.

O uso da equação PC-SAFT requer três parâmetros para fluidos não associativos: o diâmetro do segmento independente da temperatura (σ), o potencial de interação entre segmentos (ϵ) e o número de segmentos por cadeia (m). Estes parâmetros

são comumente obtidos ajustando dados experimentais de pressão de vapor e de densidade ou através de correlação para uma dada família de compostos (alcanos, álcoois, alcenos etc). GROSS e SADOWSKI (2001) propuseram formas alternativas (Equações 2.9, 2.10 e 2.11) para o cálculo desses parâmetros utilizando constantes expressas na tabela 2.1.

$$\sigma = q_{01} + \frac{MW - MW_{CH_4}}{MW} q_{11} + \frac{MW - MW_{CH_4}}{MW} \frac{MW - 2MW_{CH_4}}{MW} q_{21} \quad (2.9)$$

$$\frac{m}{MW} = q_{02} + \frac{MW - MW_{CH_4}}{MW} q_{12} + \frac{MW - MW_{CH_4}}{MW} \frac{MW - 2MW_{CH_4}}{MW} q_{22} \quad (2.10)$$

$$\frac{\epsilon}{k} = q_{03} + \frac{MW - MW_{CH_4}}{MW} q_{13} + \frac{MW - MW_{CH_4}}{MW} \frac{MW - 2MW_{CH_4}}{MW} q_{23} \quad (2.11)$$

Tabela 2.1: Constantes para séries de n-alcanos(GROSS e SADOWSKI, 2001)

j	Unidades	0	1	2
q_{j1}	Å	3,7039	-0,3226	0,6907
q_{j2}	$gmol/g$	0,06233	-0,02236	-0,01563
q_{j3}	K	150,03	80,68	38,96

A busca por novas formas de obter esses parâmetros para os componentes puros motivou trabalhos subsequentes. Ampliando a série com alcanos de até 36 carbonos TIHIC *et al.* (2006) utilizaram as Equações 2.12 , 2.13 e 2.14 para propor uma nova forma de calcular os parâmetros dos componentes puros da PC-SAFT para compostos mais pesados.

$$m = 0,0249MW + 0,9711 \quad (2.12)$$

$$m \frac{\epsilon}{k} = 6,5446MW + 177,92 \quad (2.13)$$

$$m\sigma^3 = 1,6947MW + 23,27 \quad (2.14)$$

Os parâmetros para os pares de segmentos diferentes são obtidos a partir das regras de combinação de Lorentz-Berthelot, conforme as Equações 2.15 e 2.16.

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_i + \sigma_j) \quad (2.15)$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} (1 - k_{ij}) \quad (2.16)$$

2.3 Modelos de Sólidos Parafínicos

Os modelos existentes na literatura para a precipitação de parafinas utilizam estratégias diferentes, como ilustra a Figura 2.1. A primeira delas considera que as parafinas precipitam como uma solução sólida de parafinas (SS). Além disso, tal solução sólida pode ainda apresentar um comportamento ideal ou não ideal, variando, portanto, os efeitos de mistura. Partindo da mesma premissa, existe ainda a hipótese da formação de múltiplas soluções sólidas (MSS), que considera que diferentes soluções podem se formar entre as parafinas precipitadas. Outra hipótese é a de que ao solidificar-se cada parafina forma uma fase pura e independente das demais compondo a hipótese de modelo multi-sólido (MS) (COUTINHO e RUFFIER-MÉRAY, 1997; COUTINHO *et al.*, 1996; LIRA-GALEANA *et al.*, 1996). A Figura 2.2 descreve como é a divisão entre as moléculas de hidrocarbonetos dos diferentes modelos SS, MSS e MS.

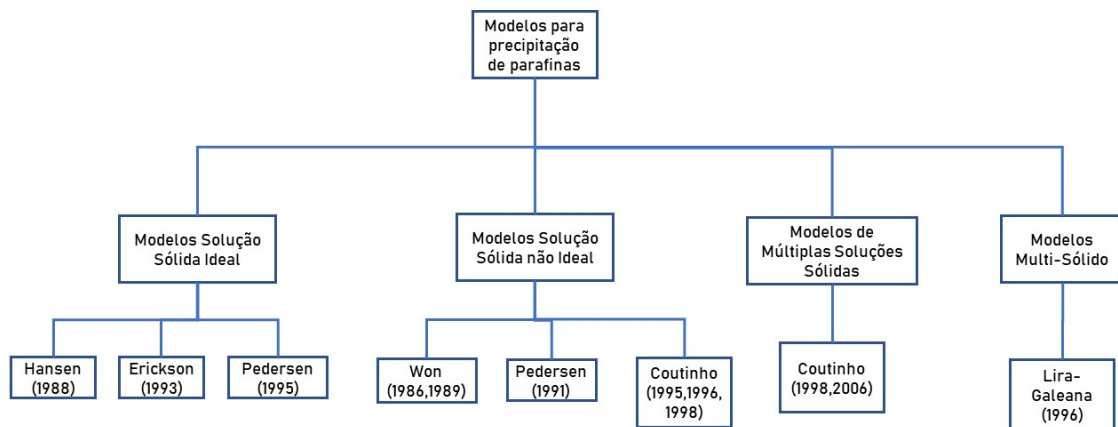


Figura 2.1: Classificação dos modelos para precipitação de parafinas, adaptado de DA SILVA (2013)

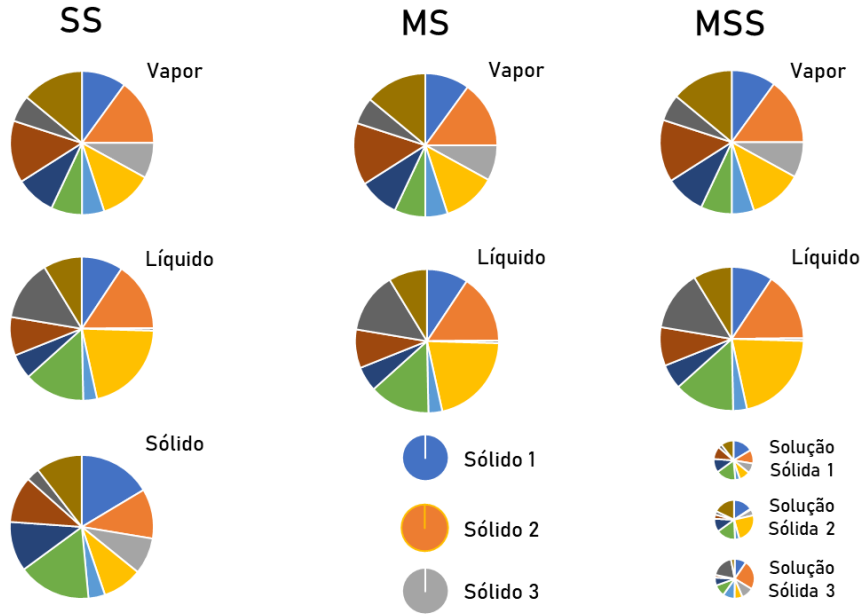


Figura 2.2: Modelo de Solução Sólida (SS), Multi-sólido (MS) e Múltiplas Soluções Sólidas (MSS).

2.3.1 Modelo de Pedersen (1995)

Em seu trabalho publicado em 1995, PEDERSEN (1995) aborda o equilíbrio trifásico (sólido/líquido/vapor). O modelo proposto descreve as fases líquida e vapor usando a EdE de Soave-Redlich-Kwong. Para o equilíbrio entre fase líquida e sólida, atendendo o critério exposto na Equação 2.1, a fugacidade da fase líquida é expressa como a Equação 2.2. A fase sólida é proposta como uma solução sólida ideal, portanto a fugacidade de um componente na fase sólida é descrita pela Equação 2.17.

$$\hat{f}_i^{Sol}(T, P, \hat{x}^{Sol}) = x_i^{Sol} f_{i,Puro}^{Sol} \quad \forall \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2.17)$$

Tal proposta torna necessária a obtenção da fugacidade do sólido puro, que pode ser obtida pela relação com a fugacidade do líquido puro através da variação da energia de Gibbs de fusão, como demonstra a Equação 2.18.

$$\Delta \bar{G}_i^f = RT \ln \left(\frac{f_{i,Puro}^{Sol}}{f_{i,Puro}^{Liq}} \right) \quad (2.18)$$

Sabendo que, em um ponto de equilíbrio em P_i e T_i^f e $\Delta \bar{G} = 0$, a energia de Gibbs molar do líquido puro é igual a do sólido puro. Seguindo esta premissa e utilizando a Equação 2.19 pode-se avaliar as variações de propriedade tanto para o líquido quanto para o vapor a partir da Equação 2.20.

$$d\left(\frac{\bar{G}}{RT}\right) = -\frac{\bar{H}}{RT^2}dT \quad (2.19)$$

$$d\left(\frac{\Delta\bar{G}}{RT}\right) = -\frac{\Delta\bar{H}}{RT^2}dT \quad (2.20)$$

Pode-se integrar as equações expressas acima do ponto de temperatura de fusão (T^f) até um ponto de temperatura inferior de interesse (T). Deste modo, aplicando este passo ao conceito de fugacidade de sólido puro e considerando que, a entalpia de fusão ($\Delta\bar{H}_i^f$), é constante, é possível obter a Equação 2.21.

$$f_{i,Puro}^{Sol} = f_{i,Puro}^{Liq} \exp\left[\frac{-\Delta\bar{H}_i^f}{RT}\left(1 - \frac{T}{T_i^f}\right)\right] \quad (2.21)$$

A fugacidade do líquido puro pode ser expressa em termos de coeficiente de fugacidade como na Equação 2.22, atentando-se que o coeficiente de fugacidade para o componente puro utilizado deve estar nas mesmas condições de temperatura e pressão que a fugacidade que se deseja obter. Combinando então as Equações 2.22 e 2.21 obtêm-se a Equação 2.23.

$$f_{i,Puro}^{Liq} = \varphi_{i,Puro}^{Liq} P \quad (2.22)$$

$$f_{i,Puro}^{Sol} = \varphi_{i,Puro}^{Liq} P \exp\left[\frac{-\Delta\bar{H}_i^f}{RT}\left(1 - \frac{T}{T_i^f}\right)\right] \quad (2.23)$$

Incluindo a fugacidade de um componente "i" puro em fase sólida, Equação 2.23, na expressão para as misturas 2.17, é possível chegar à expressão para a fugacidade do sólido em mistura expressa na Equação 2.24.

$$\hat{f}_i = x_i^{Sol} \varphi_{i,Puro}^{Liq} P \exp\left[\frac{-\Delta\bar{H}_i^f}{RT}\left(1 - \frac{T}{T_i^f}\right)\right] \quad (2.24)$$

O coeficiente de fugacidade para o componente puro em fase líquida ($\varphi_{i,Puro}^{Liq}$) pode ser obtido a partir de modelos de equação de estado cúbicas. Portanto, tanto o equilíbrio de fases entre líquido e vapor como sólido e líquido pode ser representado por esta modelagem. A partir disso, torna-se necessário detectar quais os componentes são candidatos a compor a fase sólida e como estimar suas propriedades termodinâmicas, (PEDERSEN, 1995)

2.3.2 Modelo de Lira-Galeana (1996)

Em seu trabalho, LIRA-GALEANA *et al.* (1996) apresentou um modelo de precipitação com a premissa de que, ao solidificar-se, as parafinas assumem o compor-

tamento multi-sólido. Alguns trabalhos que tratam do fenômeno de solidificação assumem que o sistema possui o comportamento de uma solução sólida. Porém, a mesma tem carácter instável e, após certo tempo, uma separação espontânea ocorre levando a um estado final composto predominantemente por componentes puros. LIRA-GALEANA *et al.* (1996) destacam que estudos independentes mostraram que a solidificação de parafinas forma uma massa sólida de componentes imiscíveis. Portanto o modelo de solução sólida pode superestimar a quantidade de parafina precipitada por considerar que todos os componentes podem compor uma fase sólida. Desse modo, o procedimento mais coerente para o cálculo de precipitação de parafinas, segundo LIRA-GALEANA *et al.* (1996), segue as premissas:

- As espécies precipitadas a partir do óleo cru são formadas por componentes puros que não se misturam com as demais fases sólidas precipitadas
- A identidade das fases precipitadas e número de fases que precipitarão serão determinadas através de análises de estabilidade de fases.

A deposição de parafinas proposta pelo modelo multisólido relaciona a quantidade de parafinas precipitada e a temperatura do sistema como ilustra a Figura 2.3.

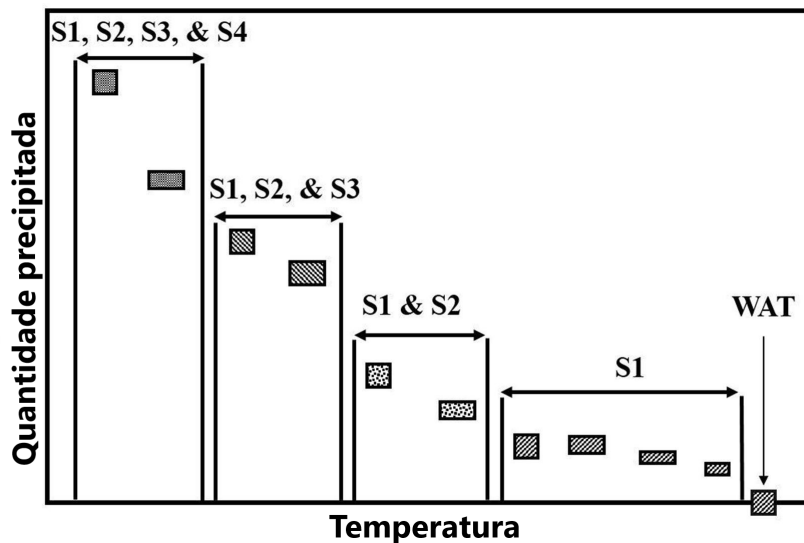


Figura 2.3: Ilustração do conceito de deposição de parafinas proposto pelo modelo MS após a WAT, adaptado de ASBAGHI e ASSAREH (2021)

LIRA-GALEANA *et al.* (1996) definem que abaixo da temperatura inicial de aparecimento de cristais (*TIAC*) ou em inglês (*WAT*), em um processo de resfriamento ocorre a deposição sucessiva de fases sólidas de modo que, em dado valor de temperatura, a quantidade de parafina precipitada no sistema é dada pela soma de todas as fases sólidas precipitadas até aquele ponto. A modelagem do equilíbrio de fases segue a Equação 2.25 onde o número de fases sólidas (N_{sol}) deve ser determinado de

acordo com critérios de estabilidade de fases, como o apresentado por MICHELSEN (1982). Portanto, atendendo a condição de equilíbrio e o número de fases o sistema passa a exibir $N_{sol} + 2n - 1$ equações simultâneas, que podem ser resolvidas como um *flash* multifásico utilizando o método de Newton (LIRA-GALEANA *et al.*, 1996).

$$\hat{f}_i^{Vap} = \hat{f}_i^{Liq} = \hat{f}_{i,Puro}^{Sol} \quad i = i_{Sol} + 1, \dots, n \quad (2.25)$$

$$\hat{f}_i^{Vap} = \hat{f}_i^{Liq} \quad i = 1, 2, \dots, i_{Sol} \quad (2.26)$$

O cálculo de *flash* é descrito por LIRA-GALEANA *et al.* (1996) e deve seguir os seguintes passos:

1. Separar o petróleo a ser avaliado em frações específicas, cujas propriedades críticas e fatores acêntricos podem ser obtidos via correlações.
2. Calcular os parâmetros de interação binária para os pares de hidrocarbonetos utilizando o volume crítico ν_{ci} .
3. Realizar a análise de estabilidade, obedecendo o critério da Equação 2.27, para as condições de temperatura e pressão do sistema. O objetivo deste passo é obter o número de fases favoráveis a surgir e suas composições.

$$f_i(P, T, \underline{z}) - f_{i,Puro}^{Sol}(P, T) \geq 0 \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2.27)$$

4. Resolver o sistema de equações obtido a partir de um método adequado, atentando-se para o número de variáveis especificadas e o número de equações independentes.

2.3.3 Modelo de Múltiplas Soluções Sólidas

Na tentativa de abordar os problemas de precipitação de parafinas já conhecidos da indústria, COUTINHO (1998) apresenta uma versão preditiva do modelo UNIQUAC para misturas de até 15 n-alcanos complexos. Os resultados mostraram-se promissores e o modelo descreve melhor o comportamento do que o modelo de Wilson, que era considerado o melhor modelo até então. Um dos grandes avanços em termos de previsão era a capacidade de descrever a formação de outras fases sólidas, ou seja, múltiplas soluções sólidas poderiam ser descritas através deste modelo. A modelagem do equilíbrio entre sólido e líquido já era conhecida e bastante utilizada (COUTINHO, 1998) com a correlação dada pela Equação 2.28 entre a composição

de ambas as fases, incluindo o efeito da não idealidade.

$$\left[\ln \frac{x^{Sol} \gamma^{Sol}}{x^{Liq} \gamma^{Liq}} = \frac{\Delta \bar{H}^f}{RT^f} \left(\frac{T^f}{T} - 1 \right) + \frac{\Delta \bar{H}^{tr}}{RT^{tr}} \left(\frac{T^{tr}}{T} - 1 \right) - \frac{\Delta C_p^{LS}}{R} \left(\ln \frac{T}{T^f} + \frac{T^f}{T} - 1 \right) \right]_i \quad (2.28)$$

Com base em correlações da literatura, é possível calcular a composição e a quantidade de cada uma das fases presentes em função da temperatura. Segundo COUTINHO (1998), nas misturas líquidas de hidrocarbonetos, a não idealidade da fase líquida é resultado de dois efeitos: diferenças de tamanho entre as moléculas e efeito energético entre moléculas diferentes como as aromáticas e alifáticas. Portanto, para contabilizar ambos, propõe-se pela Equação 2.29 um modelo para obter o coeficiente de atividade. As contribuições energéticas entre as moléculas são representadas pela parcela relativa a $\ln \gamma^{res}$ que pode ser obtida pelo modelo de UNIFAC modificado (LARSEN *et al.*, 1987). O efeito da diferença dos tamanhos de molécula e volume livre (*Flory Free Volume - fv*) é representado pela Equação 2.30 e Equação 2.31.

$$\ln \gamma = \ln \gamma^{res} + \ln \gamma^{comb-fv} \quad (2.29)$$

$$\ln \gamma^{comb-fv} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + 1 - \frac{\phi_i}{x_i} \quad (2.30)$$

$$\phi_i = \frac{x_i \left(V_i^{1/3} - V_{wi}^{1/3} \right)^{3.3}}{\sum_j x_j \left(V_j^{1/3} - V_{wj}^{1/3} \right)^{3.3}} \quad (2.31)$$

As parafinas cristalizam formando diferentes arranjos cristalinos dependendo das condições. WANG e CHEN (2020) discute a modelagem de parafinas utilizando quatro fases distintas: a fase hexagonal "rotator", monoclinica, triclinica e ortorrômbica. (COUTINHO e STENBY, 1996; COUTINHO *et al.*, 1996) adotaram a fase ortorrômbica como referência e sua não idealidade foi descrita com sucesso utilizando um modelo preditivo através da equação de Wilson para sistemas multicomponentes. O conceito de predição da composição local permite uma estimativa dos parâmetros energéticos de interação, (λ_{ii}) como ilustra a Equação 2.32, para interação entre pares de moléculas idênticas utilizando valores de entalpia de sublimação da fase cristalina ortorrômbica. Atribui-se o valor de coordenação 6 para os cristais.

$$\lambda_{ii} = -\frac{2}{Z} (\Delta H_i^{sub} - RT) \quad (2.32)$$

Apesar dos bons resultados obtidos com essa abordagem, com a equação de Wilson, algumas limitações do modelo foram observadas por COUTINHO (1998).

Na tentativa de superar essas limitações, uma versão modificada do UNIQUAC (ABRAMS e PRAUSNITZ, 1975) foi proposta por COUTINHO (1998). Os parâmetros estruturais r e q originalmente propostos para o UNIQUAC derivam de uma proporção ao volume de van der Waals e área do grupo metileno. Portanto, foi necessário redefinir tais parâmetros para representar uma fase estruturada, com menor mobilidade que a fase fluida. Para um intervalo entre moléculas de C15 a C30, COUTINHO (1998) define uma interação relativa como mostra a Equação 2.33. Tais parâmetros são relativos a 10 unidades de parâmetros de metileno como referência.

$$r_i = \frac{r_{iorg}}{6,744} \quad q_i = \frac{q_{iorg}}{5,40} \quad (2.33)$$

A maior vantagem sobre os modelos já existentes, segundo COUTINHO (1998), é a possibilidade de abordar o surgimento de novas fases sólidas. Cálculos de *flash* multifásicos mostram que o maior número de fases para as misturas abordadas foram três fases (sólido/sólido/líquido). Os resultados obtidos mostraram uma boa acurácia quando comparados a dados experimentais de calorimetria diferencial, com destaque para os pontos de inflexão que marcam o surgimento das novas fases sólidas.

2.4 Análise de Estabilidade

Cálculos *flash*, são capazes de determinar as composições das fases existentes em um sistema em equilíbrio e as quantidades destas fases, MICHELSEN e MOLLERUP (2007). Para determinar se uma fase ou um conjunto de fases é estável, e inicializar o cálculo para novas fases, Michelsen utilizou o método da distância ao plano tangente (TPD).

2.4.1 Critério do plano tangente (TPD)

O uso do critério de plano tangente foi proposto por MICHELSEN (1982). Considerando um sistema a dadas condições de temperatura, pressão (T_0, P_0) e composição molar (z_1, z_2, \dots, z_m). A energia de Gibbs dessa mistura pode ser descrita de acordo com a Equação 2.34:

$$G_0 = \sum_i n_i \mu_i^0 \quad (2.34)$$

Considerando o surgimento de uma nova fase infinitesimal (II) de tamanho molar ϵ o número de mols da fase original (I) torna-se então $N - \epsilon$. Portanto a variação da energia de Gibbs do sistema ΔG será descrita por:

$$\Delta G = G_I + G_{II} - G_0 = G(N - \epsilon) + G(\epsilon) - G_0 \quad (2.35)$$

Expandindo a energia de Gibbs da fase original em termos de uma série de Taylor em relação a ϵ e descartando os termos de segunda ordem ou maior, obtém-se:

$$G(N - \epsilon) = G(N) - \epsilon \sum_i y_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_N = G_0 - \epsilon \sum_i y_i \mu_i^0 \quad (2.36)$$

$$\Delta G = G(\epsilon) - \epsilon \sum_i y_i \mu_i^0 = \epsilon \sum_i y_i (\mu_i(\underline{y}) - \mu_i^0) \quad (2.37)$$

Considerando uma mistura de C componentes com pressão e temperatura especificadas, a condição necessária e suficiente para a estabilidade da mistura é que a função TPD seja não negativa para qualquer composição da fase teste (\underline{y}).

$$TPD(\underline{y}) = \sum_i y_i (\mu_i(\underline{y}) - \mu_i(\underline{z})) \quad (2.38)$$

Geometricamente, a função 2.38 é equivalente a distância vertical entre o plano tangente a superfície de energia de Gibbs molar da mistura com composição \underline{z} . Além disso, é possível demonstrar, conforme MICHELSEN (1982), que a função 2.38 é válida para um sistema multifásico de modo que o valor da função independente do número de fases do sistema.

Por conveniência, para efeitos de cálculo, é recorrente a escrita dos modelos em termos de coeficiente de fugacidade. Portanto, partindo da expressão de potencial químico, Equação 2.39, define-se a expressão para a distância ao plano tangente reduzida, Equação 2.40.

$$\begin{aligned} \mu_i(T, P, \underline{y}) &= \mu_i^*(T, P_0) + RT \ln \frac{\hat{f}_i(T, P, \underline{y})}{P_0} = \\ &\mu_i^*(T, P_0) + RT \left[\ln y_i + \ln \frac{P}{P_0} + \ln \hat{\varphi}_i(T, P, \underline{y}) \right] \end{aligned} \quad (2.39)$$

$$\begin{aligned} tpd(\underline{y}) &= \frac{TPD(\underline{y})}{RT} = \sum_i y_i [\ln y_i + \ln \hat{\varphi}_i(\underline{y}) - \ln z_i - \ln \hat{\varphi}_i(\underline{z})] = \\ &\sum_i y_i (\ln y_i + \ln \hat{\varphi}_i(\underline{y}) - d_i) \end{aligned} \quad (2.40)$$

$$d_i = \ln z_i + \ln \hat{\varphi}_i(\underline{z}) \quad (2.41)$$

2.4.2 Minimização local da TPD

Buscando os pontos de mínimo para a TPD reduzida, Equação 2.40, certas restrições de composição devem ser cumpridas, como mostrado por MICHELSEN e

MOLLERUP (2007) com as Equações 2.42 e 2.43.

$$w_i > 0 \quad i = 1, 2, \dots, C \quad (2.42)$$

$$\sum_i w_i - 1 = 0 \quad (2.43)$$

A dependência logarítmica das composições na função garante que as composições sejam sempre positivas, portanto a restrição 2.42 é atendida com facilidade no método. Para atender a restrição adicional e alcançar o mínimo para a tpd MICHELSEN e MOLLERUP (2007) sugere o uso da função Lagrangeana, expressa na Equação 2.44. Os pontos estacionários podem ser obtidos pela derivação da função Lagrangeana em relação as composições, Equação 2.45, e ao multiplicador de Lagrange (λ), Equação 2.46. Portanto o conjunto de equações possui $C + 1$ variáveis a serem determinadas.

$$\mathcal{L}(\underline{y}, \lambda) = \sum_i y_i (\ln y_i + \ln \hat{\varphi}_i - d_i) - \lambda \left(\sum_i y_i - 1 \right) \quad (2.44)$$

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial y_i} = \ln y_i + \ln \hat{\varphi}_i - d_i + 1 - \lambda = 0 \quad i = 1, 2, \dots, C \quad (2.45)$$

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \lambda} = - \sum_i y_i + 1 = 0 \quad (2.46)$$

Resolvendo o sistema de equações, o valor para o ponto estacionário da TPD equivale a Equação 2.47, o que infere que para todos os pontos estacionários o valor do multiplicador de Langrange deve ser sempre maior ou igual a 1. MICHELSEN e MOLLERUP (2007) destacam ainda que as condições estacionárias podem ser expressas pela Equação 2.48. Tal fato demonstra que os pontos estacionários podem ser representados por uma diferença constante de acordo com a diferença entre os potenciais químicos das fases calculados com composição \underline{z} e \underline{w} .

$$tpd^{PE} = \sum_i w_i (\ln w_i + \ln \hat{\varphi}_i - d_i) = \sum_i w_i (\lambda - 1) = \lambda - 1 \quad (2.47)$$

$$\mu_i(\underline{w}) = \mu_i(\underline{z}) + RT(\lambda - 1) \quad (2.48)$$

Portanto a inclinação da tangente à curva de energia de Gibbs para uma mistura binária é obtida através da diferença de potenciais químicos entre dois componentes, $\mu_2 - \mu_1$. Nos pontos estacionários a distância ao plano tangente pode ser obtida pela Equação 2.49. Os pontos estacionários são aqueles cuja curva tangente à curva de

energia de Gibbs é paralela à curva tangente do sistema com composição igual a \underline{z} .

$$\mu_1(\underline{y}) - \mu_2(\underline{y}) = \mu_1(\underline{z}) - \mu_2(\underline{z}) \quad (2.49)$$

2.4.3 Métodos de Solução

O método de resolução para os pontos estacionários da TPD modificada é proposto por MICHELSEN e MOLLERUP (2007), por meio de substituição sucessiva, mostrado na Equação 2.50. Dado que $l + 1$ é o passo seguinte, as propriedades serão calculadas baseadas no passo anterior e atualizadas ao longo do método.

$$\ln Y_i^{[l+1]} = d_i - \ln \hat{\varphi}_i(\underline{Y}^{[l]}) \quad (2.50)$$

Quando a influência do coeficiente de fugacidade na composição é baixa o resultado para esse método foi satisfatório para mínimos locais. Porém em sistemas com condições próximas ao ponto crítico da mistura MICHELSEN e MOLLERUP (2007) recomendam métodos mais robustos, como os métodos de convergência de segunda ordem.

