



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Flavio Kubitschek Monteiro Sales

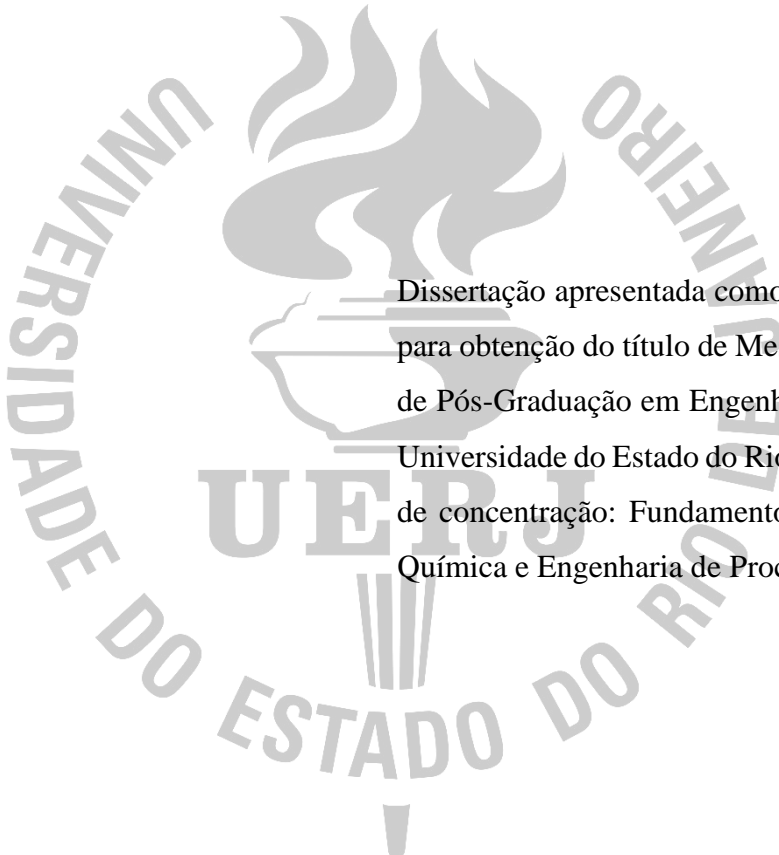
**Modelagem da deposição de asfaltenos em trocadores de calor de baterias
de pré-aquecimento em unidades de destilação em refinarias de petróleo**

Rio de Janeiro

2022

Flavio Kubitschek Monteiro Sales

Modelagem da deposição de asfaltenos em trocadores de calor de baterias de pré-aquecimento em unidades de destilação em refinarias de petróleo



Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Fundamentos da Engenharia Química e Engenharia de Processos

Orientadores: Prof. Dr. André Luiz Hemerly Costa e Prof. Dr. Eduardo Rocha de Almeida
Lima

Rio de Janeiro

2022

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/Q

S163 Sales, Flavio Kubitschek Monteiro

Modelagem da deposição de asfaltenos em trocadores de calor de baterias de pré-aquecimento em unidades de destilação em refinarias de petróleo. – 2022.

142 f.

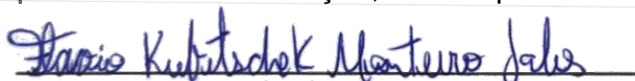
Orientador (a): André Luiz Hemerly Costa
Eduardo Rocha de Almeida Lima

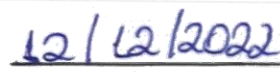
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
Instituto de Química.

1. Asfaltenos – Teses. 2. Petróleo – Teses. I. Costa, André Luiz Hemerly. II. Lima, Eduardo Rocha de Almeida. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.

CDU 622.323

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.


Assinatura


Data

Flavio Kubitschek Monteiro Sales

Modelagem da deposição de asfaltenos em trocadores de calor de baterias de pré-aquecimento em unidades de destilação em refinarias de petróleo

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Fundamentos da engenharia química e Engenharia de Processos.

Aprovada em 11 de novembro de 2022.