2.4.4 Resultados da TPD

Após a minimização da função TPD os resultados obtidos podem inferir diferentes características e cenários ao sistema. Portanto, é conveniente avaliar os resultados para determinar se estes traduzem corretamente o comportamento esperado do sistema. Desse modo, DO CARMO (2016) relaciona os possíveis resultados para a minimização das funções com seus significados físicos da seguinte maneira:

- **Solução Trivial**

A solução para a TPD é dita trivial quando o valor encontrado para a função (TPD) é zero. Se essa condição for encontrada, significa que o vetor das novas variáveis \underline{Y} convergiu para o próprio vetor \underline{z} . Ou seja, a composição para a fase teste encontrada é idêntica à composição da fase de referência, portanto, o sistema já se encontra em um mínimo da energia de Gibbs.

- **Fase Sombra**

Caso o valor da função seja positivo. É preciso cuidado com este resultado segundo DO CARMO (2016) pois apesar de representar um sistema estável, ele é dito como um ponto de fase sombra. Ou seja, representa um ponto de mínimo local para a função que com composições de uma possível fase estável. As fases sombra normalmente encontram-se próximas das curvas de saturação,

portanto seu surgimento pode ser interpretado como uma aproximação da região de surgimento de uma nova fase estável.

- **Instabilidade do Sistema**

Quando a minimização da função desejada retornar um valor negativo ou Y_T maior que 1, o sistema original é dito instável. Portanto, para alcançar o mínimo da energia de Gibbs, a fase proposta deve ser adicionada ao sistema. As composições encontradas, sejam \underline{y} ou Y_i normalizada, dependendo da função escolhida, serão boas estimativas iniciais para o cálculo do equilíbrio de fases. Uma vez que a minimização tenha ocorrido sem falhas as estimativas de composição, em geral, conferem boa convergência ao cálculo de equilíbrio.

2.5 Precipitação de Parafinas e o uso de DSC

2.5.1 Precipitação de Parafinas

A parafina precipitada do petróleo é formada de diversos hidrocarbonetos em fase sólida com diferentes arranjos cristalinos (HAMMAMI e MEHROTRA, 1995). Porém, apesar de alguns trabalhos apresentarem a existência de arranjos cristalinos polimórficos, como monoclinico e triclinico, os mais encontrados são o ortorrômbico e hexagonal. Através de estudos com DSC, GIAVARINI e POCHEZZI (1973) mostraram que uma transição sólido-sólido é observada da estrutura ortorrômbica para a hexagonal devido ao ganho de mobilidade rotacional.

Em termos de processamento, acredita-se que as parafinas precipitadas em tubulações e equipamentos sejam compostas majoritariamente por n-alcenos, e portanto, denomina-se tal fenômeno como precipitação de parafinas (WESOŁOWSKI, 1981).

Segundo CRAIG *et al.* (1968), a formação da fase sólida em baixas temperaturas poderia indicar certa instabilidade na fase sólida. Portanto, espera-se que ocorra uma transição sólido-sólido para que o sistema tenha maior estabilidade energética. Isso justificaria também o fato de parafinas precipitadas de petróleo e que não apresentam transição sólido sólido possuírem maior temperatura de fusão, justamente por serem mais estáveis.

A análise térmica via DSC segundo, KHOSHOOEI *et al.* (2019), além de grande quantidade de dados em relação a pequenas amostras necessárias, é capaz de gerar diferentes dados simultaneamente. Além disso, estudos mostraram que equipamentos de DSC produzidos por fábricas diferentes tiveram resultados semelhantes na caracterização de petróleo. O uso do DSC busca reproduzir o comportamento fenomenológico do óleo em alguns processos, como exploração, transporte ou processamento. Isso porque, a técnica pode ser aplicada em microcélulas de pressão, micro-reatores,

microcolunas e micro-tubulações. Porém, KHOSHOOEI *et al.* (2019) destacam que é importante otimizar os parâmetros do experimento e condições de operações para representar da melhor forma possível o fenômeno. Como relatam KHOSHOOEI *et al.* (2019), estudos recentes de ROBUSTILLO *et al.* (2012) demonstram justamente essa versatilidade da técnica de DSC para tratar diferentes tipos de óleos, desde os naftênicos até os aromáticos. Porém, KOK *et al.* (1996) destacam que a natureza complexa do petróleo torna difícil a comparação entre os métodos de análise e sugere que a técnica de DSC seja utilizada acoplada a outra técnica, como a microscopia, para melhor reprodutibilidade de resultados.

É importante que o experimento determine o ponto de aparecimento dos cristas (TIAC ou WAT) e também o ponto de desaparecimento, ou ponto de dissolução (WDT) pois as condições experimentais e parâmetros do ensaio dependem desses pontos. Frequentemente, a TIAC é obtida considerando o ponto de desvio da linha de base após o início do resfriamento do sistema. Portanto, a definição da linha de base é de muita importância e alguns desvios podem surgir em sua determinação. Para obter o WDT é importante que este seja determinado imediatamente após o retorno da curva de entalpia à curva de base. No entanto, quando se trata de temperatura de fusão, esta é considerada, assim como nos polímeros, no pico da curva de entalpia. Alguns trabalhos consideram ainda que a WDT é obtida no ponto de intersecção entre a linha de base e uma linha tangente a curva de entalpia descendente após o pico GIMZEWSKI e AUDLEY (1993); KHOSHOOEI *et al.* (2019).

2.5.2 Fatores de influência

Segundo KHAN *et al.* (2008) o estudo dos termogramas e análise cromatográfica em casos de precipitação de parafinas indicaram que a taxa de deposição é dependente de diversos fatores. Dentre eles a temperatura, pressão, quantidade de hidrocarbonetos leves no óleo e a composição de parafinas.

Além disso, o teor de umidade do óleo foi objeto de estudo de diversos pesquisadores, principalmente acerca da influência na WAT. A presença de água emulsificada no óleo pode alterar o ponto de WAT e, portanto, o estudo de óleos sem presença de água não representaria bem o comportamento real pois, em diversos casos, como na produção em poços, o óleo escoar com certa quantidade de água emulsionada. A presença de água emulsionada fornece os sítios de nucleação necessários para a precipitação das parafinas facilitando o processo (SUN *et al.*, 2017). Tal hipótese é predita por LI e GONG (2010) que detectaram a alteração da WAT em sistemas de emulsão água em óleo cru e atribuíram tal fenômeno à grande capacidade calorífica da água.

Analisando os envelopes de fases para óleo cru, é natural perceber que, à medida

que a pressão do sistema aumenta, a WAT acompanha a mesma tendência. Portanto, esse comportamento do óleo é esperado desde o reservatório até a refinaria, expressando então a relevância da pressão sob o fenômeno (KHOSHOOEI *et al.*, 2019). Logo, o uso de técnicas convencionais de DSC poderia levar à interpretação incorreta do efeito de altas pressões visto que grande parte do processo produtivo de óleo trabalha com altas pressões. JUYAL *et al.* (2011), em seu trabalho, apresentam a técnica de micro DSC em altas pressões ($HP - \mu DSC$) para avaliar sistemas de óleo em condições de óleo vivo. Avaliando também, óleo sintético e óleo morto, os resultados apresentaram boa acurácia. Os efeitos de pressão não foram tão expressivos quanto esperado, porém o efeito do gás dissolvido para pressurizar o sistema foi considerável. Portanto, observou-se um decréscimo da WAT à medida de a quantidade de gases dissolvidos na amostra aumenta.

KUTCHEROV *et al.* (2017) reforçam que o comportamento do óleo vivo e de seus componentes deve receber uma atenção especial em altas pressões. Desse modo, foi demonstrado que pode-se dividir os óleos em duas classes quanto a seu comportamento. A primeira delas é a classe com alta viscosidade inicial, onde observou-se um início do processo de vitrificação de não equilíbrio ao diminuir a temperatura ou aumentar a pressão. A segunda classe, de baixa viscosidade, sofre um processo de cristalização em etapas de acordo com o resfriamento ou aumento de pressão.

A presença de alta quantidade de CO_2 nos poços e reservatórios torna necessário o entendimento do comportamento do óleo meio a presença deste gás. Para medir tal comportamento, HOSSEINIPOUR *et al.* (2016) avaliaram o comportamento de equilíbrio de diferentes óleos em presença de CO_2 . Observaram que, todas as amostras utilizadas apresentavam grande potencial de formação de parafinas nos tubos de produção. Destacaram ainda, a importância do uso de inibidores de precipitação dado que a quantidade de sólidos observada crescia exponencialmente à medida que as amostras encontravam-se abaixo da WAT. Além disso, ao pressurizar as amostras com CO_2 , a WAT sofria um decréscimo considerável em relação aos sistemas despressurizados o que é um resultado favorável ao uso de injeção de CO_2 para recuperação avançada de óleo.

O desenvolvimento de modelos preditivos para a precipitação de parafinas é dependente, em grande parte, de dados experimentais do óleo. Portanto, a validação da modelagem é dependente da quantidade e qualidade dos dados. A maioria dos modelos requerem informações sobre a distribuição das parafinas presentes, peso molecular e teor total de parafinas do óleo. A distribuição de parafinas pode ser obtida a partir de cromatografia gasosa. Porém, devido às limitações experimentais, o método de DSC torna-se uma opção interessante (COTO *et al.*, 2011).

Os dados obtidos via técnica de DSC são comumente utilizados para a determinação experimental dos diagramas de fases envolvendo o equilíbrio sólido-líquido.

A técnica de DSC consiste em medir o fluxo de calor de uma determinada amostra em processos de aquecimento ou resfriamento, de modo a obter dados que podem compor termogramas. Os termogramas expressam a variação da taxa de calor em relação a temperatura. Diversas propriedades podem ser obtidas através da técnica de DSC como: transições de fase, entalpias de reação e combustão, capacidade calorífica de sólidos e líquidos, temperaturas de fusão, temperaturas de transição vítreas e etc (DE LAS HERAS *et al.*, 2021).

2.5.3 Modelagem dos dados de DSC

Como descrevem COUTINHO e RUFFIER-MÉRAY (1997), as medidas de DSC, em geral não retornam a quantidade de sólido formada em dada temperatura, mas sim a quantidade de sólido fundida. Portanto, para correlacionar ambas as grandezas, assume-se que a fração de sólido fundida pode ser relacionada à fração de sólidos pelas Equações 2.51 e 2.52.

$$\alpha = \frac{X^0 - X^{Liq}}{X^{Sol} - X^{Liq}} \quad (2.51)$$

$$\alpha' = 1 - \alpha = \frac{\int_{T_m^{EB}}^T H_{fus}^{mix} \frac{dm_{mix}}{dT} dT}{\int_{T_m^{EB}}^{T_c} H_{fus}^{mix} \frac{dm_{mix}}{dT} dT} = \frac{q^T}{q_{Total}} \approx \frac{m_{p,Liq}^T}{m_{p,Total}} \quad (2.52)$$

Para obter a fração de calor, ao invés dos picos tradicionais do DSC, COUTINHO e RUFFIER-MÉRAY (1997) destacam que ela é considerada responsável por aquecer a amostra de 150 K até a temperatura de trabalho. Essa fração de calor pode ser obtida via integração como descreve a Figura 2.4. A linha de base A tangencia a

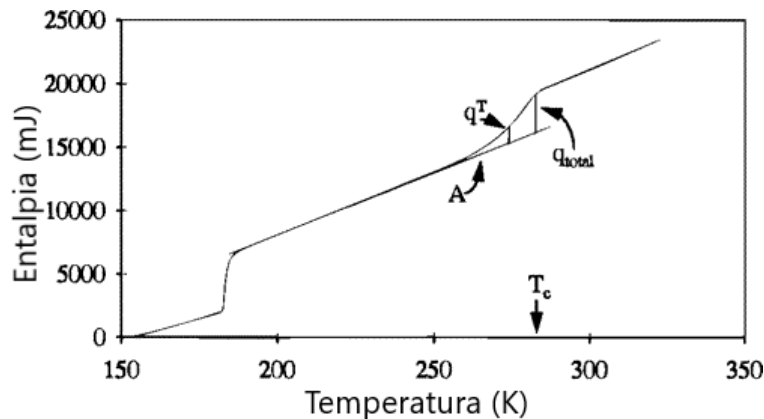


Figura 2.4: Ilustração do cálculo da quantidade de parafina cristalizada via curva de DSC, adaptado de COUTINHO e RUFFIER-MÉRAY (1997)

curva de entalpia, justamente abaixo do ponto de fusão dos solventes, e representa o calor utilizado pra aquecer a mistura. A diferença entre a linha de base e a curva

de entalpia em determinada temperatura representa a energia necessária (q^T) para a fusão das parafinas que estão presentes na fase sólida. No ponto de nuvem (*cloud point*) ou TIAC, a diferença entre as curvas representa então a energia para a fusão completa das parafinas representada por (q^{total}). Para utilizar essa metodologia de cálculo COUTINHO e RUFFIER-MÉRAY (1997) destacam que algumas hipóteses devem ser respeitadas, como:

- A capacidade calorífica de excesso não é relevante.
- A variação da capacidade calorífica com a temperatura não é significativa.
- A diferença entre a capacidade calorífica entre as parafinas em fase sólida e líquida é muito pequena e pode ser desprezada.

Como uma alternativa aos métodos convencionais de uso do DSC, para evitar o efeito transiente inerente ao experimento, FLEMING *et al.* (2017) propõem uma abordagem diferente. Ao tratar um experimento estático é possível correlacionar a temperatura com o sinal de DSC (DSC_{Exp}) e a variação da entalpia molar com o tempo ($\frac{\partial H}{\partial t}$), como expressa a Equação 2.53. Na modelagem termodinâmica, os termos de entalpia são frequentemente obtidos em função da temperatura, portanto, a reprodução dos dados de DSC via modelos termodinâmicos, DSC_{Calc} , seria equivalente à Equação 2.54. Para correlacionar, portanto, os dados experimentais e calculados via modelagem é preciso alterar a dependência funcional em relação ao tempo através do uso da taxa de variação de temperatura ($\frac{dT}{dt}$) utilizando a Equação 2.55.

$$DSC_{Exp} = \frac{\partial H}{\partial t} \quad (2.53)$$

$$DSC_{Calc} = \frac{\partial H}{\partial T} \quad (2.54)$$

$$DSC_{Exp} = DSC_{Calc} \frac{dT}{dt} \quad (2.55)$$

Para um sistema com composição global e pressão constantes, a variação da energia pode ser aproximada à variação de entalpia, portanto, a correlação entre as variações de entalpia obtidas experimentalmente e via modelo pode ser feita utilizando a Equação 2.56. A ilustração da correlação entre os estados é feita pela Figura 2.5, os modelos são capazes de prever as composições em ambas as temperaturas $T + \Delta T$ e $T - \Delta T$. Correlacionando as composições em ambas as fases, entalpia de fusão e entalpia de transição sólida é possível prever teoricamente resultados semelhantes aos experimentais.

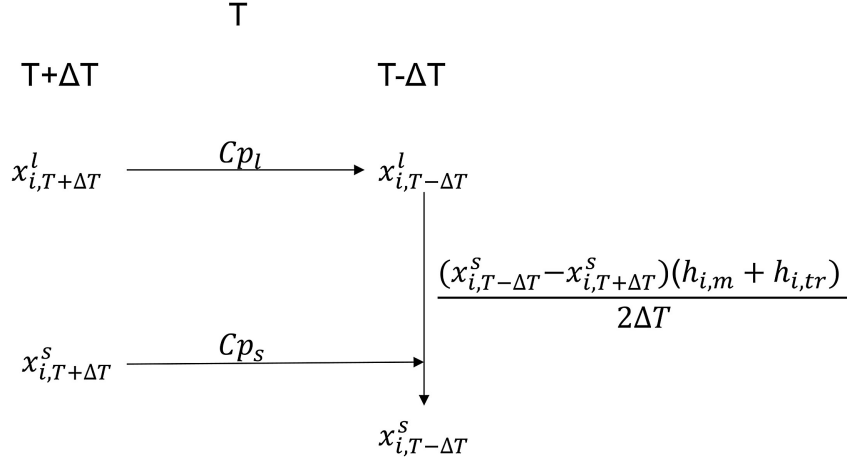


Figura 2.5: Esquema termodinâmico para o cálculo do sinal de DSC via modelagem, adaptado de FLEMING *et al.* (2017).

$$DSC_{Calc} = \sum_i MW_i \left[x_{i,T+\Delta T}^{Liq} Cp_i^{Liq} + x_{i,T+\Delta T}^{Sol} Cp_i^{Sol} + \frac{(x_{i,T-\Delta T}^{Sol} - x_{i,T+\Delta T}^{Sol}) (\Delta \bar{H}_i^f + \Delta \bar{H}_i^{tr})}{2\Delta T} \right] \quad (2.56)$$

Para moléculas diferentes, FLEMING *et al.* (2017) utilizam um parâmetro de ajuste em conjunto com a modelagem da fase sólida pelo método proposto por COUTINHO *et al.* (2006). O parâmetro de interação λ_{ij} pode ser utilizado para o ajuste do modelo. Portanto, modificando a expressão original, o parâmetro assume a forma expressa pela Equação 2.57. Este parâmetro, segundo FLEMING *et al.* (2017), é o único parâmetro ajustável no modelo, independentemente do número de componentes da fase sólida.

$$\lambda_{ij} = \lambda_{ij} (1 + f_{adjust}) \quad (2.57)$$

A otimização deste parâmetro foi realizada calculando a raiz quadrada do erro quadrático médio entre os dados experimentais e calculados. Como consequência da escolha do método, ocorre a coincidência entre a temperatura de precipitação e o segundo pico moda. Por tratar-se de uma alteração ao parâmetro original, quanto maior for o desvio dos dados do comportamento linear, maior a correção.

Para o modelo da curva calorimétrica obtida pela técnica de DSC, KAZMIERCZAK *et al.* (2017) propõem formas diferentes de cálculo com a divisão entre os

modelos MS e SS em formas distintas como expressam as Equações 2.58 e 2.59.

$$DSC_{Calc}^{MS} = \left[- \sum_i \Delta H_i^p \beta^{Sol} - \sum_{i, T < T_i^{tr}} \Delta H_i^{tr} \beta^{Sol} + \sum_i C p_i^{Liq} MW_i x_i^{Liq} (1 - \beta^{Sol}) \Delta T + \sum_i C p_i^{Sol} MW_i x_i^{Sol} \beta^{Sol} \Delta T \right] \frac{1}{1s} \quad (2.58)$$

$$DSC_{Calc}^{SS} = \left[- \sum_i \Delta H_i^p \beta^{Sol} - \sum_i \Delta H_i^{tr} \beta^{Sol} + \sum_i C p_i^{Liq} MW_i x_i^{Liq} (1 - \beta^{Sol}) \Delta T + \sum_i C p_i^{Sol} MW_i x_i^{Sol} \beta^{Sol} \Delta T \right] \frac{1}{1s} \quad (2.59)$$

$$\Delta \bar{H}_i^p = \Delta \bar{H}_i^f + \int_{T_i^f}^{T_i^p} \Delta C p_i dT \quad (2.60)$$

Ao contabilizar a variação de entalpia entre as fases líquida e sólida, nem sempre a transição de fase ocorrerá necessariamente na temperatura de fusão, portanto, uma correção da contribuição energética deve ser feita como demonstra a Equação 2.60

Para comparar os resultados provenientes da modelagem e os dados experimentais, KAZMIERCZAK *et al.* (2017) utilizam uma função objetivo que foi otimizada utilizando o algoritmo de *Particle Swarm Optimization*. Ao compor a função objetivo, expressa na Equação 2.61, utilizaram-se os pontos de regiões diferentes: picos, vales e pontos intermediários.

$$f_{obj} = c_1 \frac{\left\| T_{pico}^{Exp} - T_{pico}^{Calc} \right\|}{N_{picos}} + c_2 \frac{\left\| T_{vale}^{Exp} - T_{vale}^{Calc} \right\|}{N_{vales}} + c_3 \frac{\left\| T_{int}^{Exp} - T_{int}^{Calc} \right\|}{N_{int}} + penalty \left(\left\| N_{picos}^{Exp} - N_{picos}^{Calc} \right\| \right) \quad (2.61)$$

Quando o número de picos apresentados nos dados experimentais é diferente do número previsto via modelagem, um termo de *penalty* é adicionado à função objetivo. Os pesos para as penalidades contabilizados pelas constantes (c_1, c_2, c_3) foram estimados pela forma funcional da função objetivo de diferentes misturas. Como resultado dessa abordagem, KAZMIERCZAK *et al.* (2017) concluíram que, para misturas binárias de n-alcenos com tamanho de cadeias próximo, é possível prever de forma satisfatória o comportamento da curva de DSC, desde que não haja formação de mais de uma fase sólida. Pois, ao tratar a transição sólido-sólido, o algoritmo proposto não conseguir reproduzir bem os resultados experimentais porque o modelo de SS superestima a composição na fase sólida. Por outro lado, ao tratar misturas de n-alcenos com cadeias bem diferentes, o algoritmo PSO, em conjunto com o modelo MS, conseguiu descrever bem o comportamento da curva de DSC.

Uma boa previsão do pico de transição sólido-líquido foi observado e a composição do sistema na transição sólido-sólido apresentou uma divergência satisfatória.

Capítulo 3

Modelagem Termodinâmica

Para os cálculos de TPD e *flash*, o conhecimento do potencial químico dos componentes nas fases é necessário para avaliar o critério de equilíbrio. Como apresentado na seção 2.1, a fugacidade pode ser utilizada como alternativa ao potencial químico.

3.1 Modelagem das Fases Líquida e Vapor

Como mencionado anteriormente, a obtenção dos coeficientes de fugacidade nas fases líquida e vapor pode ser feita por meio de equações de estado como, por exemplo, a equação PC-SAFT para ambas as fases.