Banca examinadora:

Prof. Dr. André Luiz Hemerly Costa (Orientador)

Instituto de Química – UERJ

Prof. Dr. Eduardo Rocha de Almeida Lima (Orientador)

Instituto de Química – UERJ

Prof. Dr. Marco Antonio Gaya de Figueiredo

Instituto de Química – UERJ

Prof. Dr. Pedro Henrique Rodrigues Alijó

Instituto de Química – UERJ

Dr. Fábio dos Santos Liporace

Petrobrás - CENPES

Rio de Janeiro

2022

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha avó Edith Bezerra, que me viu crescer e casar, como sempre prometi a ela, mas que não pôde ver seu bisneto nem a conclusão deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Ao meu bom Deus, criador de todas as coisas, o qual nenhum conhecimento e descoberta seria possível. Àquele que, soberanamente, teceu toda uma grande tapeçaria de pessoas e auxílios, aqui listados abaixo, para que tudo chegasse aqui, glória, majestade, poder e autoridade lhe pertencem desde antes de todos os tempos, agora e para sempre! Amém.

À CAPES, pelo apoio financeiro, que possibilitou o avanço dessa dissertação até aqui e que sem ela não teria sido possível fazer essas descobertas.

Aos meus orientadores André Luiz Hemerly Costa e Eduardo Rocha de Almeida Lima pela orientação e auxílio que me deram em toda pesquisa e pelas conversas que tivemos com o propósito de desvendar os mistérios dessa pesquisa.

À minha esposa Thatiana Fernandes da Silva Sales por toda compreensão ao longo deste mestrado, que se decorreu em tempos de pandemia e isolamento social. Sem seu apoio emocional e amoroso, teria sido muito mais difícil do que já foi.

Aos meus pais, que investiram toda uma vida em mim para que hoje eu pudesse estar aqui, chegando aonde cheguei. Seus cuidados e investimentos mostram que investir em educação muda futuros.

Não há um centímetro quadrado deste mundo do qual Cristo não possa dizer: é meu.

Abraham Kuyper.

RESUMO

SALES, F. K. M. *Modelagem da deposição de asfaltenos em trocadores de calor de baterias de pré-aquecimento em unidades de destilação em refinarias de petróleo*. 2022. 142 f. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

Em refinarias, a destilação de petróleo é associada com baterias de pré-aquecimento, que transferem calor dos produtos da destilação para o óleo bruto, reduzindo o consumo de energia do forno. Ao longo do tempo, esses trocadores perdem capacidade de trocar calor devido à formação de uma camada de deposição, o que implica no aumento do consumo de combustível. A presença de asfaltenos é um fator importante que contribui para o problema de incrustação. Portanto, este estudo tem como foco a modelagem do fenômeno de deposição de asfaltenos em trocadores de calor. O modelo leva em consideração um balanço material, um balanço de energia e uma caracterização termodinâmica da estabilidade do asfalteno no trocador de calor, a fim de prever um perfil de temperatura, taxa de deposição e espessura da camada de depósito ao longo do tempo. A solubilidade do asfalteno, modelada como um equilíbrio líquido-líquido usando a teoria da solução regular, requer a densidade, o parâmetro de solubilidade e o volume molar das espécies envolvidas, além da temperatura e composição do sistema para determinar a concentração crítica de asfalteno no petróleo bruto. Este modelo termodinâmico foi então aplicado a outros sistemas de óleo para avaliar a capacidade da teoria da solução regular em caracterizar a estabilidade de óleos leves e pesados. Os resultados mostram um aumento gradual da espessura ao longo do tempo. A taxa de incrustação de óleo aumenta ao longo do comprimento do trocador, mas tende a diminuir com o tempo devido à diminuição da temperatura, causada pelo aumento da espessura da camada de incrustação. O modelo termodinâmico mostra uma variação não-linear da concentração crítica de asfaltenos em função da temperatura do óleo, pois, para os casos testados, o parâmetro de solubilidade do óleo aumenta com o aumento da temperatura e o parâmetro de solubilidade do asfalteno diminui com o aumento da temperatura. O ajuste das constantes de precipitação, agregação, deposição permitiu reproduzir quantitativamente bem os resultados experimentais de deposição de asfaltenos, exceto para casos de perfis assintóticos da resistência do depósito, que talvez possam ser bem descritos, por exemplo, por um modelo mais sofisticado, que considere um termo associado à taxa de remoção do depósito.

Palavras-chave: Asfaltenos. Parâmetro de solubilidade. Modelagem. Deposição. Trocador de calor.

ABSTRACT

SALES, F. K. M. *Deposition modeling of asphaltene particles in heat exchangers of preheat batteries in distillation units in oil refineries*. 2022. 142 f. Dissertação. (Mestrado em engenharia química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

In refineries, the petroleum distillation is associated with a crude preheat train, which transfers heat from the distillation cuts and pumparound to the crude oil, thus reducing the energy consumption in the furnace. Over time, the heat load of the heat exchangers of the crude preheat train decreases due to fouling, which implies an increase of the fuel consumption. The presence of asphaltenes is an important factor that contributes to the fouling problem. Therefore, this study focuses on the modelling of asphaltene deposition phenomenon in heat exchangers. The model takes into account a material balance in the heat exchanger, an energy balance and a thermodynamic characterization of the stability of asphaltene, in order to predict a temperature profile, a deposition rate and the thickness of the deposit layer. The asphaltene solubility, modelled as a liquid-liquid like equilibrium, using regular solution theory, requires the density, the solubility parameter and the molar volume of the species involved, besides temperature and composition of the system in order to determine the critical concentration of asphaltene in the crude oil as a function of temperature. This thermodynamic model was then applied to other oil systems to evaluate the capability of the regular solution theory in characterizing the stability of both heavy and light oils. The results show a gradual increase in thickness over time. The oil fouling rate increases along the length of the exchanger but tends to decrease with time due to the decrease in temperature, caused by the increase of the fouling layer thickness. The thermodynamic model shows a nonlinear variation of the critical asphaltene concentration as a function of oil density, as the solubility parameter of the oil increases with increasing density. Fitting of precipitation, aggregation, deposition constants allowed reproducing quantitatively well the experimental results of asphaltene deposition, except for cases of asymptotic profiles of the deposit resistance, which perhaps can be well described, for example, by a more sophisticated model, which considers a term associated with the deposit removal.

Keywords: Asphaltenes. Solubility parameter. Modeling. Fouling. Heat exchangers.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 –	Balanco de energia mundial em 2019.....	19
Figura 2 –	Porcentagem dos produtos do petróleo.....	20
Figura 3 –	Fluxograma do programa e do cálculo da razão de fugacidade.....	75
Figura 4 –	Comparação entre o modelo matemático de Kurup et al., (2011) e o modelo deste trabalho.....	77
Figura 5 –	Comparação entre os resultados do modelo utilizado neste trabalho e os dados experimentais de Jamialahmadi <i>et al.</i> , (2009).....	81
Figura 6 –	Fluxograma do programa com temperatura variando ao longo do tempo.....	83
Figura 7 –	Curva de resistência térmica do depósito (R_f) experimental e a gerada pelo modelo proposto em Srinivasan, (2008).....	85
Figura 8 –	Curva do coeficiente global de troca térmica (U) experimental (Srinivasan, 2008) e a gerada pelo modelo proposto.....	85
Figura 9 –	Variação da concentração de equilíbrio (C_{eq}) do asfalto em função da temperatura.....	86
Figura 10 –	Curva de R_f experimental (WATKINSON, 1968) e a obtida neste trabalho, para diferentes frações mássicas de asfalto no óleo.....	88
Figura 11 –	Curvas de U experimental (WATKINSON, 1968) e a obtida neste trabalho, para diferentes frações mássicas de asfalto no óleo.....	88
Figura 12 –	Variação da C_{eq} em diferentes frações mássicas de asfalto em Watkinson, (1968).....	89
Figura 13 –	Efeito do precipitante na C_{eq} no modelo termodinâmico de solução regular.....	91
Figura 14 –	C_{eq} de Kurup <i>et al.</i> , (2011) para diferentes quantidades de pentadecano adicionado.....	92
Figura 15 –	Curva de (a) concentração de equilíbrio e (b) parâmetro de solubilidade em função da temperatura.....	93
Figura 16 –	Variação do parâmetro de solubilidade com a temperatura em Srinivasan, (2008).....	95
Figura 17 –	Variação da energia de Gibbs em excesso, de acordo com o modelo de solução regular, com os dados de Srinivasan (2008).....	96