Para obter o coeficiente de fugacidade pode-se seguir a dedução apresentada por GROSS e SADOWSKI (2001). Partindo da definição do coeficiente de fugacidade e sua correlação com o potencial químico expressa na Equação 2.8, é possível descrever o potencial químico residual através da energia livre de Helmholtz residual (a^{res}) e suas derivadas em relação a composição como descreve a Equação 3.19 e o fator de compressibilidade (Z).

$$\ln \hat{\varphi}_k = \frac{\mu_k^{res}}{kT} - \ln Z \quad (3.1)$$

3.1.1 Cálculo do fator de compressibilidade

O modelo PC-SAFT pode ser expresso em termos de compressibilidade.

$$Z = \frac{P\bar{V}}{RT} = Z^{Id} + Z^{hc} + Z^{disp} \quad (3.2)$$

O termo de cadeia Z^{hc} é descrito pela Equação 3.3.

$$Z^{hc} = \bar{m}Z^{hs} - \sum_i x_i (m_i - 1) \rho \frac{\partial \ln g_{ii}^{hs}}{\partial \rho} \quad (3.3)$$

O termo de esferas rígidas Z^{hs} pode ser descrito pela Equação 3.4

$$Z^{hs} = \frac{\zeta_3}{(1 - \zeta_3)} + \frac{3\zeta_1\zeta_2}{\zeta_0(1 - \zeta_3)^2} + \frac{3\zeta_2^3 - \zeta_3\zeta_2^3}{\zeta_0(1 - \zeta_3)^3} \quad (3.4)$$

em função da média de número de segmentos calculada pela Equação 3.5, da densidade das moléculas (ρ) calculada pela Equação 3.6 e da função de distribuição radial dos pares de segmentos que compõem a cadeia (g_{ij}^{hs}) calculada pela Equação 3.7.

$$\bar{m} = \sum_i x_i m_i \quad (3.5)$$

$$\rho = \frac{6}{\pi} \eta \left(\sum_i x_i m_i d_i^3 \right)^{-1} \quad (3.6)$$

$$g_{ij}^{hs} = \frac{1}{(1 - \zeta_3)} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) \frac{3\zeta_2}{(1 - \zeta_3)} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \frac{2\zeta_2^2}{(1 - \zeta_3)^3} \quad (3.7)$$

$$\zeta_n = \frac{\pi}{6} \rho \sum_i x_i m_i d_i^n \quad n \in \{0, 1, 2, 3\} \quad (3.8)$$

Em que (d_i) é o diâmetro do segmento como função da temperatura e pode ser obtido a partir da Equação 3.9.

$$d_i(T) = \sigma_i \left[1 - 0.12 \exp \left(-\frac{3\epsilon_i}{kT} \right) \right] \quad (3.9)$$

O termo de perturbação (Z^{disp}) é baseado na teoria de Barker e Henderson, dado pela Equação 3.10.

$$Z^{disp} = -2\pi\rho \frac{\partial(\eta I_1)}{\partial\eta} \overline{m^2 \epsilon \sigma^3} - \pi\rho\bar{m} \left[C_1 \frac{\partial(\eta I_2)}{\partial\eta} + C_2 \eta I_2 \right] \overline{m^2 \epsilon^2 \sigma^3} \quad (3.10)$$

Onde:

$$I_1(\eta, m) = \sum_{i=0}^6 a_i(m) \eta^i \quad (3.11)$$

$$I_2(\eta, m) = \sum_{i=0}^6 b_i(m) \eta^i \quad (3.12)$$

$$\frac{\partial(\eta I_1)}{\partial\eta} = \sum_{j=0}^6 a_j(\bar{m}) (j+1) \eta^j \quad (3.13)$$

$$\frac{\partial(\eta I_2)}{\partial\eta} = \sum_{j=0}^6 b_j(\bar{m}) (j+1) \eta^j \quad (3.14)$$

$$a_i(m) = a_{0i} + \frac{m-1}{m}a_{1i} + \frac{m-1}{m}\frac{m-2}{m}a_{2i} \quad (3.15)$$

$$b_i(m) = b_{0i} + \frac{m-1}{m}b_{1i} + \frac{m-1}{m}\frac{m-2}{m}b_{2i} \quad (3.16)$$

As variáveis a_{0i} , a_{1i} , a_{2i} , b_{0i} , b_{1i} e b_{2i} são determinadas por modelos e reportadas por GROSS e SADOWSKI (2001). As constantes C_1 e C_2 podem ser obtidas pelas Equações 3.17 e 3.18, (GROSS e SADOWSKI, 2001).

$$C_1 = \left(1 + Z^{hc} + \rho \frac{\partial Z^{hc}}{\partial \rho}\right)^{-1} = \left(1 + \bar{m} \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^4} + (1-\bar{m}) \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{[(1-\eta)(2-\eta)]^2}\right)^{-1} \quad (3.17)$$

$$C_2 = \frac{\partial C_1}{\partial \eta} = -C_1^2 \left(\bar{m} \frac{-4\eta^2 + 20\eta + 8}{(1-\eta)^5} + (1-\bar{m}) \frac{2\eta^3 + 12\eta^2 - 48\eta + 40}{[(1-\eta)(2-\eta)]^3}\right) \quad (3.18)$$

3.1.2 Cálculo da energia livre de Helmholtz residual

$$\frac{\mu_k^{res}(T, V)}{kT} = \tilde{A}^{res} + (Z-1) + \left(\frac{\partial \tilde{A}^{res}}{\partial x_k}\right)_{T, V, x_i \neq k} - \sum_{j=1}^N \left[x_j \left(\frac{\partial \tilde{A}^{res}}{\partial x_j}\right)_{T, V, x_i \neq j}\right] \quad (3.19)$$

Da mesma forma que o fator de compressibilidade, a energia livre de Helmholtz também é composta por contribuições de cadeia e dispersão separadamente, para moléculas não associativas 3.20. Para obter o termo relativo às cadeias, utiliza-se a Equação 3.21 e sua derivada calculada em relação as composições, Equação 3.22.

$$\tilde{A}^{res} = \tilde{A}^{hc} + \tilde{A}^{disp} \quad (3.20)$$

$$\tilde{A}^{hc} = \bar{m}\tilde{A}^{hs} - \sum_i x_i (m_i - 1) \ln g_{ii}^{hs}(\sigma_{ii}) \quad (3.21)$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{A}^{hc}}{\partial x_k}\right)_{T, \rho, x_j \neq k} = m_k \tilde{A}^{hs} + \bar{m} \left(\frac{\partial \tilde{A}^{hs}}{\partial x_k}\right)_{T, \rho, x_j \neq k} - \sum_i x_i (m_i - 1) (g_{ii}^{hs})^{-1} \left(\frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial x_k}\right)_{T, \rho, x_j \neq k} \quad (3.22)$$

O termo referente à energia livre de Helmholtz para o fluido formado por esferas

duras e sua derivada em relação a composição são calculados de modo bem parecido ao fator de compressibilidade, via Equações 3.23 e 3.24, além das derivadas da função de distribuição radial que são expressas pela Equação 3.25.

$$\tilde{A}^{hs} = \frac{1}{\zeta_0} \left[\frac{3\zeta_1\zeta_2}{(1-\zeta_3)} + \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3(1-\zeta_3)^2} + \left(\frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} - \zeta_0 \right) \ln(1-\zeta_3) \right] \quad (3.23)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \tilde{A}^{hs}}{\partial x_k} \right)_{T,\rho,x_j \neq k} &= -\frac{\zeta_{0,xk}}{\zeta_0} \tilde{A}^{hs} + \frac{1}{\zeta_0} \left[\frac{3(\zeta_{1,xk}\zeta_2 + \zeta_1\zeta_{2,xk})}{(1-\zeta_3)} + \frac{3\zeta_1\zeta_2\zeta_{3,xk}}{(1-\zeta_3)^2} \right. \\ &+ \frac{3\zeta_2^2\zeta_{2,xk}}{\zeta_3(1-\zeta_3)^2} + \frac{\zeta_2^3\zeta_{3,xk}(3\zeta_3-1)}{\zeta_3^2(1-\zeta_3)^3} + \left(\frac{3\zeta_2^2\zeta_3\zeta_{2,xk} - 2\zeta_2^2\zeta_{3,xk}}{\zeta_3^3} - \zeta_{0,xk} \right) \\ &\left. \ln(1-\zeta_3) + \left(\zeta_0 - \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} \right) \frac{\zeta_{3,xk}}{(1-\zeta_3)} \right] \end{aligned} \quad (3.24)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial g_{ij}^{hs}}{\partial x_k} \right)_{T,\rho,x_j \neq k} &= \frac{\zeta_{3,xk}}{(1-\zeta_3)^2} + \left[\left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) \left(\frac{3\zeta_{2,xk}}{(1-\zeta_3)^2} + \frac{6\zeta_2\zeta_{3,xk}}{(1-\zeta_3)^3} \right) \right] \\ &+ \left[\left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \left(\frac{4\zeta_2\zeta_{2,xk}}{(1-\zeta_3)^3} + \frac{6\zeta_2^2\zeta_{3,xk}}{(1-\zeta_3)^4} \right) \right] \end{aligned} \quad (3.25)$$

Finalmente, a contribuição de dispersão e suas derivadas são obtidas através das Equações 3.26 e 3.27 utilizando as constantes e parâmetros devidamente definidos para os componentes da mistura em questão obtidos pelas Equações 3.28 a 3.34.

$$\tilde{A}^{disp} = -2\pi\rho I_1(\eta, \bar{m}) \left(\overline{m^2\epsilon\sigma^3} \right) - \pi\rho\bar{m}C_1 I_2(\eta, \bar{m}) \left(\overline{m^2\epsilon^2\sigma^3} \right) \quad (3.26)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \tilde{A}^{disp}}{\partial x_k} \right)_{T,\rho,x_j \neq k} &= -2\pi\rho \left[I_{1,xk} \overline{m^2\epsilon\sigma^3} + I_1 \left(\overline{m^2\epsilon\sigma^3} \right)_{xk} \right] \\ &- \pi\rho \left\{ \left[m_k C_1 I_2 + \bar{m} C_{1,xk} I_2 + \bar{m} C_1 I_{2,xk} \right] \right. \\ &\left. \left(\overline{m^2\epsilon^2\sigma^3} \right) + \bar{m} C_1 I_2 \left(\overline{m^2\epsilon^2\sigma^3} \right)_{xk} \right\} \end{aligned} \quad (3.27)$$

$$\left(\overline{m^2\epsilon\sigma^3} \right)_{xk} = 2m_k \sum_j x_j m_j \left(\frac{\epsilon}{kT} \right) \sigma_{kj}^3 \quad (3.28)$$

$$\left(\overline{m^2\epsilon^2\sigma^3} \right)_{xk} = 2m_k \sum_j x_j m_j \left(\frac{\epsilon}{kT} \right)^2 \sigma_{kj}^3 \quad (3.29)$$

$$C_{1,xk} = C_2\zeta_{3,xk} - C_1 \left\{ m_k \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^4} - m_k \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{[(1-\eta)(2-\eta)]^2} \right\} \quad (3.30)$$

$$I_{1,xk} = \sum_{i=0}^6 [a_i(\bar{m}) i \zeta_{3,xk} \eta^{-1} + a_{i,xk} \eta^i] \quad (3.31)$$

$$I_{2,xk} = \sum_{i=0}^6 [b_i (\bar{m}) i \zeta_{3,xk} \eta^{-1} + b_{i,xk} \eta^i] \quad (3.32)$$

$$a_{i,xk} = \frac{m_k}{\bar{m}^2} a_{1i} + \frac{m_k}{\bar{m}^2} \left(3 - \frac{4}{\bar{m}}\right) a_{2i} \quad (3.33)$$

$$b_{i,xk} = \frac{m_k}{\bar{m}^2} b_{1i} + \frac{m_k}{\bar{m}^2} \left(3 - \frac{4}{\bar{m}}\right) b_{2i} \quad (3.34)$$

3.1.3 Cálculo da Entalpia Residual

Para calcular o desvio em relação as propriedades de gás ideal, pode-se contabilizar o termo residual com o uso de equações de estado. Neste caso, utiliza-se o modelo PC-SAFT. Portanto, a variação de entalpia residual é dada pela Equação 3.36.

$$\frac{\bar{H}^{res}}{RT} = -T \left(\frac{\partial \tilde{A}^{res}}{\partial T} \right)_{\rho, x_i^{Sol}} + (Z - 1) \quad (3.35)$$

$$\Delta \bar{H}^{res} = \bar{H}^{res}(T_i) - \bar{H}^{res}(T_{ref}) \quad (3.36)$$

3.2 Modelagem da Fase sólida

Para a fase sólida, o modelo de solução sólida e múltiplas soluções sólidas apresentado por COUTINHO *et al.* (2006) será utilizado. A partir da descrição da fase sólida como uma solução, o desvio da idealidade dos componentes da mesma é realizado através da energia de Gibbs em excesso pelo modelo UNIQUAC modificado.

3.2.1 Não idealidade da fase sólida

A não idealidade da fase sólida pode ser descrita por vários modelos presentes na literatura. Os resultados obtidos por COUTINHO *et al.* (2006) mostram uma acurácia satisfatória e, portanto, o modelo de composição local UNIQUAC modificado será utilizado. A obtenção dos parâmetros internos ao modelo de energia livre de Gibbs em excesso (\bar{G}^E) requer diversas correlações empíricas e parâmetros de energia que correlacionam os pares de moléculas presentes (COUTINHO *et al.*, 2006).

$$\frac{\bar{G}^E}{RT} = \sum_{i=1}^n x_i^{Sol} \ln \left(\frac{\Phi_i}{x_i^{Sol}} \right) + \frac{Z}{2} \sum_{i=1}^n q_i x_i^{Sol} \ln \left(\frac{\theta_i}{\Phi_i} \right) - \sum_{i=1}^n x_i^{Sol} q_i \ln \left[\sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{ji} \right] \quad (3.37)$$

Os parâmetros $\Phi_i, \tau_{ji}, \theta_i$ são obtidos através das Equações 3.38, 3.39 e 3.40 respectivamente. Os parâmetros estruturais utilizados serão os propostos originalmente

por ABRAMS e PRAUSNITZ (1975) no modelo UNIQUAC e são calculados através das Equações 3.41 e 3.42.

$$\Phi_i = \frac{x_i^{Sol} r_i}{\sum_{j=1}^C x_j^{Sol} r_j} \quad (3.38)$$

$$\tau_{ji} = \exp\left(-\frac{\Lambda_{ji} - \Lambda_{ii}}{q_i RT}\right) \quad (3.39)$$

$$\theta_i = \frac{x_i^{Sol} q_i}{\sum_{j=1}^C x_j^{Sol} q_j} \quad (3.40)$$

$$r_i = 0,6744NC_i + 0,4534 \quad (3.41)$$

$$q_i = 0,540NC_i + 0,616 \quad (3.42)$$

O conceito de modelo preditivo permite, segundo COUTINHO *et al.* (2006), a estimação da energia de interação entre moléculas. Portanto, o parâmetro de energia de interação entre os pares de parafina Λ_{ii} para o par de parafinas idênticas pode ser predito a partir da entalpia de sublimação de um cristal de sólido puro em estrutura cristalina ortorrômbica via Equação 3.43. O número de coordenação z para o modelo UNIQUAC é igual a 10. Para parafinas diferentes, COUTINHO *et al.* (2006) sugerem que a energia de interação entre ambas Λ_{ij} seja igual à energia de interação de um par da molécula de menor cadeia entre elas.

$$\Lambda_{ii} = -\frac{2}{z} \left(\Delta \bar{H}_{i,Puro}^{sub} - RT \right) \quad (3.43)$$

$$\Lambda_{ij} = \Lambda_{jj} \quad | \quad NC_j < NC_i \quad (3.44)$$

Para obtenção da entalpia de sublimação do componente puro, COUTINHO *et al.* (2006) propõem a Equação 3.45. A entalpia de fusão ($\Delta \bar{H}_{i,Puro}^f$), a entalpia de transição sólida ($\Delta \bar{H}_{i,Puro}^{tr}$) e a entalpia total de fusão ($\Delta \bar{H}_{i,Puro}^{tot}$) podem ser calculadas pelas Equações 3.49, 3.50 e 3.51. Além disso, é preciso estimar a entalpia de vaporização ($\Delta \bar{H}_{i,Puro}^{vap}$). GHANAIE *et al.* (2012); MORGAN e KOBAYASHI (1994) propõem as Equações 3.46, 3.48 e 3.47.

$$\Delta \bar{H}_{i,Puro}^{sub} = \Delta \bar{H}_{i,Puro}^{vap} + \Delta \bar{H}_{i,Puro}^f + \Delta \bar{H}_{i,Puro}^{tr} \quad (3.45)$$

$$x = T/T_c^i \quad (3.46)$$

$$\Delta \bar{H}_i^{vap} = \Delta \bar{H}_i^{vap,(0)} + \omega \Delta \bar{H}_i^{vap,(1)} + \omega \left(\Delta \bar{H}_i^{vap,(2)} \right)^2 \quad (3.47)$$

$$\Delta \bar{H}_i^{vap,(J)} = b_1^{(J)} x_i^{0.3333} + b_2^{(J)} x_i^{0.8333} + b_3^{(J)} x_i^{1.2083} + b_4^{(J)} x_i + b_5^{(J)} x_i^2 + b_6^{(J)} x_i^3 \quad (3.48)$$

Tabela 3.1: Parâmetros para o cálculo da entalpia de vaporização (MORGAN e KOBAYASHI, 1994).

	$\Delta\bar{H}_i^{\text{vap,(0)}}$	$\Delta\bar{H}_i^{\text{vap,(1)}}$	$\Delta\bar{H}_i^{\text{vap,(2)}}$
$\mathbf{b}_1^{(J)}$	5,2804	0,80022	7,2543
$\mathbf{b}_2^{(J)}$	12,8650	273,23	-346,45
$\mathbf{b}_3^{(J)}$	1,1710	465,08	-610,48
$\mathbf{b}_4^{(J)}$	-13,1160	-638,51	839,89
$\mathbf{b}_5^{(J)}$	0,4858	-145,12	160,05
$\mathbf{b}_6^{(J)}$	-1,0880	74,049	-50,711

$$\Delta\bar{H}_{i,Puro}^f \left[\frac{kJ}{gmol} \right] = 0,00355NC_i^3 - 0,2376NC_i^2 + 7,40NC_i - 34,814 \quad (3.49)$$

$$\Delta\bar{H}_{i,Puro}^{tot} \left[\frac{kJ}{gmol} \right] = 3,7791NC_i - 12,654 \quad (3.50)$$

$$\Delta\bar{H}_{i,Puro}^{tr} = \Delta\bar{H}_{i,Puro}^{tot} - \Delta\bar{H}_{i,Puro}^f \quad (3.51)$$

O coeficiente de atividade, portanto, é definido de acordo com a Equação 3.52 e pode ser determinado a partir da diferenciação da energia de Gibbs em excesso, ilustrada na Equação 3.37, dando origem à Equação 3.53.

$$RT \ln \gamma_i^{Sol} = \left(\frac{\partial \left(n_T \bar{G}^E \right)}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j,j \neq i} \quad (3.52)$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i^{Sol} = & \ln \left(\frac{\Phi_i}{x_i^{Sol}} \right) + 1 - \frac{\Phi_i}{x_i^{Sol}} - \frac{z}{2} q_i \left(\ln \left(\frac{\Phi_i}{\theta_i} \right) + 1 - \frac{\Phi_i}{\theta_i} \right) \\ & + q_i - q_i \ln \left(\sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{ji} \right) - q_i \sum_{j=1}^n \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^n \theta_k \tau_{kj}} \end{aligned} \quad (3.53)$$

3.2.2 Cálculo da fugacidade e coeficiente de fugacidade

O cálculo da fugacidade de um sólido puro, PRAUSNITZ *et al.* (1998) e FIROOZABADI (1999), utiliza a fugacidade do componente da fase líquida e demais propriedades termodinâmicas. A temperatura de fusão (T_i^f) pode ser estimada via Equação 3.54, a entalpia de fusão ($\Delta\bar{H}_{i,Puro}^f$) via Equação 3.49. A variação de capacidade calorífica (ΔCp_i^{LS}) entre as fases sólida e líquida hipotética pode ser obtida

pela estimação proposta por PEDERSEN *et al.* (1991), expressa na Equação 3.56.

$$T_i^f [K] = 421,63 - 1936412 \exp[-7,8945 (NC_i - 1)^{0,07194}] \quad (3.54)$$

$$T_i^{tr} [K] = 420,42 - 134784 \exp[-4,344 (NC_i + 6,5292)^{0,14627}] \quad (3.55)$$

$$\Delta Cp_i^{LS} \left[\frac{cal}{molK} \right] = 0,3033 MM_i - 4,635 \cdot 10^{-4} MM_i T \quad (3.56)$$

Posteriormente, outros trabalhos adicionaram a existência de transição sólido-sólido para as parafinas puras, incluindo a temperatura de transição sólida (T_i^{tr}), Equação 3.55, e a entalpia de transição sólida ($\Delta \bar{H}_{i,Puro}^{tr}$) entre as diferentes fases sólidas que foram observadas experimentalmente. Tais termos passaram a contribuir para o cálculo conforme expressa a Equação 3.57, (DA SILVA *et al.*, 2018).

$$f_{i,Puro}^{Sol} = f_{i,Puro}^{Liquido} \exp \left[\frac{\Delta \bar{H}_{i,Puro}^f}{RT_i^f} \left(1 - \frac{T_i^f}{T} \right) + \frac{\Delta \bar{H}_{i,Puro}^{tr}}{RT_i^{tr}} \left(1 - \frac{T_i^{tr}}{T} \right) - \frac{1}{RT} \int_{T_i^f}^T \Delta Cp_i^{LS} dT + \frac{1}{R} \int_{T_i^f}^T \frac{\Delta Cp_i^{LS}}{T} dT - \frac{1}{RT} \int_{P_i^f}^P \Delta \bar{V}_i^{LS} dP \right] \quad (3.57)$$

O fator de Poynting, resultado da integral do termo que inclui ($\Delta \bar{V}_i^{LS}$), é utilizado nas correlações por tratar-se de sistemas em alta pressão. Ele é obtido a partir da diferença de volume molar entre as fases líquida e sólida no equilíbrio. Com ele o presente modelo pode tentar fazer previsões em alta pressão, mesmo tendo sido validado, apenas para pressão ambiente. A expressão 3.58 é proposta para o cálculo do fator de Poynting com base nos trabalhos de DA SILVA *et al.* (2017) e PAULY *et al.* (2007).

$$\Delta \bar{V}_i^{LS} \left[\frac{cm^3}{mol} \right] = 1,842 \cdot 10^{-3} MM_i T - 0,46 MM_i \quad (3.58)$$

Uma vez obtida a fugacidade para o componente puro, é preciso determinar a fugacidade para uma mistura de sólidos, visto que o modelo em questão trata justamente de soluções sólidas. Desse modo, a expressão para a fugacidade da mistura sólida corresponde à Equação 3.59.

$$\hat{f}_i^{Sol} = x_i^{Sol} \gamma_i^{Sol} f_{i,Puro}^{Sol} \quad (3.59)$$

Como em alguns casos o uso da fugacidade não é trivial, o coeficiente de fugacidade para esta mistura pode ser obtido utilizando a fugacidade como demonstra a Equação 3.60.

$$\varphi_i^{\hat{Sol}} = \frac{\hat{f}_i^{Sol}}{x_i^{Sol} P} \quad (3.60)$$

Alternativamente, pode-se utilizar a Expressão 3.61.

$$\varphi_i^{\hat{Sol}} = \frac{\gamma_i^{Sol} f_{i,Puro}^{Sol}}{P} \quad (3.61)$$

3.3 Propriedades críticas

Para obter os valores críticos dos alcanos, as correlações propostas por MARANO e HOLDER (1997) serão utilizadas, são funções em termo do número de carbonos de cada molécula de alcano que estimam as propriedades críticas, Equações 3.62 e 3.63, e o fator acêntrico, Equação 3.64.

$$T_{c,i} = 1020,71 - (1020,71 - 127,89) \exp \left[-0,1981 (NC_i - 0,896021)^{0,629752} \right] \quad (3.62)$$

$$P_{c,i}(bar) = 1366,74 \exp \left[-2,111827 (NC_i + 3,625581)^{0,258439} \right] \quad (3.63)$$

$$\omega_i = -6,5597 + 3,383261 (NC_i + 23,608415)^{0,20877} \quad (3.64)$$

Capítulo 4

Metodologia de cálculo da curva de precipitação

A determinação da curva de precipitação de parafinas pode ser realizada através de dados experimentais obtidos por diferentes técnicas, como, por exemplo, a técnica de DSC. A priori, os dados expressos pelo equipamento são medidas de fluxo de calor obtidos em determinado intervalo de tempo.

A reprodução desta curva via cálculo tem grande relevância para o estudo de escoamentos de fluidos, principalmente para a indústria do óleo e gás, pois permite planejar e executar, com mais segurança e lucro, o processo de produção.

A Figura 4.1 descreve, de forma geral, a metodologia utilizada neste trabalho para obter a curva de precipitação.

Inicialmente, é necessário conhecer a composição da mistura a ser avaliada e sua massa ou número de moles. A partir disso, é importante determinar em qual valor de pressão os cálculos serão realizados, uma vez que cada valor de pressão possui uma curva de precipitação particular.

Posteriormente, é preciso determinar qual o intervalo de temperatura que será avaliado e qual a variação de temperatura utilizada para varrer este intervalo; essa informação é de suma importância para obter resultados semelhantes a dados experimentais. Reunindo todas as informações citadas anteriormente, é possível prosseguir as etapas de cálculo. Destacam-se 3 etapas importantes a serem realizadas para a obtenção dos resultados: a análise de estabilidade, o cálculo de *flash* e o cálculo de fluxo de calor.

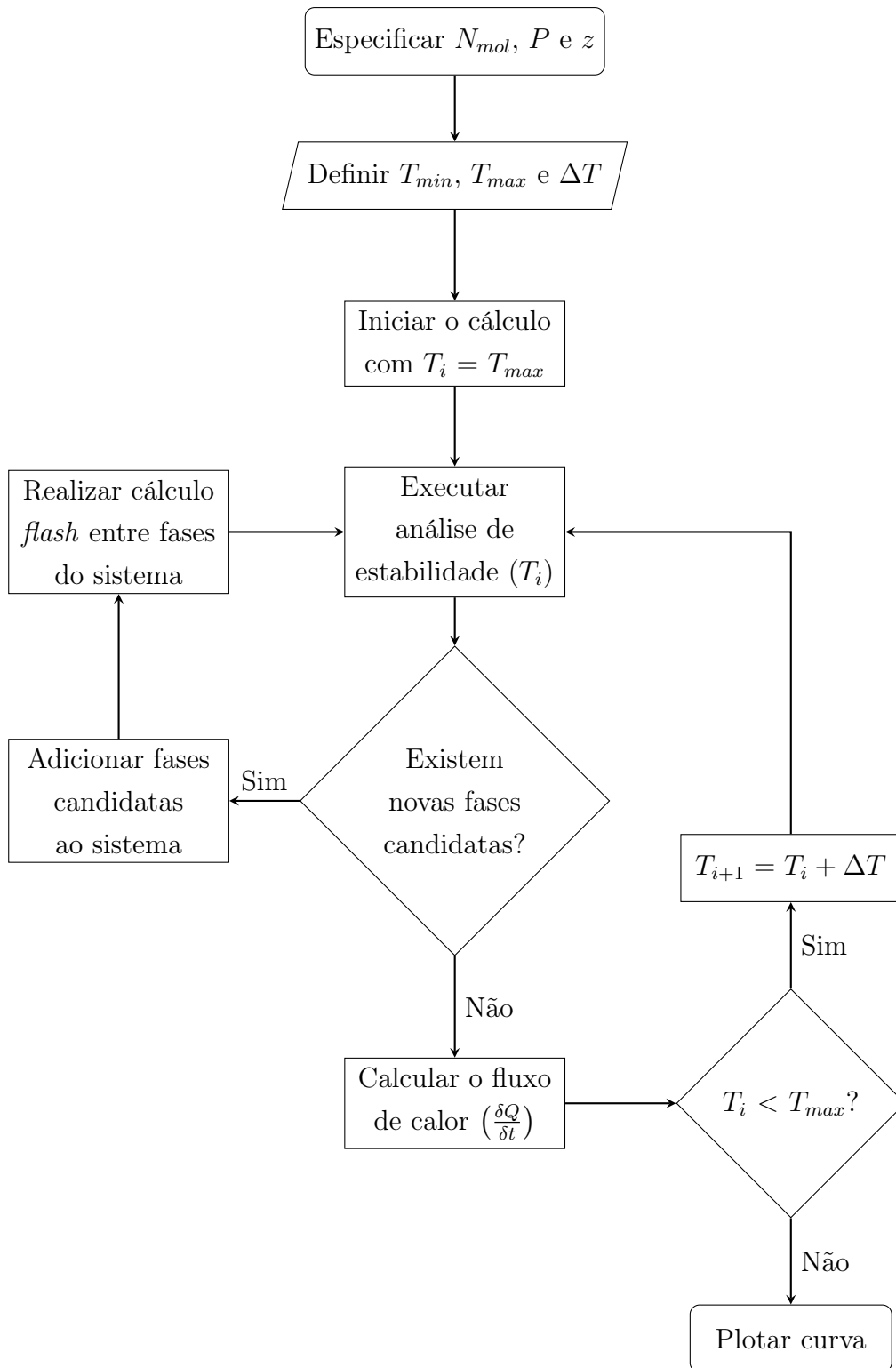


Figura 4.1: Algoritmo para o cálculo da curva de precipitação.

4.1 Algoritmo para análise de estabilidade

O desenvolvimento de uma metodologia capaz de calcular a curva de precipitação de parafinas deve contemplar o conceito da análise de estabilidade de fases. Para a construção da curva de precipitação, é necessário discernir quais fases estão presentes no sistema em determinadas condições de temperatura, pressão e quantidade de matéria.

Portanto, a detecção de possíveis novas fases estáveis no sistema será através do cálculo de TPD. Além da detecção de quais fases podem compor o sistema de forma estável, este passo permite obter boas estimativas iniciais para o cálculo de *flash*. As estimativas iniciais provenientes da TPD geralmente retornam soluções não triviais e de boa convergência.

O algoritmo utilizado para o cálculo da TPD e interpretação dos seus resultados é descrito pela Figura 4.2.

Inicialmente, é preciso especificar as condições de temperatura, pressão e composição da fase *bulk* de referência. Em seguida, é preciso obter a contribuição para a TPD relativa ao surgimento na fase incipiente, representado por h_i na Equação 4.1.

$$h_i = z_i \ln(z_i) + \ln[\hat{\varphi}_i(\underline{z})] \quad (4.1)$$

4.1.1 Fases incipientes

Após o cálculo da fase referência é preciso propor a natureza da fase incipiente e sua composição. Para os sistemas parafínicos abordados, as fases incipientes possíveis a serem consideradas são: sólida, líquida e vapor.

1. Sólida

Para a fase sólida, é razoável propor o surgimento de fases com diferentes composições iniciais, visto que trabalhos anteriores já constataram o surgimento de mais de uma fase sólida com composições diferentes. Portanto, pode-se propor fases sólidas incipientes do tipo 1 e do tipo 2.

A fase sólida do tipo 1 é formada majoritariamente por hidrocarbonetos mais pesados. Em contrapartida, o sólido tipo 2 possui componentes mais leves em maior quantidade. Para expressar o efeito de diferença de comportamento dessas fases, atribuem-se valores bem altos aos coeficientes de atividade de determinados hidrocarbonetos de modo a "forçar" que esta fase incipiente siga um comportamento desejado (Tabela 4.1). Esta proposta heurística foi utilizada neste algoritmo de estabilidade para auxiliar na convergência do método e gerar estimativas iniciais para o *flash*. No cálculo de *flash*, o valor do coeficiente de atividade foi obtido rigorosamente via modelo para cada componente

de cada fase. Nenhuma outra alteração é realizada em comparação ao método original proposto por MICHELSEN (1982).

Tabela 4.1: Proposta para simular o comportamento de dois sólidos parafínicos diferentes.

Componente	Sólido 1	Sólido 2
n-C ₁₀ H ₂₂	$\gamma_i^{Sol}(NC_i, T)$	1.10 ⁵
n-C ₁₈ H ₃₈		
n-C ₁₉ H ₄₀		
n-C ₂₀ H ₄₂		
n-C ₂₁ H ₄₄		
n-C ₂₂ H ₄₆		
n-C ₂₃ H ₄₈		
n-C ₂₄ H ₅₀		
n-C ₂₅ H ₅₂		
n-C ₂₆ H ₅₄		
n-C ₂₇ H ₅₆	1.10 ⁵	$\gamma_i^{Sol}(NC_i, T)$
n-C ₂₈ H ₅₀		
n-C ₂₉ H ₆₀		
n-C ₃₀ H ₆₂		
n-C ₃₁ H ₆₄		
n-C ₃₂ H ₆₈		
n-C ₃₃ H ₆₈		
n-C ₃₄ H ₇₀		
n-C ₃₅ H ₇₂		
n-C ₃₆ H ₇₄		

2. Líquida e Vapor

Para as fases líquida e vapor, a proposta é que contenha, todos os componentes da mistura de referência seguindo a Equação 4.2.

$$y_{i,Liq}^0 = y_{i,Vap}^0 = \frac{1}{n} \quad (4.2)$$

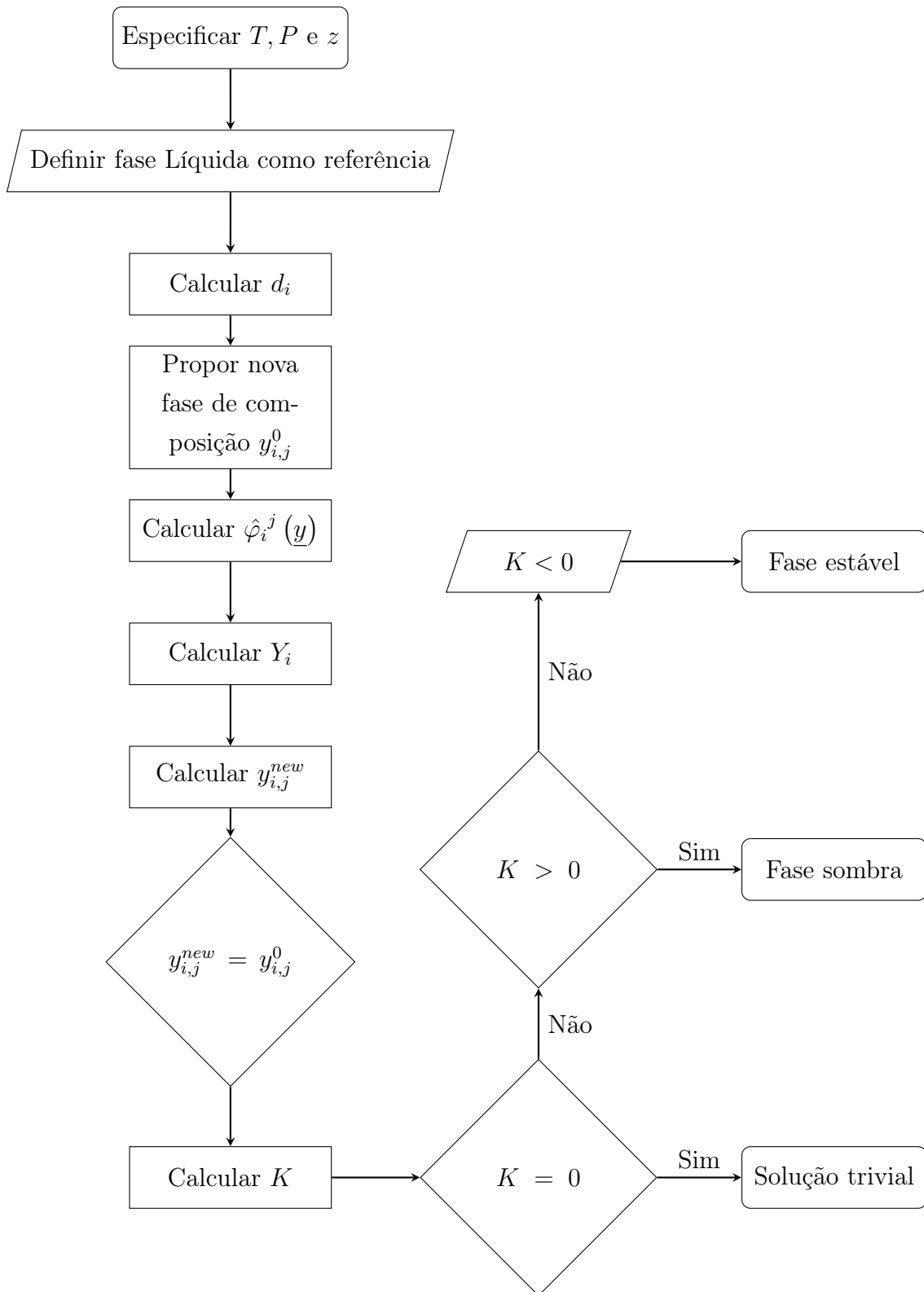


Figura 4.2: Algoritmo para o cálculo de TPD.

4.1.2 Cálculo da fugacidade da mistura

1. **Fase Sólida** O cálculo do coeficiente de fugacidade para a fase sólida segue a modelagem descrita na seção 3.2.1 utilizando o modelo de solução sólida .
2. **Fases Líquida e Vapor** O coeficiente de fugacidade para as fases líquida e vapor é obtido partindo da modelagem via modelo PC-SAFT, descrita na seção 3.1.

Em relação às novas variáveis, o sistema apresentará carácter estável quando todos os pontos estacionários apresentarem valor de $k \geq 0$ o que corresponde a $\sum_i y_i \geq 1$. Porém, caso a nova variável Y_i apresente $\sum_i Y_i > 1$ o sistema é instável e a formação de uma nova fase infinitesimal com composição y_i causará a diminuição da energia livre de Gibbs total do sistema.

$$Y_i = y_i \exp(-k) \quad (4.3)$$

$$Y_i^{[n]} = \exp \{ d_i - \ln [\hat{\varphi}_i(\underline{y})] \}^{[n-1]} \quad (4.4)$$

A composição do sistema pode ser atualizada através da variável de convergência Y_i de acordo com a Equação 4.5.

$$x_i = \frac{Y_i}{\sum_j Y_j} \quad (4.5)$$

A variável de estabilidade K pode ser obtida através da Equação 4.6. Ela representa a solução para a TPD e conforme descrito na seção 2.4.4.

$$K = -\ln \left(\sum_i^n Y_i \right) \quad (4.6)$$

De acordo com o resultado obtido, portanto, caso não seja favorável o surgimento de novas fases, o sistema apresenta solução trivial e as composições já estão automaticamente determinadas. Porém, caso uma nova fase traga estabilidade ao sistema, pode-se seguir para o cálculo flash entre a fase referência e a fase incipiente considerada.

4.2 Algoritmo para cálculo de *flash*

O procedimento para o cálculo de *flash* segue o fluxograma descrito na Figura 4.3. Ao especificar as condições de temperatura, pressão e composição global nem sempre o *flash* tem sua convergência garantida. Porém, a análise de estabilidade via TPD confere boas estimativas iniciais e aumenta a confiabilidade melhorando a

convergência. Portanto, a TPD é indicada para iniciar o procedimento de cálculo *flash* para obter boas estimativas iniciais de composição $x_{i,j}^0$ e do número de fases possíveis que seriam estáveis F .

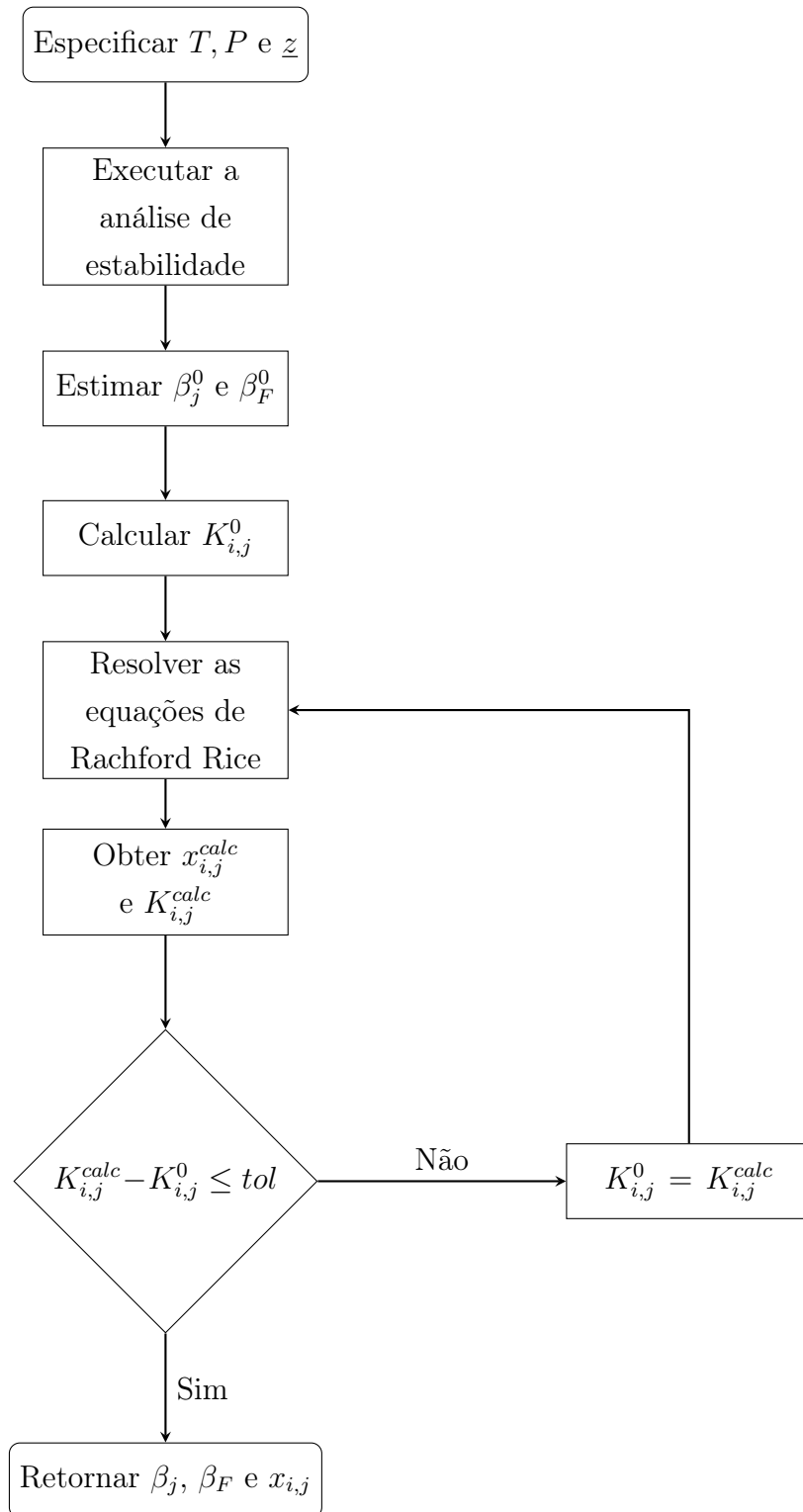


Figura 4.3: Algoritmo para o cálculo de *flash*.

Após a coleta de estimativas de composição via análise de estabilidade é preciso

estimar o tamanho das fases presentes. Inicialmente, é preciso supor um valor para estas, visto que o procedimento de cálculo ainda não foi realizado. Portanto, é razoável optar por um valor que seja razoavelmente pequeno visto que, na maioria dos casos abordados na literatura, a parcela de fração precipitada é sempre menor que a fase líquida. A proposta deste algoritmo é considerar $\beta_j^0 = 0,05$.

A fase de referência possui seu tamanho automaticamente determinado uma vez que as demais fases tenham sido especificadas como descreve a Equação 4.7.

$$\beta_F = 1 - \sum_{j=1}^{F-1} \beta_j \quad (4.7)$$

Concluída a estimativa inicial do tamanho de cada fase, é necessário calcular os valores de $K_{i,j}^{calc}$ que representam a razão entre a fração molar de cada componente presente entre a fase j e a fase de referência. Tal parâmetro pode ser calculado como expressa a Equação 4.8.

$$K_{i,j}^{calc} = \frac{\hat{\varphi}_{i,F}}{\hat{\varphi}_{i,j}} \quad (4.8)$$

Para obter os coeficientes de fugacidade das fases líquida e vapor via PC-SAFT, a abordagem descrita na seção 3.1 é empregada, e para a fase sólida o modelo UNIQUAC modificado descrito na seção 3.2 será utilizado.

Com os valores iniciais determinados, o próximo passo é resolver as equações de Rachford-Rice (RR), apresentada na Equação 4.9. Dado o sistema com n componentes a equação terá n termos e cada fase do sistema apresenta uma equação de RR. No sistema multifásico, elas devem ser resolvidas simultaneamente.

$$\sum_{i=1}^n z_i \frac{K_{i,j}^{calc} - 1}{1 + \sum_{j=1}^{F-1} \beta_j (K_{i,j}^{calc} - 1)} = 0 \quad (4.9)$$

Para a resolução do sistema de equações não lineares, diversos métodos podem ser utilizados. Como alternativa, o uso de algum *solver* também é recomendado para agilizar a geração de resultados; neste caso, foi utilizada a função "root" do pacote "optimize" da biblioteca científica "SciPy" da linguagem *Python*.

Após a resolução do sistema de equações não lineares, é possível determinar composições calculadas a partir das soluções obtidas. Para isso, são utilizadas as Equações 4.10, 4.11 e 4.12.

$$RR_i = 1 + \sum_{j=1}^{F-1} \beta_j (K_{i,j}^{calc} - 1) \quad (4.10)$$

$$x_{i,F}^{calc} = \frac{z_i}{RR_i} \quad (4.11)$$

$$x_{i,j}^{calc} = \frac{z_i K_{i,j}^{calc}}{RR_i} \quad (4.12)$$

Com as composições obtidas via cálculo, é preciso recalculá-las as variáveis $K_{i,j}$ de modo a testar se às composições obtidas no algoritmo são semelhantes as composições obtidas inicialmente por estimativa inicial. Caso o resultado obtido seja próximo o suficiente perante a uma tolerância estipulada, o algoritmo está completo e todas as fases e suas respectivas composições estão determinadas. Caso contrário, um procedimento iterativo deve ser realizado de modo a atualizar as variáveis e buscar a convergência.

4.3 Algoritmo para o cálculo do fluxo de calor

Para calcular o fluxo de calor no sistema, DA SILVA *et al.* (2017) propõem um balanço de energia no DSC que consegue correlacionar o calor trocado com o sistema à variação de entalpia dos componentes em um determinado tempo. A taxa de calor mensurada pelo DSC, $(\frac{\delta Q}{\delta t})$, pode ser calculada considerando que, a uma pressão constante, todo calor trocado é igual ao produto da variação de entalpia molar $(\frac{\partial \bar{H}}{\partial t})$ pelo número total de moles do sistema (N_{mol}), como expressa a Equação 4.13. Conseqüentemente, a variação de entalpia pode ser expressa em termos da taxa de variação de temperatura (\dot{T}), como na Equação 4.14.

$$\frac{\delta Q}{\delta t} = \dot{Q} = \frac{\partial \bar{H}}{\partial t} N_{mol} \quad (4.13)$$

$$\frac{\partial \bar{H}}{\partial t} = \frac{\partial \bar{H}}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial \bar{H}}{\partial T} \dot{T} \quad (4.14)$$

$$\frac{\partial \bar{H}}{\partial T} = \frac{\Delta \bar{H}_{(T+\Delta T)} - \Delta \bar{H}_{(T-\Delta T)}}{2\Delta T} \quad (4.15)$$

Portanto, pode-se correlacionar o fluxo de calor medido pelo equipamento com a variação de entalpia do sistema.

A variação de entalpia do sistema durante o experimento pode ser descrita como a soma entre a variação de entalpia de cada fase que compõe o sistema, como expressa a Equação 4.16.

$$\Delta \bar{H}(T) = \sum_{j=1}^{N_{fases}} \beta_j \Delta \bar{H}^j(T) \quad (4.16)$$

Para obter os resultados teóricos, portanto, é necessário calcular a variação de entalpia sofrida pelas fases presentes no sistema em determinada temperatura. Porém cada fase possui um patamar energético diferente, conseqüentemente diferentes parcelas de energia devem ser consideradas para o cálculo real do comportamento

de cada uma das fases. Desse modo, é preciso determinar como será o cálculo para da entalpia para as possíveis fases que podem compor os sistemas estudados.

4.3.1 Fase líquida e fase vapor

As fases líquida e vapor podem ser tratadas de forma semelhante como descrevem as Equações 4.17 e 4.18.

$$\Delta \bar{H}_i^{Vap} = \sum_{i=1}^{n^{Vap}} x_i^{Vap} \Delta \bar{H}_i^{GI} + \Delta \bar{H}_i^{res} \quad (4.17)$$

$$\Delta \bar{H}_i^{Liq} = \sum_{i=1}^{n^{Liq}} x_i^{Liq} \Delta \bar{H}_i^{GI} + \Delta \bar{H}_i^{res} \quad (4.18)$$

Para contabilizar o termo de entalpia de gás ideal, pode-se utilizar uma correlação empírica como a proposta por ALY e LEE (1981) na Equação 4.19. A contribuição de gás ideal é obtida de acordo com a Equação 4.20 e compõe a variação da entalpia de todas as fases abordadas (sólida, líquida e vapor).

$$\bar{H}(T) = BT + CT \left(\frac{D}{T} \right) \coth \left(\frac{D}{T} \right) - ET \left(\frac{F}{T} \right) \tanh \left(\frac{F}{T} \right) + A \quad (4.19)$$

$$\Delta \bar{H}_i^{GI} = \bar{H}(T) - \bar{H}(T_{ref}) \quad (4.20)$$

Para obter a variação de entalpia residual pode-se utilizar a Equação 3.36 descrita na seção 3.1.3 obtendo desta forma um valor calculado utilizando a equação de estado PC-SAFT.

4.3.2 Fase sólida

Para descrever a variação de entalpia da fase sólida, é preciso contabilizar diversos termos energéticos, pois diferentemente das fases líquida e vapor não se utiliza somente a equação de estado para o cálculo de suas propriedades.

O caminho termodinâmico que será utilizado foi proposto por DA SILVA *et al.* (2017) e pode ser ilustrado pela Figura 4.4.

A referência para descrever o sistema começa com condições $T_0 = 298 \text{ K}$ e $P_0 = 1 \text{ atm}$ e termina em uma dada condição T e P passando por possíveis transições sólidas já previstas em alguns trabalhos por JI *et al.* (2004) e COUTINHO *et al.* (2006). As variações de entalpia ao longo de cada ponto podem ser representadas conforme as Equações:

$$\Delta \bar{H}_i^{0 \rightarrow 1} = \int_{T_0}^{T_1} C_{p_i}^{GI} dT \quad (4.21)$$

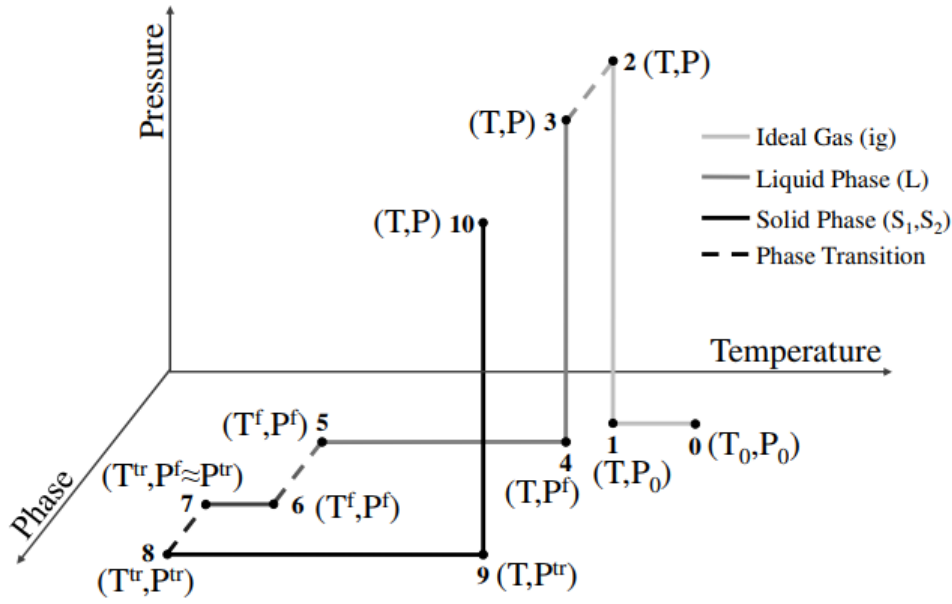


Figura 4.4: Caminho termodinâmico para o cálculo da entalpia, adaptado de DA SILVA *et al.* (2017)

$$\Delta \bar{H}_i^{1 \rightarrow 2} = \int_{P_0}^{P_1} \left[\bar{V}_i^{GI} - T \left(\frac{\partial \bar{V}_i^{GI}}{\partial T} \right)_P \right] dP = 0 \quad (4.22)$$

$$\Delta \bar{H}_i^{2 \rightarrow 3} = \Delta \bar{H}_i^{res}(T, P) \quad (4.23)$$

$$\Delta \bar{H}_i^{3 \rightarrow 4} = \int_P^{P_i^f} \left[\bar{V}_i^{Liq} - T_i^f \left(\frac{\partial \bar{V}_i^{Liq}}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (4.24)$$

$$\Delta \bar{H}_i^{4 \rightarrow 5} = \int_T^{T_i^f} C_{p_i}^{Liq} dT \quad (4.25)$$

$$\Delta \bar{H}_i^{5 \rightarrow 6} = -\Delta \bar{H}_i^f \quad (4.26)$$

$$\Delta \bar{H}_i^{6 \rightarrow 7} = \int_{T_i^f}^{T_i^{tr}} C_{p_i}^{Sol1} dT \quad (4.27)$$

$$\Delta \bar{H}_i^{7 \rightarrow 8} = -\Delta \bar{H}_i^{tr} \quad (4.28)$$

$$\Delta \bar{H}_i^{8 \rightarrow 9} = \int_{T_i^{tr}}^T C_{p_i}^{Sol2} dT \quad (4.29)$$

$$\Delta \bar{H}_i^{9 \rightarrow 10} = \int_{P_i^{tr}}^P \left[\bar{V}_i^{Sol2} - T_i^f \left(\frac{\partial \bar{V}_i^{Sol2}}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (4.30)$$

Segundo JI *et al.* (2004) como as capacidades caloríficas das possíveis fases sólidas são muito semelhantes e podem ser consideradas iguais, algumas etapas podem ser simplificadas de modo que entre os pontos 9 e 4 a variação de entalpia pode ser reduzida à expressão 4.31.

$$\Delta\bar{H}_i^{4\rightarrow 9} = \int_{T_i^f}^T C p_i^{Sol} - C p_i^{Liq} dT - \Delta\bar{H}_i^f - \Delta\bar{H}_i^{tr} \quad (4.31)$$

Portanto, um componente puro em fase sólida tem sua variação de entalpia expressa pela Equação 4.32.

$$\Delta\bar{H}_{i,Puro}^{Sol} = \Delta\bar{H}_i^{GI} - \int_{T_i^f}^T \Delta C p_i^{LS} dT - \Delta\bar{H}_{i,Puro}^f - \Delta\bar{H}_{i,Puro}^{tr} + \Delta\bar{H}_{i,Puro}^{res} \quad (4.32)$$

A contribuição de variação de entalpia residual para os componentes puros ($\Delta\bar{H}_{i,Puro}^{res}$) pode ser calculada de forma semelhante ao procedimento adotado para a fase líquida. Para contabilizar o efeito da variação da entalpia em excesso da mistura pode se utilizar diversos modelos como descrito anteriormente, neste caso utiliza-se o modelo de UNIQUAC modificado de acordo com a expressão 4.33.

$$\Delta\bar{H}^E = -RT^2 \sum_{i=1}^{n^{Sol}} x_i^{Sol} \left(\frac{\partial \ln \gamma_i^{Sol}}{\partial T} \right)_{P,x^{Sol}} \quad (4.33)$$

Portanto, a representação da variação de entalpia da mistura em fase sólida é descrita pela Equação 4.34.

$$\begin{aligned} \Delta\bar{H}^{Sol} = \sum_{i=1}^{n^{Sol}} x_i^{Sol} \left[\Delta\bar{H}_i^{GI} - \int_{T_i^f}^T \Delta C p_i^{LS} dT - \Delta\bar{H}_{i,Puro}^f \right. \\ \left. - \Delta\bar{H}_{i,Puro}^{tr} \right] - RT^2 \sum_{i=1}^{n^{Sol}} x_i^{Sol} \left(\frac{\partial \ln \gamma_i^{Sol}}{\partial T} \right)_{P,x^{Sol}} + \Delta\bar{H}^{res} \end{aligned} \quad (4.34)$$

4.4 Ajuste do cálculo de equilíbrio de fases e curva de precipitação

Para ajustar os resultados obtidos via modelagem aos dados experimentais, o coeficiente de interação binária (k_{ij}) é comumente utilizado em forma de um valor constante para diferentes moléculas presentes no sistema. Porém, é possível propor uma relação funcional entre o seu valor numérico e alguns parâmetros de interesse.

Nesta metodologia, propõe-se uma relação funcional entre o parâmetro k_{ij} e a temperatura como ilustra a Figura 4.5.

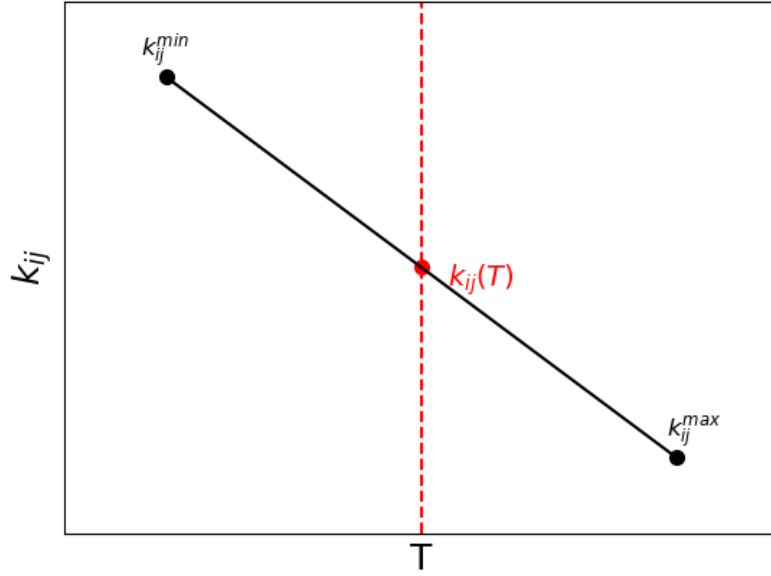


Figura 4.5: Proposta de relação funcional linear para k_{ij} .

$$k_{ij}(T) = k_{ij}^{min} + \alpha \Delta T \quad (4.35)$$

$$\Delta T = T_i - T_{min} \quad (4.36)$$

$$\alpha = \frac{k_{ij}^{max} - k_{ij}^{min}}{T_{max} - T_{min}} \quad (4.37)$$

Para construção da função é preciso determinar os valores de k_{ij}^{max} e k_{ij}^{min} . Eles são obtidos através do cálculo da curva de precipitação buscando atingir o valor de sólido precipitado medido experimentalmente em 2 pontos extremos do ensaio experimental.

Inicialmente, busca-se obter uma curva que atinja o valor experimental máximo de massa sólida precipitada através do algoritmo descrito na Figura 4.1 variando numericamente o valor de k_{ij} . Ao calcular uma curva que alcance este ponto, o valor do k_{ij} utilizado para o cálculo e a temperatura deste ponto experimental serão atribuídos aos pontos mínimos (k_{ij}^{min}, T_{min}). Posteriormente o mesmo procedimento deve ser feito visando o ponto de menor massa sólida precipitada; ao obter uma curva que atenda o critério, obtêm-se os pontos máximos (k_{ij}^{max}, T_{max}).

De posse destas duas coordenadas é possível determinar o coeficiente angular α da relação linear via Equação 4.37. Para a determinação completa de um valor de k_{ij} em um ponto específico de temperatura, é necessário, portanto, informar a temperatura de interesse (T_i) e calcular seu desvio em relação ao ponto mínimo como descreve a Equação 4.36. Ao obter estas informações, é possível calcular o

parâmetro através da Equação 4.35.

O coeficiente de interação entre moléculas idênticas será nulo como prevê a Equação 4.38. Portanto, o arranjo de coeficientes para uma mistura será descrito como uma matriz proposta na Equação 4.39.

$$k_{ii}(T) = 0 \quad (4.38)$$

$$K_{ij} = \begin{bmatrix} 0 & k_{12} & \cdots & k_{1N} \\ k_{21} & 0 & & \\ \vdots & & \ddots & \\ k_{N1} & & & 0 \end{bmatrix} \quad (4.39)$$

A Tabela 4.2 contém os parâmetros estimados neste trabalho para calcular a matriz de k_{ij} , para os modelos PR e PC-SAFT, utilizando as Equações 4.35 e 4.36.

Tabela 4.2: Parâmetros estimados para obtenção da matriz de k_{ij} .

PR			
Mistura	k_{ij}^{min}	T_{min} ($^{\circ}C$)	α
Bim 0	0,0025	-10,00	$6,2352 \times 10^{-5}$
Bim 3	0,0010	-10,00	$1,3727 \times 10^{-4}$
Bim 5	0,0000	-9,94	$1,0638 \times 10^{-4}$
Bim 9	0,0001	-10,00	$1,2347 \times 10^{-4}$
Bim 13	0,0020	-9,82	$5,6548 \times 10^{-5}$
PC-SAFT			
Mistura	k_{ij}^{min}	T_{min} ($^{\circ}C$)	α
Bim 0	-0,0200	30,10	$-4,3646 \times 10^{-4}$
Bim 3	-0,0180	27,93	$-3,4271 \times 10^{-4}$
Bim 5	-0,0270	37,06	$-4,2553 \times 10^{-4}$
Bim 9	-0,0310	38,19	$-6,3290 \times 10^{-4}$
Bim 13	-0,0320	39,70	$-5,9578 \times 10^{-4}$

Capítulo 5

Resultados e Discussão

Os sistemas investigados são misturas sintéticas realizadas por DAUPHIN *et al.* (1999). A composição das misturas utilizadas é apresentada na Tabela 5.1 e a massa de cada amostra é indicada na Tabela 5.2.

As misturas são denominadas misturas bimodais (Bim) e possuem um número atribuído a elas que indica quantos componentes não estão presentes quando comparados a mistura completa. Ou seja, a mistura completa tem denominação Bim 0, logo nenhum componente ausente. Em contrapartida, as demais possuem alguns compostos ausentes indicados pela numeração que as acompanha:

- Bim 3: possui 3 componentes ausentes.
- Bim 5: possui 5 componentes ausentes.
- Bim 9: possui 9 componentes ausentes.
- Bim 13: possui 13 componentes ausentes.

Com o objetivo de avaliar o desempenho das diferentes equações de estado, os cálculos de equilíbrio e construção da curva de precipitação foram realizados com dois modelos diferentes para a fase líquida: a equação de estado de Peng Robinson (PR) e o modelo PC-SAFT. Para a fase sólida, foi utilizada a abordagem de múltiplas soluções sólidas estimando a não idealidade da fase sólida via modelo UNIQUAC modificado descrito anteriormente na seção 3.2. Os resultados para as diferentes modelagens são mostrados nas seções a seguir.

Tabela 5.1: Fração mássica das amostras analisadas por FLEMING *et al.* (2017).

Componente	Bim 0	Bim 3	Bim 5	Bim 9	Bim 13
n- $C_{10}H_{22}$	63,90	64,25	64,65	65,63	66,40
n- $C_{18}H_{38}$	4,285	4,922	5,362	6,967	10,60
n- $C_{19}H_{40}$	3,844	4,419	4,874	6,289	9,65
n- $C_{20}H_{42}$	3,473	3,944	4,388	5,684	8,71
n- $C_{21}H_{44}$	3,116	3,550	4,072	5,103	-
n- $C_{22}H_{46}$	2,789	3,213	3,541	4,601	-
n- $C_{23}H_{48}$	2,507	2,883	3,172	-	-
n- $C_{24}H_{50}$	2,254	2,656	2,824	-	-
n- $C_{25}H_{52}$	2,001	2,337	-	-	-
n- $C_{26}H_{54}$	2,006	-	-	-	-
n- $C_{27}H_{56}$	1,595	-	-	-	-
n- $C_{28}H_{50}$	1,442	-	-	-	-
n- $C_{29}H_{60}$	1,263	1,436	-	-	-
n- $C_{30}H_{62}$	1,120	1,277	1,442	-	-
n- $C_{31}H_{64}$	0,991	1,145	1,248	-	-
n- $C_{32}H_{68}$	0,887	1,000	1,115	1,444	-
n- $C_{33}H_{68}$	0,802	0,887	1,002	1,279	-
n- $C_{34}H_{70}$	0,694	0,787	0,865	1,128	1,723
n- $C_{35}H_{72}$	0,515	0,681	0,760	0,997	1,521
n- $C_{36}H_{74}$	0,530	0,617	0,682	0,880	1,377

Tabela 5.2: Massa das amostras analisadas por FLEMING *et al.* (2017).

Mistura	Massa(mg)
Bim 0	43,9
Bim 3	136,2
Bim 5	134,4
Bim 9	110,3
Bim 13	131,6

5.1 Bim 0

Os resultados do fluxo de calor e massa de sólido precipitado para a mistura Bim 0 são mostrados na Figura 5.1. A Figura mostra que os dois modelos possuem um bom desempenho qualitativo.

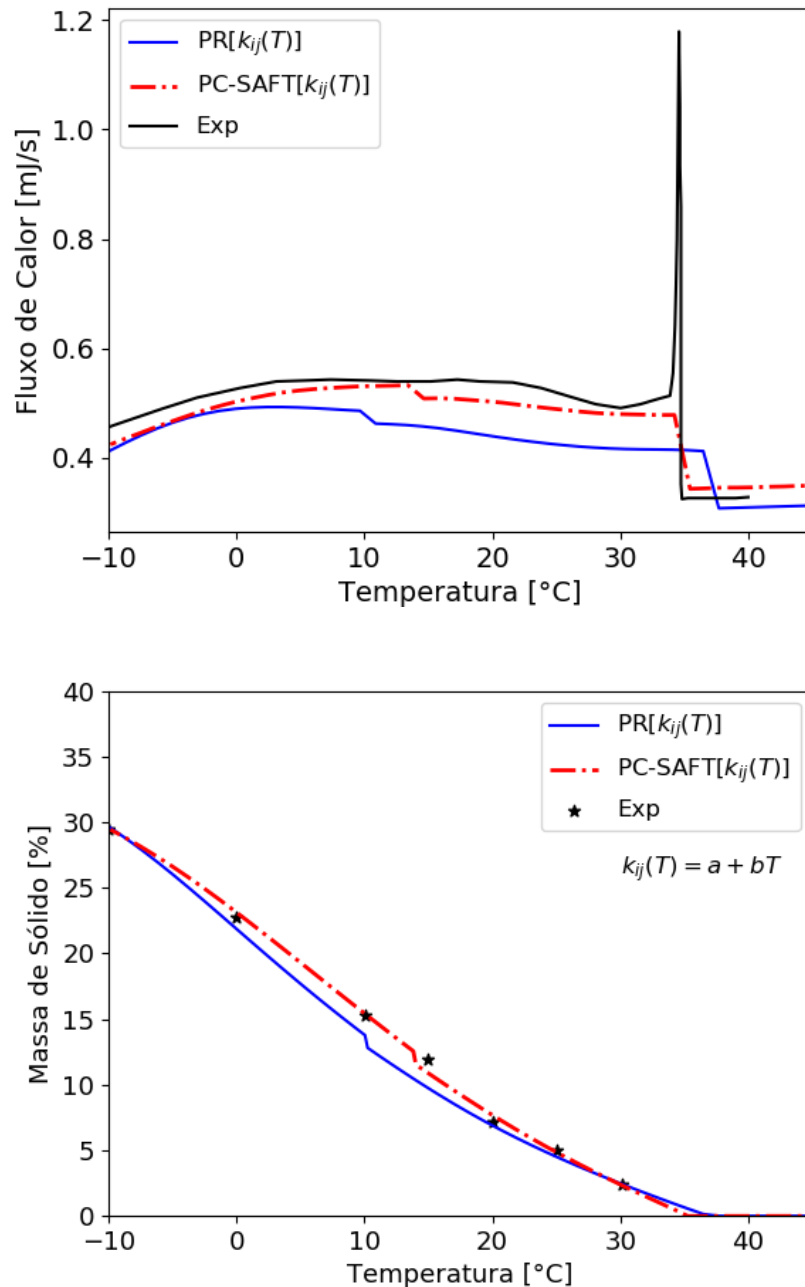


Figura 5.1: Comparação entre o fluxo de calor e a curva de precipitação calculados via EdE PR e PC-SAFT e os dados experimentais obtidos por DAUPHIN *et al.* (1999); FLEMING *et al.* (2017) para a mistura Bim 0.

A Figura 5.2 descreve como ocorre a formação das fases sólidas separadamente

durante o resfriamento. Inicialmente, nenhum sólido está presente no sistema, porém, após atingida a WAT, uma fase sólida torna-se estável (Sólido 1) e passa a ter sua fração aumentada com a queda de temperatura. A partir do ponto de transição sólida, uma segunda fase sólida (Sólido 2) apresenta estabilidade dadas as condições do sistema. Nesta mistura, diferente das demais calculadas, a fase sólida 2 surge em quantidade maior que a fase sólida 1. Além disso, percebe-se que a quantidade de Sólido 1 sofre uma diminuição pós surgimento do Sólido 2 o que pode significar que além da formação de um Sólido 2 a partir da fase líquida ocorre paralelamente uma transição de moléculas do Sólido 1 para a forma do Sólido 2. Este comportamento é observado em ambos os modelos utilizados; a única diferença entre eles é a faixa de temperatura em que ocorre o surgimento da fase Sólida 2, para o modelo PR por volta de 10°C e para PC-SAFT em torno de 15°C.

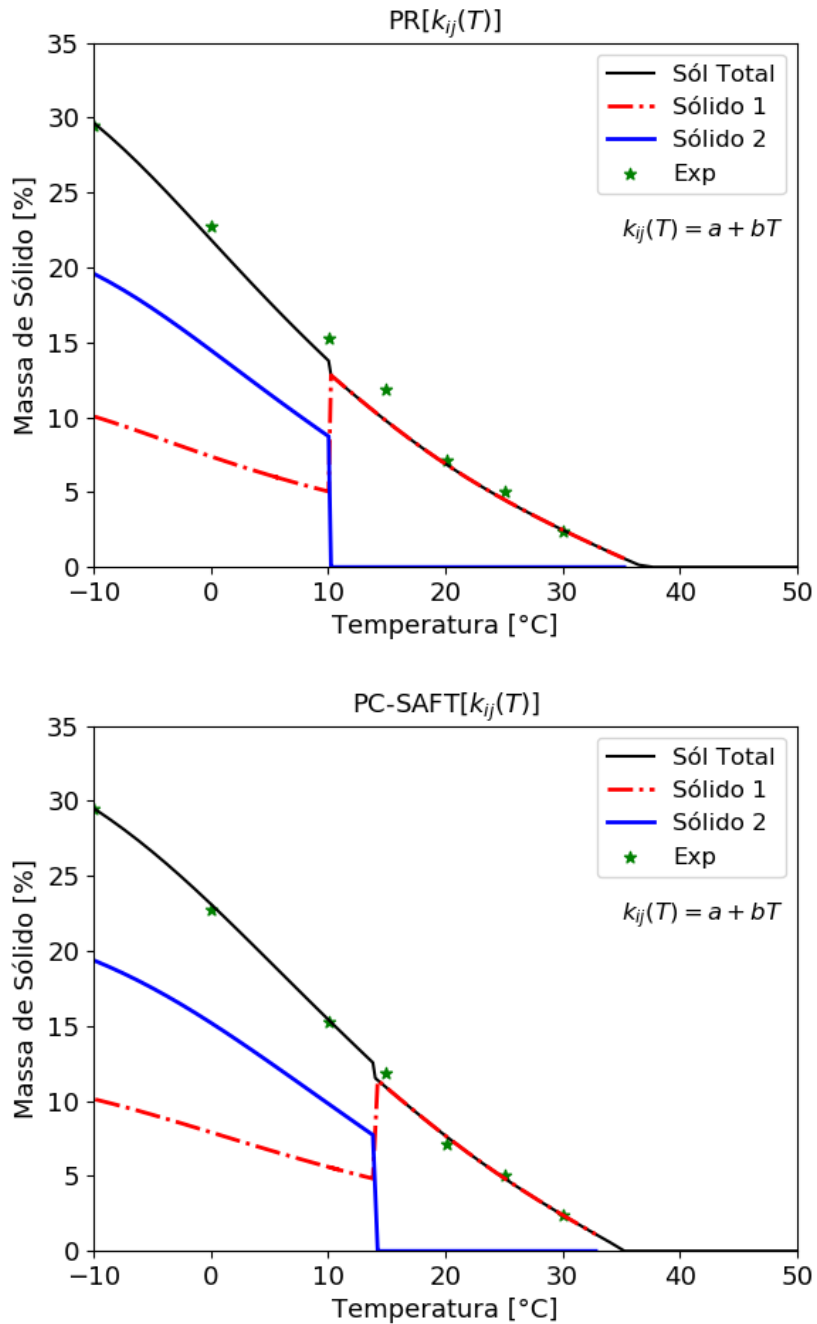


Figura 5.2: Comparação entre a quantidade de cada fase sólida do sistema obtida via EdE PR e PC-SAFT e os dados experimentais obtidos por DAUPHIN *et al.* (1999) para a mistura Bim 0.

A composição das diferentes fases sólidas obtidas para a mistura Bim 0 é mostrada nas Figuras 5.3 e 5.4.

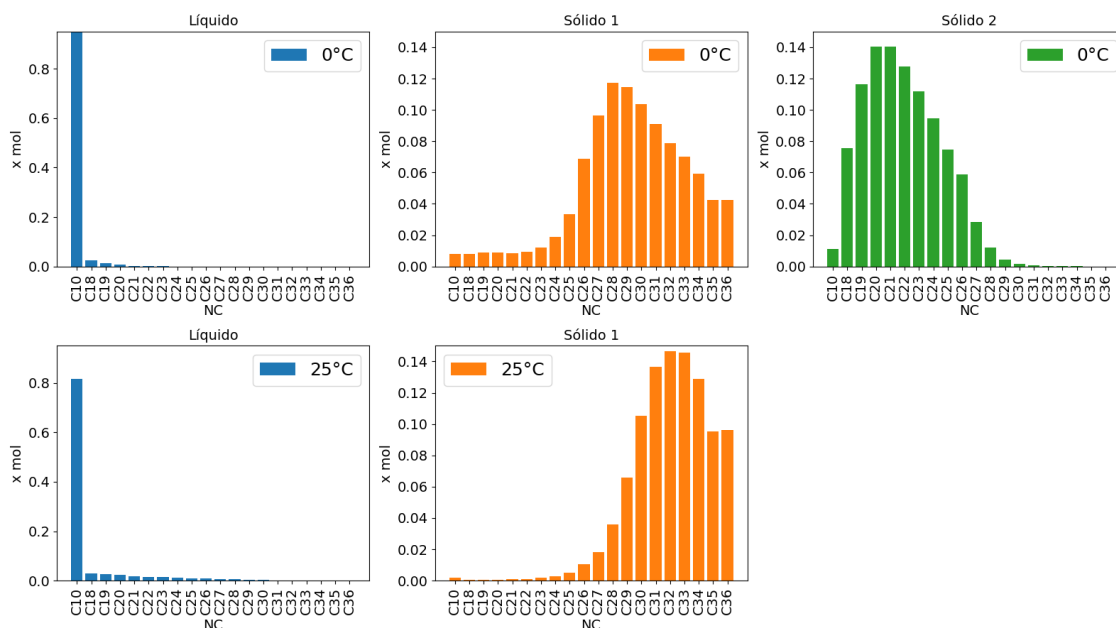


Figura 5.3: Composições das fases presentes no sistema a 0°C e a 25°C calculadas via EdE PR para a mistura Bim 0.

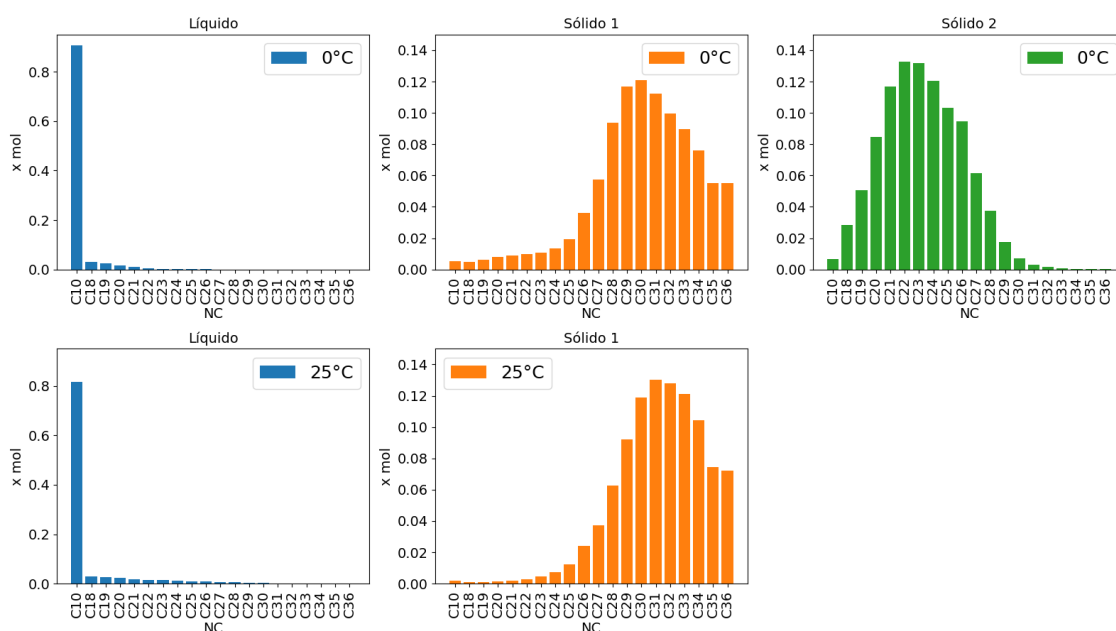


Figura 5.4: Composições das fases presentes no sistema a 0°C e a 25°C calculadas via EdE PC-SAFT para a mistura Bim 0.

Percebe-se que a fase líquida é formada majoritariamente pelo composto $C_{10}H_{22}$, o que é esperado, e pequenas frações de outros hidrocarbonetos mais leves da mistura. O Sólido 1 é formado em sua maioria pelos hidrocarbonetos mais pesados da mistura. Esta característica é mais acentuada na temperatura de 25°C , porém, ao analisar a composição calculada a 0°C , é possível inferir que outros compostos mais leves passam a formar o Sólido 1. Ou seja, inicialmente os compostos mais

pesados são os responsáveis pelo surgimento da fase sólida, mas, posteriormente, outros componentes mais leves passam a migrar de fase devido à condição de baixa temperatura.

O Sólido 2 calculado em ambos os modelos é composto em sua maioria pelos hidrocarbonetos mais leves da mistura, com exceção do $C_{10}H_{22}$ que permanece em maior teor na fase líquida. Em linhas gerais, ambas as equações de estado apresentam desempenho similar, mas é perceptível um leve aumento de compostos mais pesados nos sólidos calculados via PC-SAFT. Isso pode ser justificado devido à estrutura da equação que considera do efeito do tamanho das moléculas. Portanto, este modelo possui melhor capacidade de distinção dos efeitos termodinâmicos de moléculas com cadeias maiores.

5.2 Bim 3

Para a mistura Bim 3 os resultados são mostrados na Figura 5.5. Assim como na mistura Bim 0, o fluxo obtido na região puramente líquida também mostrou um leve desvio dos dados experimentais. Neste caso, ambos os modelos subestimaram este valor.

O primeiro pico de calor calculado por ambos os modelos ocorreu em temperatura mais alta do que a registrada com o DSC, fato interessante a ser avaliado pois, analisando a curva de precipitação, ambos os modelos descreveram com boa acurácia a região inicial de precipitação em torno de 35°C a 40°C.

Em relação ao ponto de surgimento do segundo sólido, o comportamento é semelhante ao da mistura Bim 0; o modelo utilizando PR prevê o surgimento do segundo sólido em temperaturas menores que o modelo PC-SAFT. Em razão disso, observando o comportamento da curva de precipitação PR, nota-se certo distanciamento dos pontos experimentais que estão na região de coexistência dos sólidos.

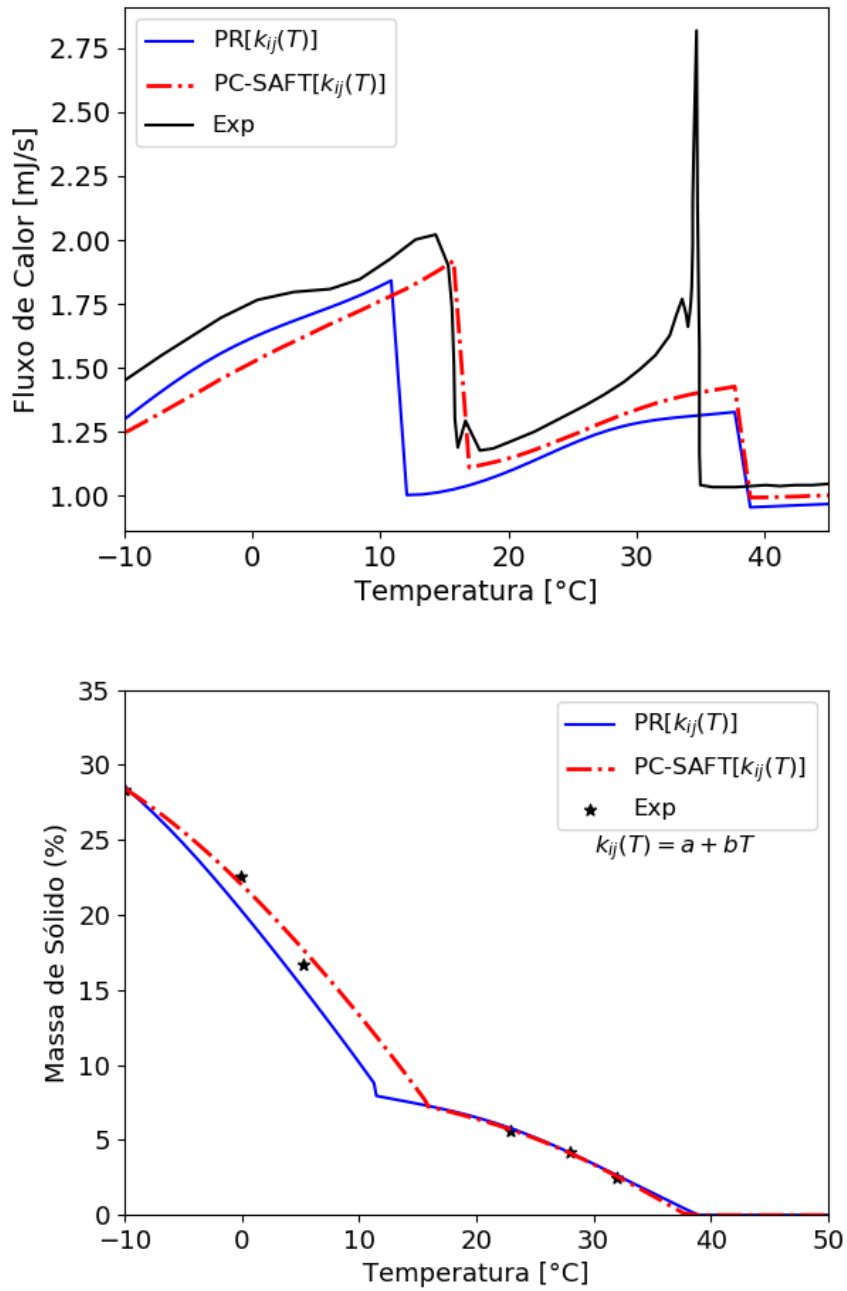


Figura 5.5: Comparação entre o fluxo de calor e a curva de precipitação calculados via EdE PR e PC-SAFT e os dados experimentais obtidos por DAUPHIN *et al.* (1999); FLEMING *et al.* (2017) para a mistura Bim 3.

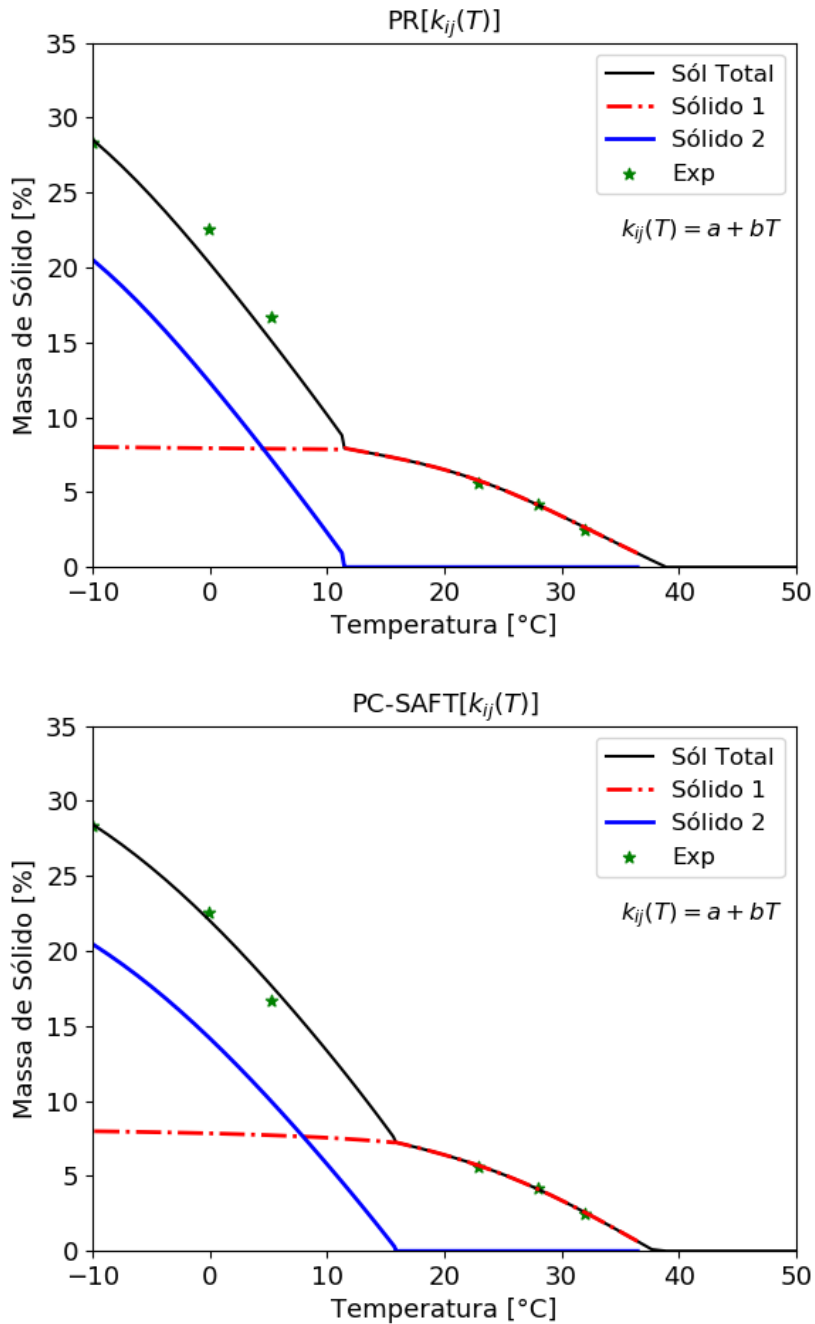


Figura 5.6: Comparação entre a quantidade de cada fase sólida do sistema obtida via EdE PR e PC-SAFT e os dados experimentais obtidos por DAUPHIN *et al.* (1999) para a mistura Bim 3.

Avaliando a formação das fases sólidas percebe-se um comportamento diferente da mistura Bim 0. O início da precipitação é composto somente pelo Sólido 1, como em Bim 0, porém o surgimento do Sólido 2 ocorre inicialmente em pequenas quantidades. O crescimento do Sólido 2 ocorre progressivamente e passa a superar em quantidade o Sólido 1 no intervalo entre 5°C a 10°C. O comportamento das curvas obtidas é semelhante em ambos os modelos e o ajuste a região formada por 1 sólido é de bom desempenho. Porém, como descrito anteriormente, na região

de 2 sólidos, o modelo PR apresenta certo distanciamento dos pontos experimentais causado pela mudança da inclinação da curva de precipitação. Para atingir os pontos mais próximos a esta região, o modelo iria superestimar bastante a fração total de sólidos do sistema. Logo, o modelo utilizando PC-SAFT consegue prever de forma mais acurada tanto o surgimento do segundo sólido, quanto os pontos de massa de sólido adjacentes.

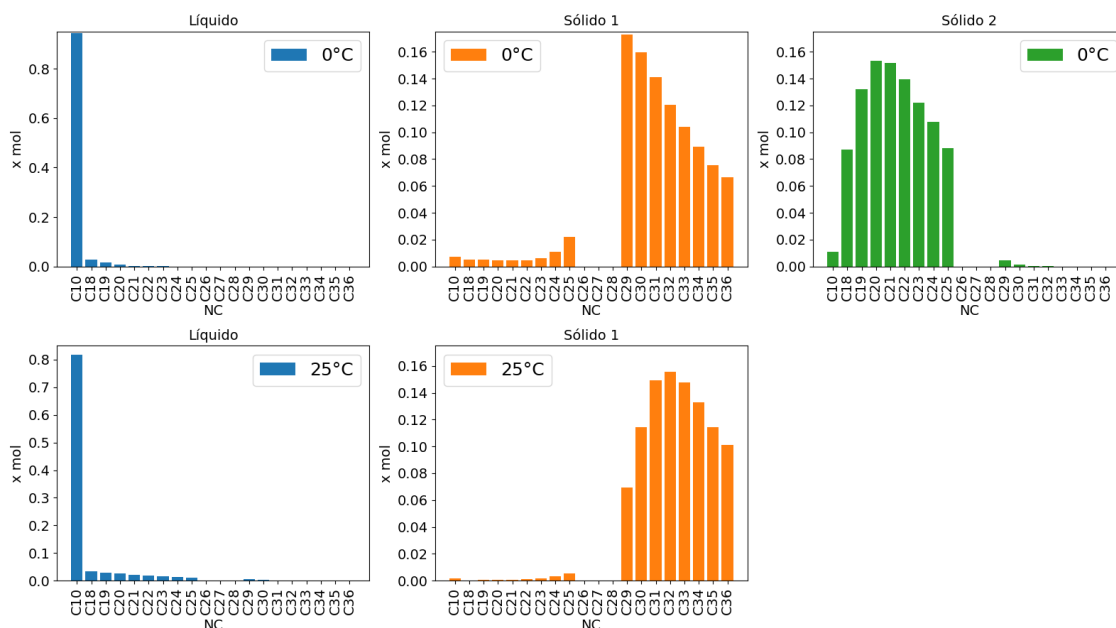


Figura 5.7: Composições das fases presentes no sistema a 0°C e a 25°C calculadas via EdE PR para a mistura Bim 3.

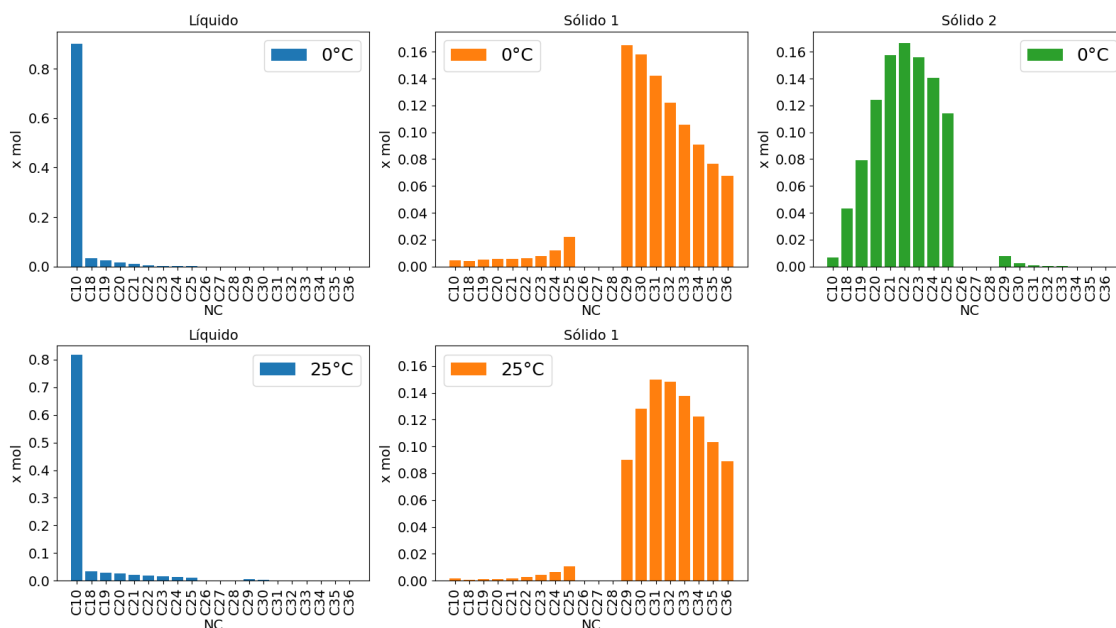


Figura 5.8: Composições das fases presentes no sistema a 0°C e a 25°C calculadas via EdE PC-SAFT para a mistura Bim 3.

As Figuras 5.7 e 5.8 ilustram a composição do sistema com a mistura Bim 3. É esperado que a composição dos alcanos sofra uma variação devido à ausência de 3 componentes quando comparados a mistura completa. A composição das fases porém apresenta um perfil semelhante ao do sistema Bim 0; o Sólido 1 tem predomínio dos alcanos mais pesados enquanto o Sólido 2 é formado pelos mais leves.

Comparando os modelos, nota-se um comportamento semelhante à mistura Bim 0. O modelo PC-SAFT tende a concentrar mais os alcanos maiores do que o modelo PR, efeito que ocorre tanto no Sólido 1 quanto no Sólido 2.

5.3 Bim 5

A mistura Bim 5 apresenta resultados próximos aos da mistura Bim 3. Como se nota na Figura 5.9, o espaçamento entre os picos de calor do termograma aumenta gradativamente conforme se retiram os componentes intermediários da mistura. A região de líquido apresenta resultados mais próximos ao experimental calculados pelo modelo PC-SAFT. O modelo PR subestima levemente o fluxo de energia nesta região quando comparado ao experimental. O primeiro pico ocorre primeiro no modelo PR, seguido pelo modelo PC-SAFT e, posteriormente, o experimental. O segundo pico de energia ocorre primeiro segundo os dados experimentais. Posteriormente ocorrem os picos de energia do modelo PC-SAFT seguido pelo modelo PR. Nota-se que existe uma distância de temperatura considerável entre o segundo pico experimental e o obtido via PR.

A curva de fluxo calculada usando o modelo PC-SAFT tem valores mais próximos do experimental desde a fase líquida até o surgimento do Sólido 2. Porém, a partir do segundo pico, ela exhibe certo distanciamento quando comparada à curva obtida pelo modelo PR para a mesma região. Nesta região de dois sólidos, o fluxo calculado via PR aproxima-se do valor experimental, superando o desempenho obtido pelo modelo PC-SAFT na reprodução do termograma.

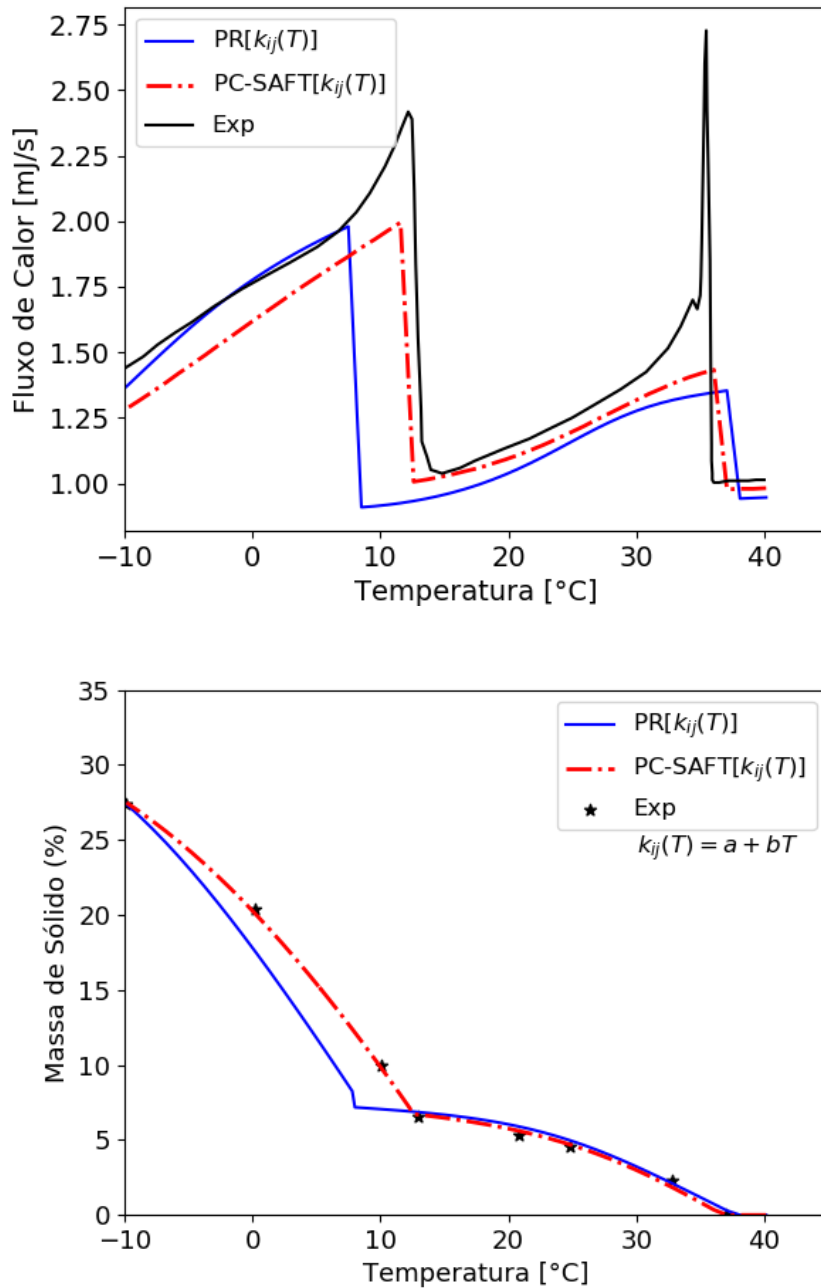


Figura 5.9: Comparação entre o fluxo de calor e a curva de precipitação calculados via EdE PR e PC-SAFT e os dados experimentais obtidos por DAUPHIN *et al.* (1999); FLEMING *et al.* (2017) para a mistura Bim 5.

Porém, apesar do melhor desempenho do modelo PR no cálculo de fluxo na região trifásica, os valores de sólido precipitados apresentam certo desvio dos dados experimentais. Tal desvio assemelha-se ao comportamento observado na mistura Bim 3. Por prever o início da formação de Sólido 2 em temperatura mais baixa, o comportamento da curva subestima a porcentagem de sólidos no sistema nos pontos adjacentes como ilustra a Figura 5.10. Conseqüentemente, se a correção deste ponto ocorre, o valor de precipitado total será maior do que o obtido pelo experimento.

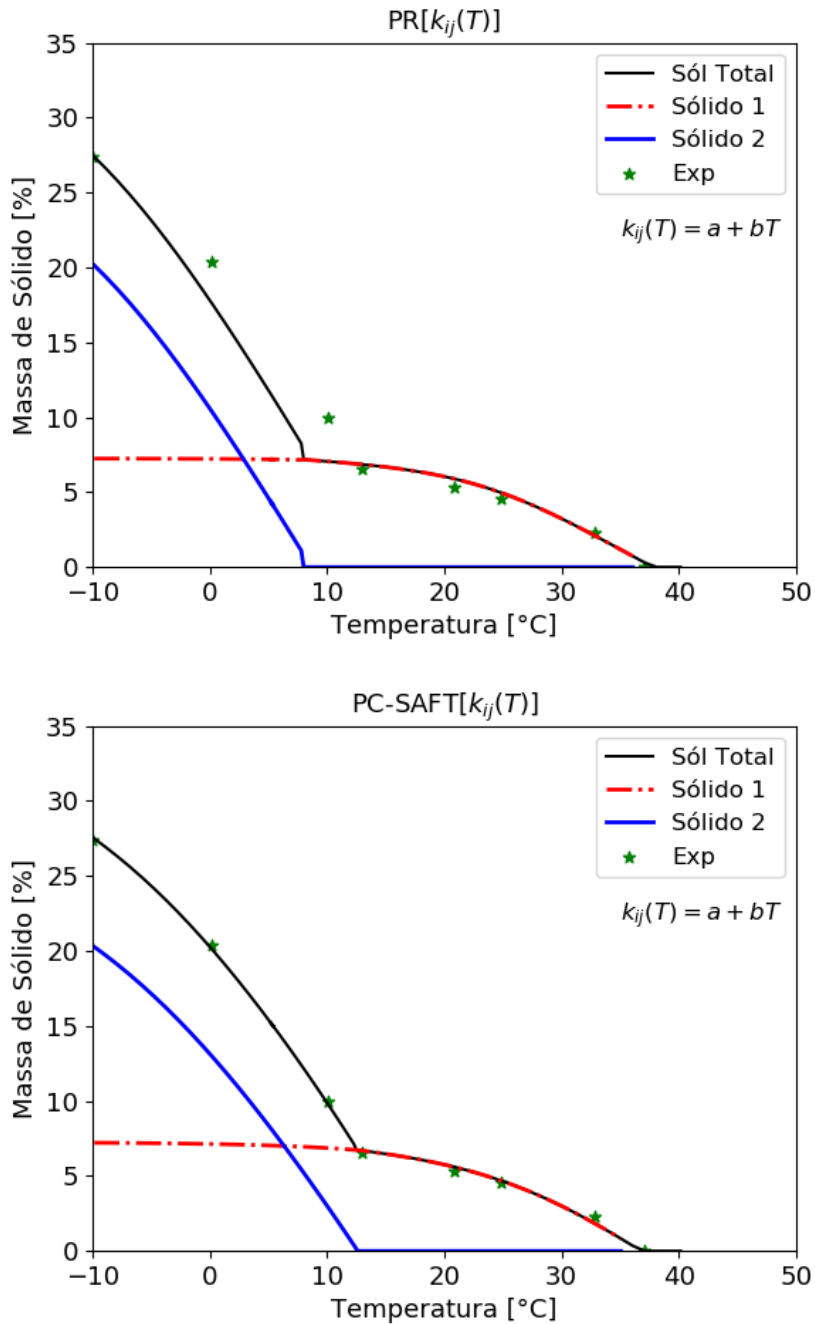


Figura 5.10: Comparação entre a quantidade de cada fase sólida do sistema obtida via EdE PR e PC-SAFT e os dados experimentais obtidos por DAUPHIN *et al.* (1999) para a mistura Bim 5.

Em relação as composições, é notável pelas Figuras 5.11 e 5.12 que o Sólido 1 calculado por ambos os modelos tem composições bem próximas, principalmente à temperatura de 0°C. Em 25°C, assim com as demais misturas, o modelo PC-SAFT tende a concentrar mais os sólidos mais pesados.

No Sólido 2, percebe-se pela primeira vez uma mudança de padrão: o modelo PR reproduz o sólido mais concentrado entre compostos mais pesados desta fase ($C_{21}H_{44}$ a $C_{24}H_{50}$). Neste caso, o modelo PC-SAFT prevê um aumento em relação

à PR nas composições de $C_{18}H_{38}$ a $C_{20}H_{42}$.

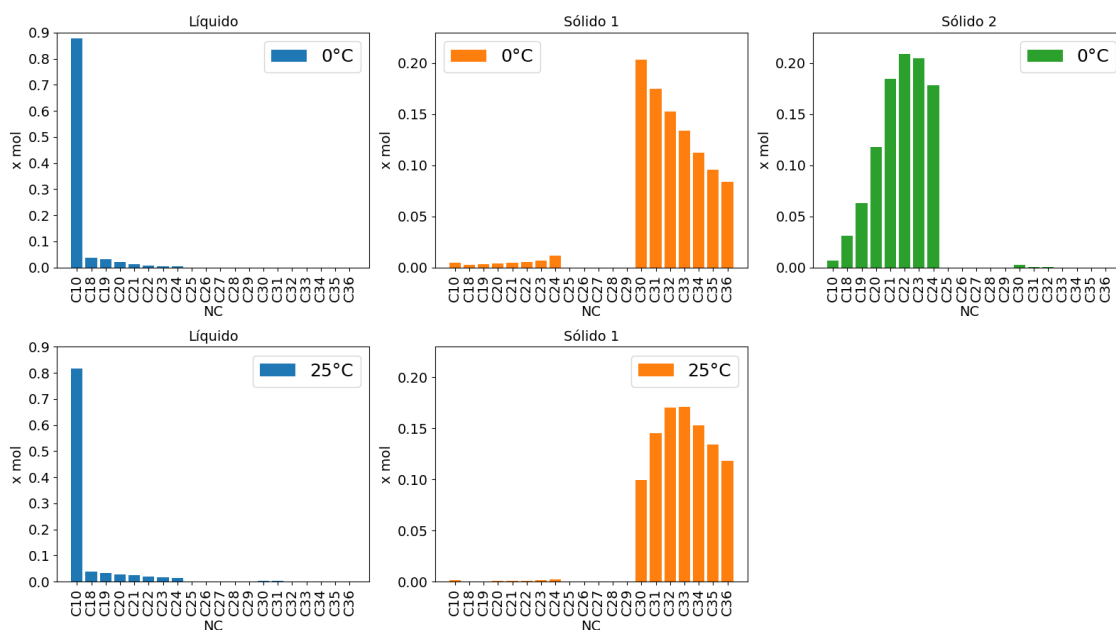


Figura 5.11: Composições das fases presentes no sistema a 0°C e a 25°C calculadas via EdE PR para a mistura Bim 5.

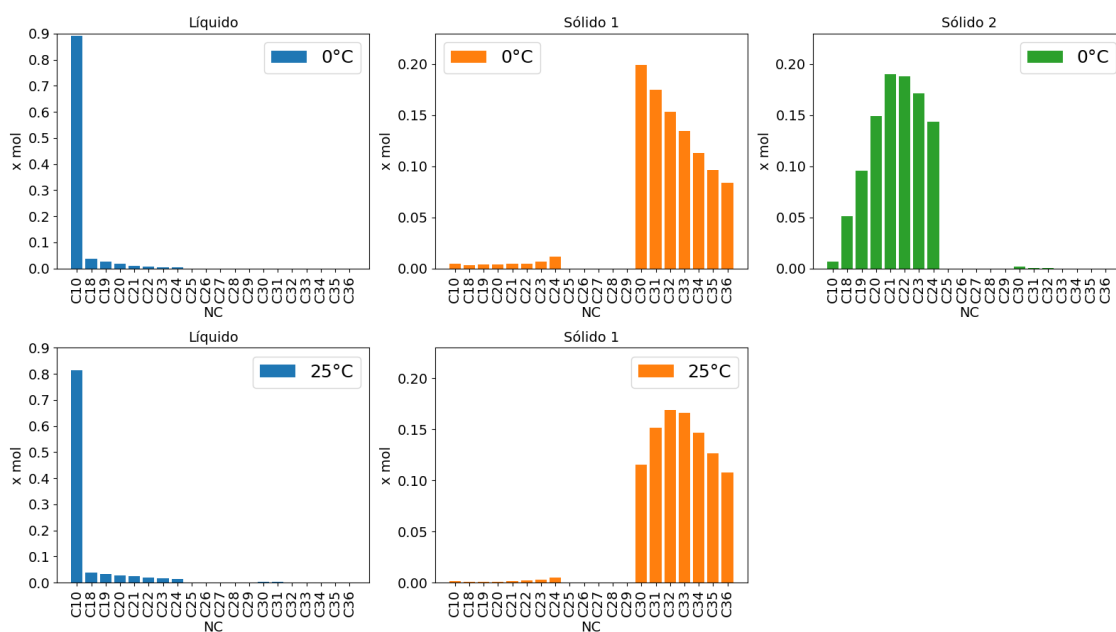


Figura 5.12: Composições das fases presentes no sistema a 0°C e a 25°C calculadas via EdE PC-SAFT para a mistura Bim 5.

5.4 Bim 9

A amostra Bim 9 teve resultados muito próximos àqueles da Bim 5. Na região de líquido anterior ao primeiro pico do termograma, ambos os modelos subestimaram o valor do fluxo de calor. Porém, o primeiro pico calculado foi praticamente idêntico com valores máximos mais acentuados no modelo PR.

No ponto de formação do Sólido 2, o modelo PC-SAFT aproxima-se mais do experimental na predição de temperatura, porém, seu ponto máximo de fluxo fica bem abaixo dos demais. O modelo PR, apesar da distância em temperatura, tem valor de pico e curva na região trifásica com menor desvio dos dados experimentais.

Assim como nas misturas Bim 3 e Bim 5, o pequeno desvio do ponto de surgimento do Sólido 2 acarreta numa leve diferença de comportamento da curva de precipitação, Figura 5.13. Porém, nesta mistura, o melhor ajuste aos dados conferiu tanto ao modelo PR quanto ao PC-SAFT certo desvio dos valores de massa de sólido total precipitados. Ainda assim, o modelo PC-SAFT apresentou melhor desempenho para reprodução dos dados empíricos.

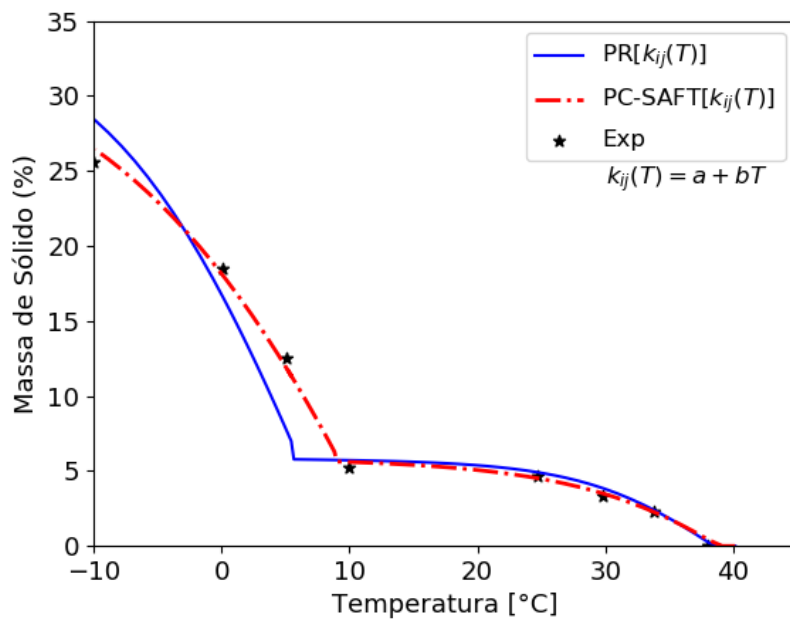
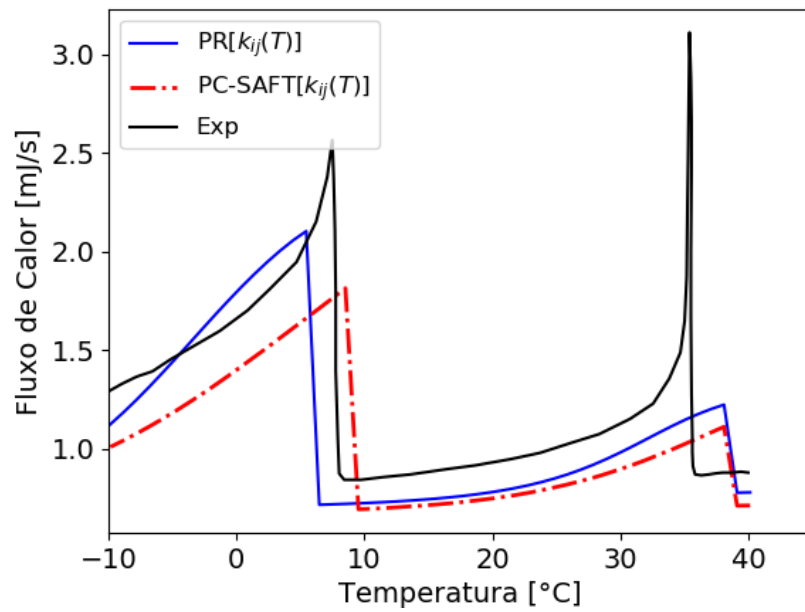


Figura 5.13: Comparação entre o fluxo de calor e a curva de precipitação calculados via EdE PR e PC-SAFT e os dados experimentais obtidos por DAUPHIN *et al.* (1999); FLEMING *et al.* (2017) para a mistura Bim 9.

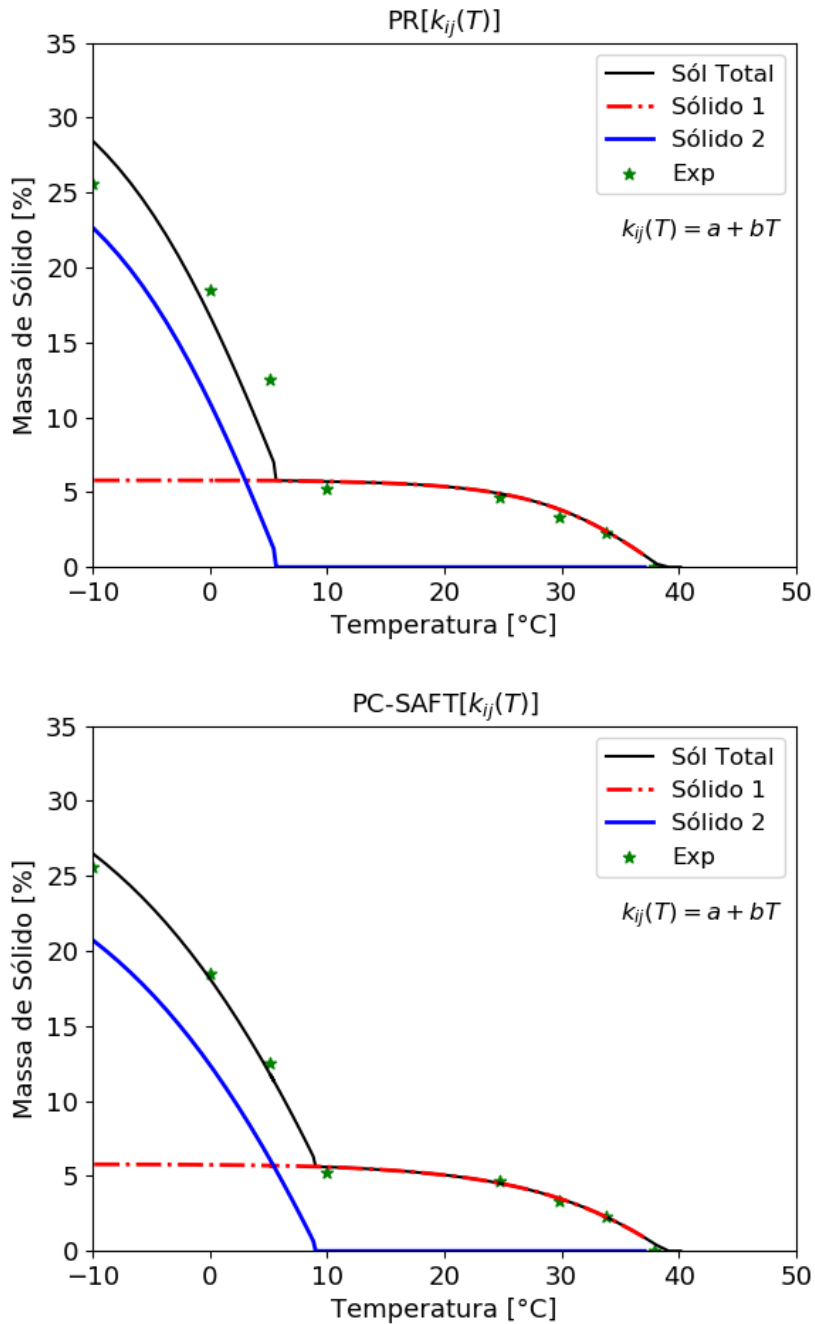


Figura 5.14: Comparação entre a quantidade de cada fase sólida do sistema obtida via EdE PR e PC-SAFT e os dados experimentais obtidos por DAUPHIN *et al.* (1999) para a mistura Bim 9.

Como descrito anteriormente, nesta mistura, um único ajuste de k_{ij} para reproduzir o sistema em toda a faixa de temperatura não foi capaz de representar bem o sistema em relação à região trifásica. A região bifásica, entre Líquido e Sólido 1, apresentou bons resultados tanto no modelo PR quanto utilizando PC-SAFT. Porém, a região trifásica não teve bom desempenho no modelo PR como pode-se observar na Figura 5.14. O modelo PC-SAFT teve maior acurácia nesta região porém acaba superestimando um pouco a quantidade total de sólidos. Em comparação

aos dois modelos o desempenho da PC-SAFT é superior frente a PR nesta região.

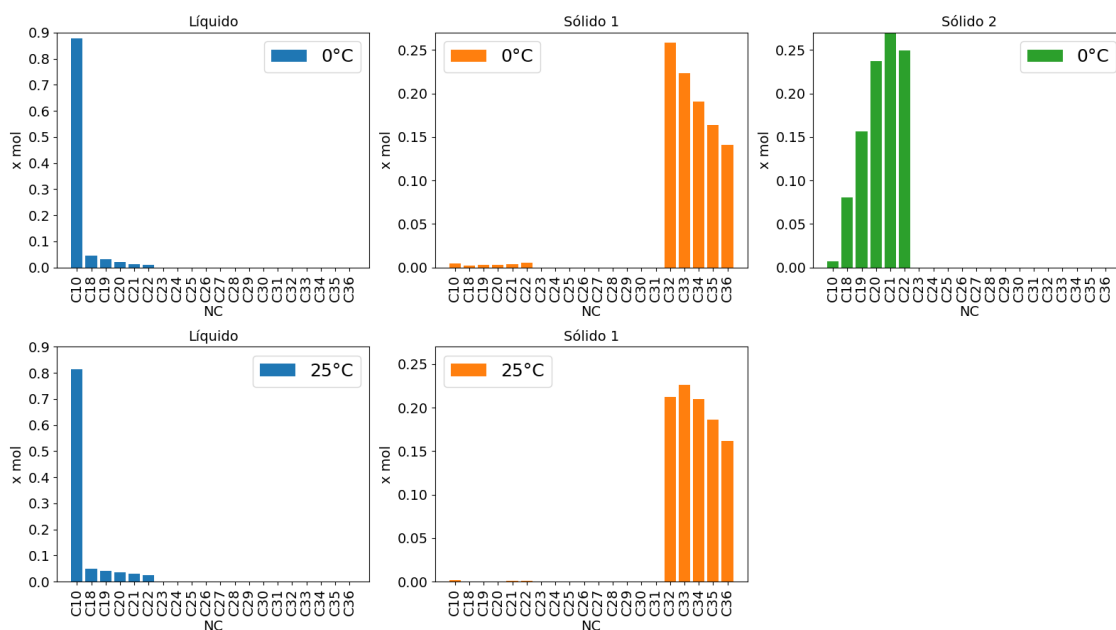


Figura 5.15: Composições das fases presentes no sistema a 0°C e a 25°C calculadas via EdE PR para a mistura Bim 9.

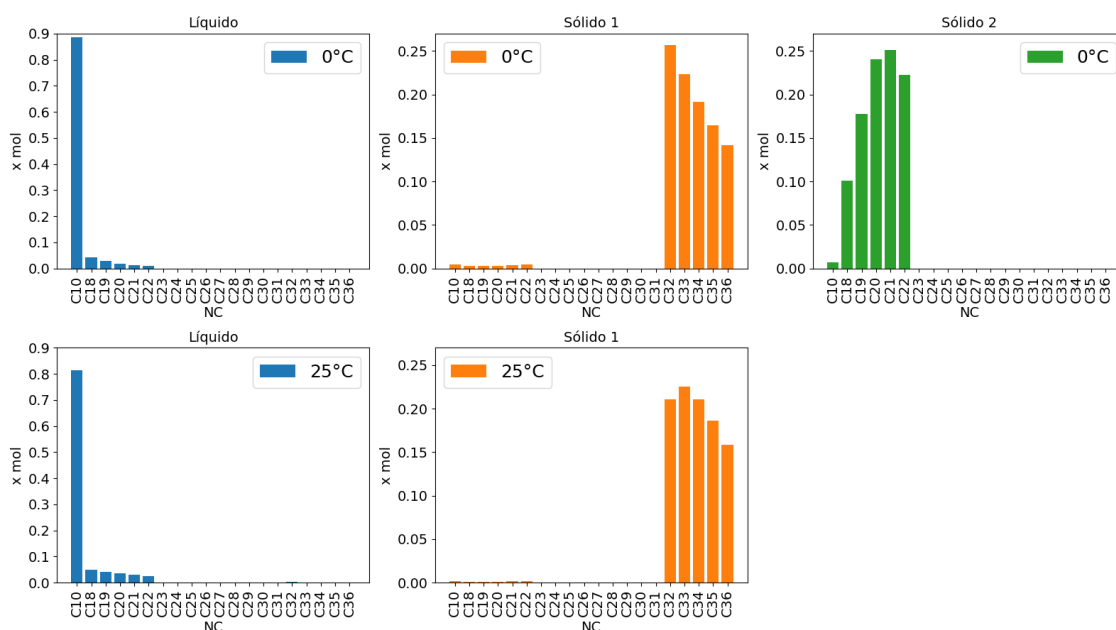


Figura 5.16: Composições das fases presentes no sistema a 0°C e a 25°C calculadas via EdE PC-SAFT para a mistura Bim 9.

A composição das fases previstas na mistura Bim 9 segue um comportamento semelhante à mistura Bim 5. O Sólido 1 calculado pelos dois modelos tem composições muito próximas, principalmente na temperatura de 25°C. O Sólido 2 exibe uma diferença razoável nos componentes $C_{18}H_{38}$ a $C_{20}H_{42}$: o modelo PC-SAFT aumenta

o teor destes compostos em relação ao sólido calculado pelo modelo PR. Tal diferença pode ser fundamental para justificar o desvio entre as curvas de fluxo de calor descritas na Figura 5.13. Como o modelo PR exibe um Sólido 2 mais concentrado em componentes mais pesados, naturalmente a variação de entalpia do sistema será maior e conseqüentemente o fluxo de calor mais acentuado.

5.5 Bim 13

A mistura Bim 13 apresenta um comportamento diferenciado das demais por tratar-se de uma mistura com muitos compostos ausentes. Avaliando a curva de fluxo de calor na Figura 5.17, é perceptível o grande intervalo entre os picos do termograma. Este fenômeno deve-se à composição das fases sólidas, que nesta mistura são formadas pelos alcanos mais extremos tornando bem distintas as características de cada fase.

Avaliando o desempenho dos modelos para descrever a curva de fluxo de calor, é notável que a predição para os picos da PC-SAFT é superior em relação a PR. Além disso, o modelo PC-SAFT obteve valores de fluxo de calor entre os picos muito próximos da curva experimental. Apesar disso, na região trifásica, novamente, os valores de fluxo calculados via PR foram superiores ao modelo PC-SAFT.

Em relação à curva de precipitação, o modelo PC-SAFT exibiu um melhor desempenho em relação ao modelo PR. Nas demais misturas observadas, o modelo PR, possui um bom desempenho na região bifásica com 1 sólido.

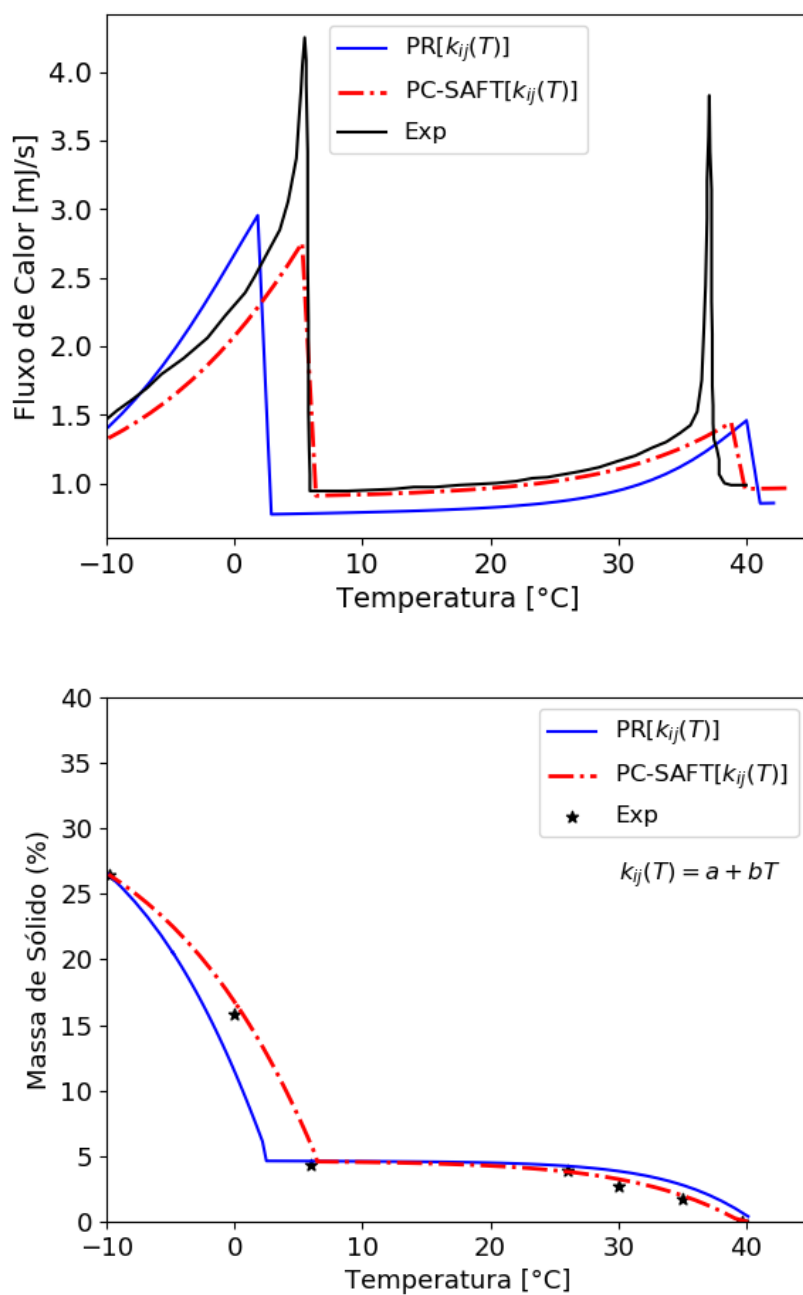


Figura 5.17: Comparação entre o fluxo de calor e a curva de precipitação calculados via EdE PR e PC-SAFT e os dados experimentais obtidos por DAUPHIN *et al.* (1999); FLEMING *et al.* (2017) para a mistura Bim 13.

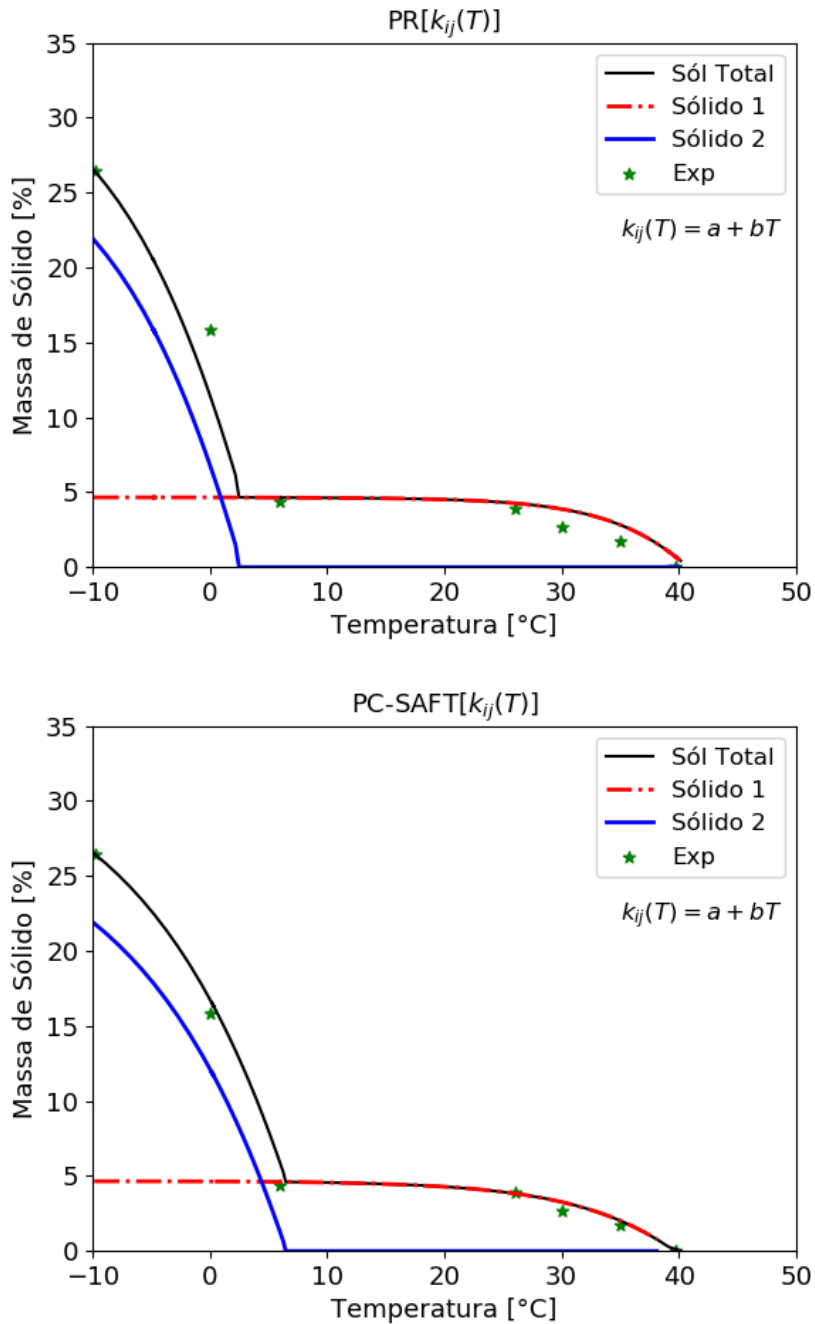


Figura 5.18: Comparação entre a quantidade de cada fase sólida do sistema obtida via EdE PR e PC-SAFT e os dados experimentais obtidos por DAUPHIN *et al.* (1999) para a mistura Bim 13.

Comparando as frações de cada sólido separadamente na Figura 5.18, o comportamento assemelha-se ao das misturas descritas anteriormente: a detecção da segunda fase sólida acontece em temperaturas maiores com o modelo PR. Assim o modelo PC-SAFT apresenta melhor desempenho na região trifásica. Além disso, neste caso, também pode-se destacar um melhor desempenho na região bifásica pois o modelo PR superestima a quantidade de Sólido 1 em relação aos valores experimentais.

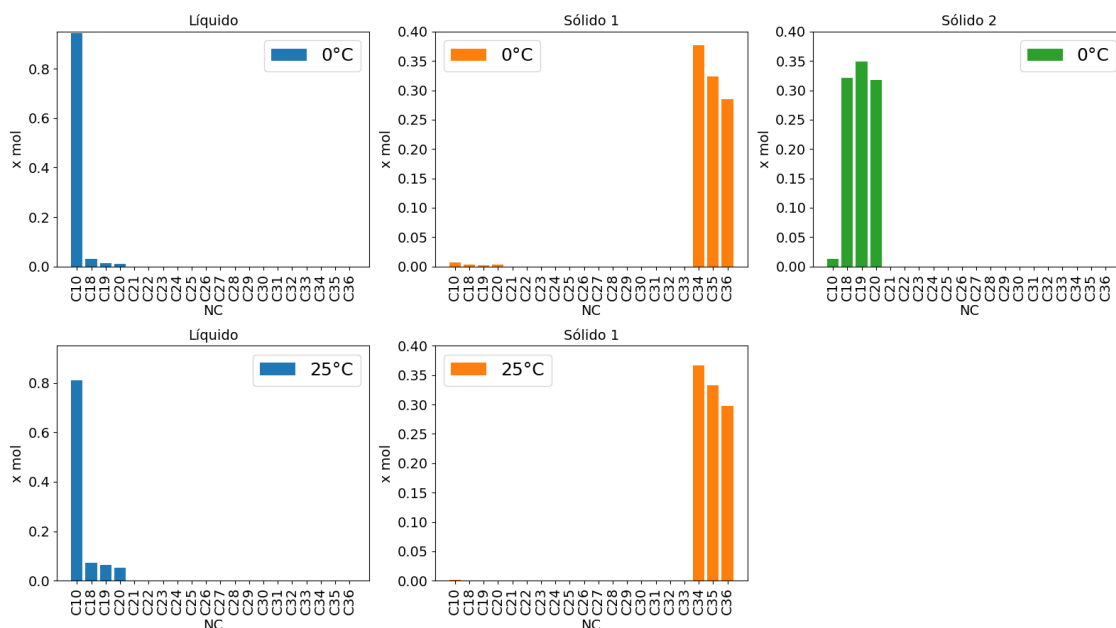


Figura 5.19: Composições das fases presentes no sistema a 0°C e a 25°C calculadas via EdE PR para a mistura Bim 13.

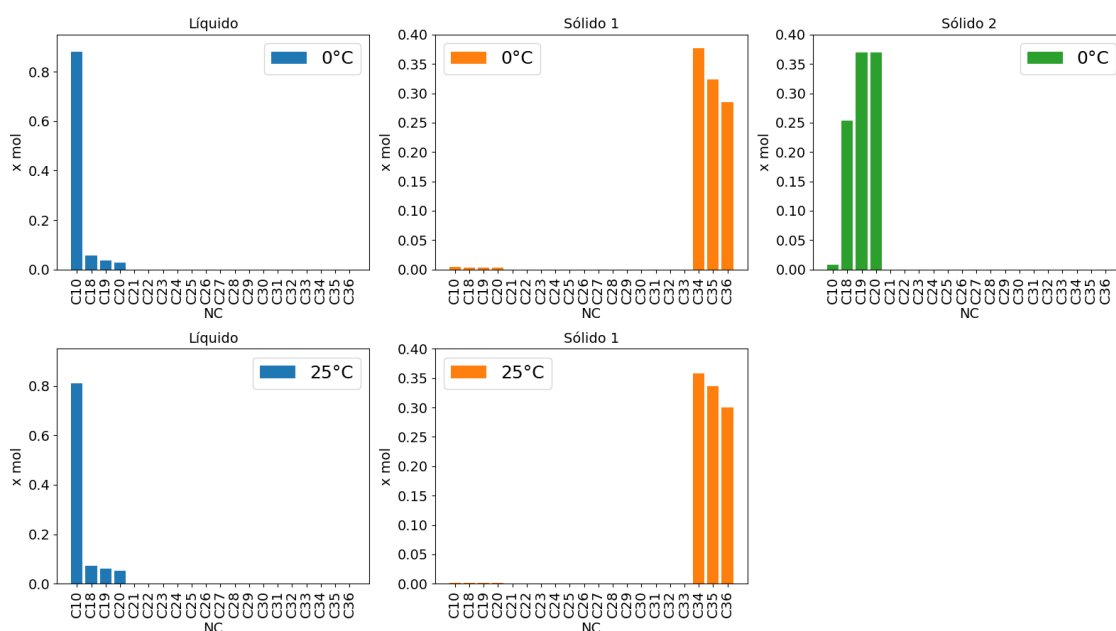


Figura 5.20: Composições das fases presentes no sistema a 0°C e a 25°C calculadas via EdE PC-SAFT para a mistura Bim 13.

As composições de fases obtidas pelos diferentes modelos apresentam uma semelhança ainda maior nesta mistura. O fator diferencial entre os modelos como nas misturas anteriores é a composição do Sólido 2. O modelo PR distribui a composição quase de forma igualitária entre os 3 principais compostos deste sólido o $C_{18}H_{38}$, $C_{19}H_{40}$ e $C_{20}H_{42}$. O modelo PC-SAFT tende a concentrar mais os dois componentes mais pesados, $C_{19}H_{40}$ e $C_{20}H_{42}$ e diminuir a composição de $C_{18}H_{38}$. Tal composição

afeta diretamente na curva de fluxo e pode justificar o menor valor observado para o modelo PC-SAFT.

5.6 WAT

Além da análise das curvas de fluxo de calor, precipitação e composição das fases do sistema, pode-se comparar o valores encontrados para o primeiro pico de formação de sólido que representam o ponto de WAT, com os valores experimentais obtidos por DAUPHIN *et al.* (1999). Os valores obtidos estão compilados na Tabela 5.3. Além de apresentar os valores experimentais e calculados, é possível avaliar o desvio absoluto entre estes valores que foi calculado via Equação 5.1.

Tabela 5.3: Comparativo entre a experimental WAT obtida por DAUPHIN *et al.* (1999) e a WAT calculada via EdE PR e PC-SAFT.

Mistura	$WAT_{Exp} [^{\circ}C]$	$WAT_{PR} [^{\circ}C]$	$d_{Abs} [^{\circ}C]$	$WAT_{PCSAFT} [^{\circ}C]$	$d_{Abs} (^{\circ}C)$
Bim 0	35,60	36,70	1,10	35,08	0,52
Bim 3	36,50	38,63	2,13	37,63	1,13
Bim 5	37,22	37,54	0,32	36,51	0,71
Bim 9	38,18	38,26	0,08	38,60	0,42
Bim 13	39,66	40,57	0,91	39,39	0,27

$$d_{Abs} = |WAT_{Exp} - WAT_{Calc}| \quad (5.1)$$

Como destacam DA SILVA *et al.* (2017) os modelos termodinâmicos calculam sempre o ponto de WDT (Wax Disappearance Temperature) e estes são sempre maiores que o WAT observado experimentalmente. Este fenômeno não acontece em todos os pontos calculados como informa a Tabela 5.3. Algumas misturas obtiveram o valor calculado de temperatura menor que o experimental. Isto permite inferir que a previsão desta propriedade através da metodologia utilizada talvez não seja apropriada.

Os desvios absolutos apresentados pelo modelo PC-SAFT foram, em geral, menores que os desvios do modelo PR. Para algumas misturas, como a Bim 9, o modelo PR obteve valor mais próximo do experimental. Porém considerando o desempenho para todas as misturas, a soma dos desvios do modelo PC-SAFT é menor. Isso condiz com o comportamento observado para este modelo para a reprodução das curvas de fluxo de calor e fração de sólidos. Mas, em alguns casos, como na mistura Bim 3, o valor de WAT apresenta um desvio de mais de 1°C. Logo, é possível afirmar que esta metodologia de cálculo pode ser aprimorada para melhor obtenção desta

variável. Uma metodologia específica, com correlações próprias para obtenção da WAT pode ser uma alternativa para maior acurácia.

Capítulo 6

Conclusões e Sugestões

No presente trabalho, foi proposta uma metodologia para o cálculo da curva de precipitação e reprodução dos termogramas obtidos via técnica de DSC através da modelagem termodinâmica baseada na metodologia proposta por FLEMING *et al.* (2017) e DA SILVA *et al.* (2017). Partindo da análise de estabilidade de fases, realizaram-se cálculos de equilíbrio de modo a determinar a composição de todas as fases do sistema e suas quantidades relativas o que proporcionou a possibilidade de comparação e análise dos sólidos formados para as diferentes misturas avaliadas.

Com objetivo de aumentar a acurácia desta modelagem, utilizou-se a equação PC-SAFT para a descrição das fases fluidas e comparou-se seu desempenho ao da equação PR. Um ajuste do coeficiente de interação binária (k_{ij}) baseado nos resultados do cálculo de sólido precipitado foi realizado para melhorar o desempenho de ambos os modelos. Nota-se que o modelo PC-SAFT descreve com maior fidelidade as curvas de precipitação, e por consequência, tem ótimo desempenho na reprodução dos termogramas. Apesar disso, o modelo PR descreve as fases do sistema com composição muito próxima a obtida pelo modelo PC-SAFT e, em alguns casos, apresentou fluxo de calor mais próximo ao experimental. Isso significa que o modelo PR pode ser uma opção menos custosa em termos computacionais e de mais fácil implementação para esta modelagem.

O modelo UNIQUAC modificado proposto por COUTINHO *et al.* (2006) aplicado ao conceito de múltiplas soluções sólidas foi utilizado para descrever as fases sólidas. Este apresentou um desempenho satisfatório sendo capaz de prever o surgimento das diferentes fases sólidas do sistema em intervalos de temperatura próximos aos registrados em experimentos. Porém, nota-se que a determinação da WAT via modelagem termodinâmica da curva obtida via DSC ainda não apresenta a acurácia desejada. Logo, a determinação desta propriedade necessita de uma metodologia específica a ser desenvolvida que considere os efeitos cinéticos da mistura conferindo maior acurácia ao modelo.

Como sugestão a propostas futuras seria interessante utilizar a metodologia cri-

ada para avaliar sistemas mais complexos em altas pressões, uma vez que somente as misturas sintéticas estudadas por DAUPHIN *et al.* (1999) à pressão atmosférica foram abordadas. Além de misturas com hidrocarbonetos mais complexos, a presença de CO₂ pode conferir aos sistemas uma mudança drástica no comportamento de equilíbrio e o surgimento de uma nova fase líquida. As equações do tipo SAFT têm apresentado bom desempenho para tratar sistemas assimétricos como estes, portanto, a metodologia desenvolvida neste trabalho pode gerar resultados promissores por utilizar a PC-SAFT como modelo para as fases fluidas. Além disso, o modelo desenvolvido neste trabalho utiliza um *solver* numérico presente numa biblioteca científica da linguagem de programação *Python*; pode-se considerar a implementação de métodos matemáticos mais rigorosos e precisos que confirmam melhor desempenho e robustez ao modelo em trabalhos futuros.

Referências Bibliográficas

- ABRAMS, D. S., PRAUSNITZ, J. M., 1975, “Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems”, *AIChE Journal*, v. 21, n. 1 (jan), pp. 116–128. ISSN: 0001-1541. doi: 10.1002/aic.690210115. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aic.690210115>>.
- AFTAB, S., JAVANMARDI, J., NASRIFAR, K., 2015, “Experimental investigation and thermodynamic modeling of wax disappearance temperature for n-undecane+n-hexadecane+n-octadecane and n-tetradecane+n-hexadecane+n-octadecane ternary systems”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 403, pp. 70–77. ISSN: 03783812. doi: 10.1016/j.fluid.2015.06.004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2015.06.004>>.
- AL-YAARI, M., 2013, “Paraffin wax deposition: Mitigation and removal techniques”, *Society of Petroleum Engineers - Saudi Arabia Section Young Professionals Technical Symposium 2011*, v. 1, n. March, pp. 35–44. doi: 10.2118/155412-ms.
- ALY, F. A., LEE, L. L., 1981, “Self-consistent equations for calculating the ideal gas heat capacity, enthalpy, and entropy”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 6, n. 3-4 (jan), pp. 169–179. ISSN: 03783812. doi: 10.1016/0378-3812(81)85002-9. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0378381281850029>>.
- ASBAGHI, E. V., ASSAREH, M., 2021, “Application of a sequential multi-solid-liquid equilibrium approach using PC-SAFT for accurate estimation of wax formation”, *Fuel*, v. 284 (jan), pp. 119010. ISSN: 00162361. doi: 10.1016/j.fuel.2020.119010. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236120320068>>.
- ASBAGHI, E. V., NAZARI, F., ASSAREH, M., et al., 2022, “Toward an efficient wax precipitation model: Application of multi-solid framework and

- PC-SAFT with focus on heavy end characterization for different crude types”, *Fuel*, v. 310, n. PB, pp. 122205. ISSN: 00162361. doi: 10.1016/j.fuel.2021.122205. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122205>>.
- CHAPMAN, W. G., JACKSON, G., GUBBINS, K. E., 1988, “Phase equilibria of associating fluids chain molecules with multiple bonding sites”, *Molecular Physics*, v. 65, n. 5, pp. 1057–1079. ISSN: 13623028. doi: 10.1080/00268978800101601.
- COTO, B., MARTOS, C., ESPADA, J. J., et al., 2011, “Study of New Methods To Obtain the n -Paraffin Distribution of Crude Oils and Its Application to Flow Assurance †”, *Energy & Fuels*, v. 25, n. 2 (feb), pp. 487–492. ISSN: 0887-0624. doi: 10.1021/ef100987v. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ef100987v>>.
- COUTINHO, J. A. P., 1998, “Predictive UNIQUAC: A New Model for the Description of Multiphase Solid-Liquid Equilibria in Complex Hydrocarbon Mixtures”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 37, n. 12 (dec), pp. 4870–4875. ISSN: 0888-5885. doi: 10.1021/ie980340h. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie980340h>>.
- COUTINHO, J. A. P., STENBY, E. H., 1996, “Predictive Local Composition Models for Solid/Liquid Equilibrium in n -Alkane Systems: Wilson Equation for Multicomponent Systems”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 35, n. 3 (jan), pp. 918–925. ISSN: 0888-5885. doi: 10.1021/ie950447u. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie950447u>>.
- COUTINHO, J. A., RUFFIER-MÉRAY, V., 1997, “Experimental Measurements and Thermodynamic Modeling of Paraffinic Wax Formation in Undercooled Solutions”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 36, n. 11, pp. 4977–4983. ISSN: 08885885. doi: 10.1021/ie960817u.
- COUTINHO, J. A., KNUDSEN, K., ANDERSEN, S. I., et al., 1996, “A local composition model for paraffinic solid solutions”, *Chemical Engineering Science*, v. 51, n. 12 (jun), pp. 3273–3282. ISSN: 00092509. doi: 10.1016/0009-2509(95)00397-5. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0009250995003975>>.

- COUTINHO, J. A., EDMONDS, B., MOORWOOD, T., et al., 2006, “Reliable wax predictions for flow assurance”, *Energy and Fuels*, v. 20, n. 3, pp. 1081–1088. ISSN: 08870624. doi: 10.1021/ef050082i.
- CRAIG, R. G., POWERS, J. M., PEYTON, F. A., 1968, “Differential Thermal Analysis and Calorimetry of Waxes”. In: *Analytical Calorimetry*, Springer US, pp. 157–166, Boston, MA. doi: 10.1007/978-1-4757-0001-5_20. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/978-1-4757-0001-5_20>.
- DA SILVA, V. M., DO CARMO, R. P., FLEMING, F. P., et al., 2017, “Paraffin solubility and calorimetric data calculation using Peng-Robinson EoS and modified UNIQUAC models”, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 156, n. December 2016, pp. 945–957. ISSN: 09204105. doi: 10.1016/j.petrol.2017.06.064.
- DA SILVA, V. M., DO CARMO, R. P., FLEMING, F. P., et al., 2018, “High pressure phase equilibria of carbon dioxide + n-alkanes mixtures: Experimental data and modeling”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 463, pp. 114–120. ISSN: 03783812. doi: 10.1016/j.fluid.2018.01.029. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2018.01.029>>.
- DA SILVA, V. M., 2013, *PRECIPITAÇÃO DE PARAFINAS A PARTIR DE PETRÓLEO CONTENDO COMPONENTES LEVES EM ALTAS PRESSÕES*. Tese de Doutorado, UFRJ.
- DAUPHIN, C., DARIDON, J. L., COUTINHO, J., et al., 1999, “Wax content measurements in partially frozen paraffinic systems”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 161, n. 1, pp. 135–151. ISSN: 03783812. doi: 10.1016/S0378-3812(99)00155-7.
- DE LAS HERAS, I., DUFOUR, J., COTO, B., 2021, “A novel method to obtain solid–liquid equilibrium and eutectic points for hydrocarbon mixtures by using differential scanning calorimetry and numerical integration”, *Fuel*, v. 297 (aug), pp. 120788. ISSN: 00162361. doi: 10.1016/j.fuel.2021.120788. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236121006657>>.
- DO CARMO, R. P., 2016, *Algoritmo para cálculo de equilíbrio de fases com precipitação de parafinas*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

- DO CARMO, R. P., 2023, *Modelagem de sistemas parafínicos com o auxílio de calorimetria e avaliação paramétrica de casos com presença de CO₂*. Tese de Doutorado, UFRJ.
- ENIOLORUNDA, O. V., CHAPOY, A., BURGASS, R., 2021, “Phase Equilibria of Waxy Live Oil Systems Containing CO₂: Experimental Measurements and Thermodynamic Modeling”, *Energy and Fuels*, v. 35, n. 5, pp. 3731–3741. ISSN: 15205029. doi: 10.1021/acs.energyfuels.0c02977.
- FIROOZABADI, A., 1999, *Thermodynamics of Hydrocarbon Reservoirs*. McGraw-Hill Education. ISBN: 9780070220713. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=6JhTAAAAMAAJ>>.
- FLEMING, F. P., DARIDON, J.-L., AZEVEDO, L. F. A., et al., 2017, “Direct adjustment of wax thermodynamic model parameter to micro Differential Scanning Calorimetry thermograms”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 436 (mar), pp. 20–29. ISSN: 03783812. doi: 10.1016/j.fluid.2016.12.022. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378381216306264>>.
- GHANAEI, E., ESMAEILZADEH, F., FATHIKALAJAHI, J., 2012, “Wax formation from paraffinic mixtures: A simplified thermodynamic model based on sensitivity analysis together with a new modified predictive UNIQUAC”, *Fuel*, v. 99, pp. 235–244. ISSN: 00162361. doi: 10.1016/j.fuel.2012.03.053. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.03.053>>.
- GIAVARINI, C., POCHETTI, F., 1973, “Characterization of petroleum products by DSC analysis”, *Journal of Thermal Analysis*, v. 5, n. 1 (jan), pp. 83–94. ISSN: 0368-4466. doi: 10.1007/BF01914477. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/BF01914477>>.
- GIMZEWSKI, E., AUDLEY, G., 1993, “Monitoring wax crystallisation in diesel using differential scanning calorimetry (DSC) and microcalorimetry”, *Thermochimica Acta*, v. 214, n. 1 (jan), pp. 149–155. ISSN: 00406031. doi: 10.1016/0040-6031(93)80050-K. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/004060319380050K>>.
- GROSS, J., SADOWSKI, G., 2001, “Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 58, n. 14, pp. 5744–5745. ISSN: 15205045. doi: 10.1021/acs.iecr.9b01515.

- HAMMAMI, A., MEHROTRA, A. K., 1995, “Thermal behaviour of polymorphic n-alkanes: effect of cooling rate on the major transition temperatures”, *Fuel*, v. 74, n. 1 (jan), pp. 96–101. ISSN: 00162361. doi: 10.1016/0016-2361(94)P4338-3. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0016236194P43383>>.
- HOSSEINIPOUR, A., JAPPER-JAAFAR, A. B., YUSUP, S., 2016, “The Effect of CO₂ on Wax Appearance Temperature of Crude Oils”, *Procedia Engineering*, v. 148, pp. 1022–1029. ISSN: 1877-7058. doi: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.580>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1877705816310487>>.
- HUANG, Z., LU, Y., HOFFMANN, R., et al., 2011, “The effect of operating temperatures on wax deposition”, *Energy and Fuels*, v. 25, n. 11, pp. 5180–5188. ISSN: 08870624. doi: 10.1021/ef201048w.
- JARAMILLO, W. A., DA SILVA, V. M., DO CARMO, R. P., et al., 2020, “Experimental high-pressure phase equilibria of carbon dioxide/n-alkanes mixtures and model-parameters for solid-phase obtained from DSC thermograms”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 526, pp. 112802. ISSN: 03783812. doi: 10.1016/j.fluid.2020.112802. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2020.112802>>.
- JI, H. Y., TOHIDI, B., DANESH, A., et al., 2004, “Wax phase equilibria: Developing a thermodynamic model using a systematic approach”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 216, n. 2, pp. 201–217. ISSN: 03783812. doi: 10.1016/j.fluid.2003.05.011.
- JUYAL, P., CAO, T., YEN, A., et al., 2011, “Study of Live Oil Wax Precipitation with High-Pressure Micro-Differential Scanning Calorimetry †”, *Energy & Fuels*, v. 25, n. 2 (feb), pp. 568–572. ISSN: 0887-0624. doi: 10.1021/ef101213x. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ef101213x>>.
- KAZMIERCZAK, P. R., PAREDES, M. L., LIMA, E. R., 2017, “Enhancing the objective function used to predict the composition of n-paraffin mixtures from calorimetric curves”, *Thermochimica Acta*, v. 650, pp. 56–65. ISSN: 00406031. doi: 10.1016/j.tca.2017.02.002. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2017.02.002>>.
- KHAN, A. R., MAHTO, V., FAZAL, S. A., et al., 2008, “Studies of Wax Deposition Onset in the Case of Indian Crude Oil”, *Petroleum Sci-*

- ence and Technology*, v. 26, n. 14 (sep), pp. 1706–1715. ISSN: 1091-6466. doi: 10.1080/10916460701287805. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10916460701287805>>.
- KHOSHOOEI, M. A., FAZLOLLAHI, F., MAHAM, Y., et al., 2019, “A review on the application of differential scanning calorimetry (DSC) to petroleum products Wax crystallization study and structural analysis”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 138, n. 5, pp. 3485–3510. ISSN: 1588-2926. doi: 10.1007/s10973-019-08022-0. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10973-019-08022-0>>.
- KOK, M. V., LÉTOFFÉ, J.-M., CLAUDY, P., et al., 1996, “Comparison of wax appearance temperatures of crude oils by differential scanning calorimetry, thermomicroscopy and viscometry”, *Fuel*, v. 75, n. 7 (may), pp. 787–790. ISSN: 00162361. doi: 10.1016/0016-2361(96)00046-4. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236196000464>>.
- KUTCHEROV, V., CHERNOUTSAN, A., BRAZHKIN, V., 2017, “Crystallization and glass transition in crude oils and their fractions at atmospheric and high pressures”, *Journal of Molecular Liquids*, v. 241 (sep), pp. 428–434. ISSN: 01677322. doi: 10.1016/j.molliq.2017.05.056. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167732217314071>>.
- LARSEN, B. L., RASMUSSEN, P., FREDENSLUND, A., 1987, “A modified UNIFAC group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 26, n. 11 (nov), pp. 2274–2286. ISSN: 0888-5885. doi: 10.1021/ie00071a018. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie00071a018>>.
- LI, H., GONG, J., 2010, “The effect of pressure on wax disappearance temperature and wax appearance temperature of water cut crude oil”. In: *Proceedings of the International Offshore and Polar Engineering Conference*, v. 1, pp. 92–96, jan. Disponível em: <<https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-77956285285&partnerID=40&md5=ca95f31ebc69b971bad6932f549dbf6e>>.
- LIRA-GALEANA, C., FIROOZABADI, A., PRAUSNITZ, J. M., 1996, “Thermodynamics of Wax Precipitation in Petroleum Mixtures”, *AICHE*

Journal, v. 42, n. 1, pp. 239–248. ISSN: 00011541. doi: 10.1002/aic.690420120.

MAITHUFI, M. N., JOUBERT, D. J., KLUMPERMAN, B., 2011, “Application of gemini surfactants as diesel fuel wax dispersants”, *Energy and Fuels*, v. 25, n. 1, pp. 162–171. ISSN: 08870624. doi: 10.1021/ef1006287.

MARANO, J. J., HOLDER, G. D., 1997, “General Equation for Correlating the Thermophysical Properties of n -Paraffins, n -Olefins, and Other Homologous Series. 2. Asymptotic Behavior Correlations for PVT Properties”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 36, n. 5 (may), pp. 1895–1907. ISSN: 0888-5885. doi: 10.1021/ie960512f. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie960512f>>.

MICHELSEN, M. L., MOLLERUP, J. M., 2007, *Thermodynamic Models: Fundamentals & Computational Aspects*. Tie-Line Publications. ISBN: 9788798996132. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=qjmeOgAACAAJ>>.

MICHELSEN, M. L., 1982, “The isothermal flash problem. Part I. Stability”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 9, n. 1, pp. 1–19. ISSN: 03783812. doi: 10.1016/0378-3812(82)85001-2.

MORGAN, D. L., KOBAYASHI, R., 1994, “Extension of Pitzer CSP models for vapor pressures and heats of vaporization to long-chain hydrocarbons”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 94, n. C, pp. 51–87. ISSN: 03783812. doi: 10.1016/0378-3812(94)87051-9.

PAULY, J., COUTINHO, J., DARIDON, J. L., 2007, “High pressure phase equilibria in methane + waxy systems. 1. Methane + heptadecane”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 255, n. 2, pp. 193–199. ISSN: 03783812. doi: 10.1016/j.fluid.2007.04.014.

PAULY, J., COUTINHO, J. A., DARIDON, J. L., 2012, “High pressure phase equilibria in methane+waxy systems. 3. Methane+a synthetic distribution of paraffin ranging from n-C13 to n-C22”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 313, pp. 32–37. ISSN: 03783812. doi: 10.1016/j.fluid.2011.09.008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2011.09.008>>.

PEDERSEN, K. S., 1995, “Prediction of Cloud Point Temperatures and Amount of Wax Precipitation”, *SPE Production & Facilities*, v. 10, n. 01

- (feb), pp. 46–49. ISSN: 1064-668X. doi: 10.2118/27629-PA. Disponível em: <<https://onepetro.org/PO/article/10/01/46/70160/Prediction-of-Cloud-Point-Temperatures-and-Amount>>.
- PEDERSEN, K. S., SKOVborg, P., RONNINGSEN, H. P., 1991, “Wax Precipitation from North Sea Crude Oils. 4. Thermodynamic Modeling”, *Energy and Fuels*, v. 5, n. 6, pp. 924–932. ISSN: 15205029. doi: 10.1021/ef00030a022.
- PRAUSNITZ, J. M., LICHTENTHALER, R. N., DE AZEVEDO, E. G., 1998, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. Pearson Education. ISBN: 9780132440509. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=VSwc1XUmYpcC>>.
- ROBUSTILLO, M. D., COTO, B., MARTOS, C., et al., 2012, “Assessment of Different Methods To Determine the Total Wax Content of Crude Oils”, *Energy & Fuels*, v. 26, n. 10 (oct), pp. 6352–6357. ISSN: 0887-0624. doi: 10.1021/ef301190s. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ef301190s>>.
- SHAHSENOV, I., BAGHISHOV, I., ALLAHVERDIYEV, P., et al., 2021, “Wax precipitation modelling using Perturbed Chain Statistical Associating Fluid Theory (PC-SAFT)”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 531, pp. 112911. ISSN: 03783812. doi: 10.1016/j.fluid.2020.112911. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2020.112911>>.
- SOUSA, A. L., MATOS, H. A., GUERREIRO, L. P., 2019, “Preventing and removing wax deposition inside vertical wells: a review”, *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, v. 9, n. 3, pp. 2091–2107. ISSN: 21900566. doi: 10.1007/s13202-019-0609-x. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s13202-019-0609-x>>.
- SUN, G., LI, C., YANG, F., et al., 2017, “Experimental Investigation on the Gelation Process and Gel Structure of Water-in-Waxy Crude Oil Emulsion”, *Energy & Fuels*, v. 31, n. 1 (jan), pp. 271–278. ISSN: 0887-0624. doi: 10.1021/acs.energyfuels.6b02253. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.energyfuels.6b02253>>.
- TIHIC, A., KONTOGEOORGIS, G. M., VON SOLMS, N., et al., 2006, “Applications of the simplified perturbed-chain SAFT equation of state using an extended parameter table”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 248, n. 1, pp. 29–43. ISSN: 03783812. doi: 10.1016/j.fluid.2006.07.006.

- WANG, M., CHEN, C. C., 2020, “Predicting wax appearance temperature and precipitation profile of normal alkane systems: An explicit co-crystal model”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 509, pp. 112466. ISSN: 03783812. doi: 10.1016/j.fluid.2020.112466. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2020.112466>>.
- WERTHEIM, M. S., 1984, “Fluids with highly directional attractive forces. I. Statistical thermodynamics”, *Journal of Statistical Physics*, v. 35, n. 1-2 (apr), pp. 19–34. ISSN: 0022-4715. doi: 10.1007/BF01017362. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/BF01017362>>.
- WESOŁOWSKI, M., 1981, “Thermal analysis of petroleum products”, *Thermochimica Acta*, v. 46, n. 1 (jun), pp. 21–45. ISSN: 00406031. doi: 10.1016/0040-6031(81)85074-5. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0040603181850745>>.