Figura 18 –	Variação da energia de mistura, de acordo com o modelo de solução regular, com os dados de Srinivasan (2008).....	96
Figura 19 –	Variação da energia de Gibbs de mistura, de acordo com o modelo de solução regular, com os dados de Srinivasan, (2008).....	97
Figura 20 –	Variação da energia de Gibbs de mistura para temperaturas altas em Srinivasan (2008).....	98
Figura 21 –	Projeção de uma curva de equilíbrio usando o óleo de Srinivasan (2008) caso o δ do asfalteno aumentasse com a temperatura, considerando óleo puro e uma mistura óleo/heptano com 20,43% v/v de heptano.....	99
Figura 22 –	Figura ilustrativa com o modelo de trocador de calor casco tubo usado neste experimento.....	100
Figura 23 –	Perfil de temperatura do trocador de calor ao longo do tempo.....	102
Figura 24 –	Perfil de deposição de asfalteno ao longo do tempo.....	103
Figura 25 –	Espessura da camada de depósito.....	104
Figura 26 –	Perfil da resistência térmica de incrustação ao longo do tempo.....	105
Figura 27 –	Variação da temperatura de saída do óleo ao longo do tempo.....	106
Figura 28 –	Temperaturas na saída de cada fluido ao longo do tempo, considerando apenas os primeiros segundos de simulação.....	106
Figura 29 –	Asfalteno desestabilizado no trocador de calor.....	108
Figura 30 –	Quantidade de asfaltenos precipitados em função do tempo para óleo cru contendo 50 % v/v de Heptano em Maqbool (2009).....	108
Figura 31 –	Distribuição de tamanho de partículas de asfalteno em função do tempo contendo 50 % v/v de heptano com óleo cru em Maqbool et al. (2011).....	109
Figura 32 –	Influência da velocidade na deposição no trocador de calor.....	110
Figura 33 –	Perfil de temperatura do trocador de calor ao longo do tempo, usando o óleo de Watkinson, (1968).....	111
Figura 34 –	Variação da deposição e da espessura da camada de depósito usando o óleo de Watkinson (1968).....	112
Figura 35 –	Variação da resistência térmica da camada de depósito usando o óleo de Watkinson (1968).....	112

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Modelos de deposição segundo o limitante da deposição.....	30
Tabela 2 –	Valores do parâmetro k para as frações SAR, asfalto e precipitante.....	56
Tabela 3 –	Resumo das propriedades físicas estimadas do petróleo bruto.....	70
Tabela 4 –	Propriedades físicas e teste SARA do óleo de referência, proposto por Kurup et al., (2011).....	76
Tabela 5 –	Condições de operação no teste 1 em Kurup et al. (2011).....	76
Tabela 6 –	Condições de operação no teste 2 em Kurup et al. (2011).....	77
Tabela 7 –	Valores de C_{eq} , razão de fugacidade, tempo de execução e teste de ajuste para diferentes números de pontos de discretização N_z	79
Tabela 8 –	Propriedades físicas, teste SARA e condições de operação em Jamialahmadi et al. (2009).....	80
Tabela 9 –	Valores de C_{eq} , razão de fugacidade, tempo de execução em Jamialahmadi et al. (2009).....	82
Tabela 10 –	Propriedades físicas e condições de operação em Srinivasan, (2008).....	84
Tabela 11 –	Valores das constantes, razão de fugacidade, tempo de execução para diferentes valores de N_z em Srinivasan, (2008).....	85
Tabela 12 –	Propriedades físicas e condições de operação em Watkinson, (1968).....	87
Tabela 13 –	Valores das constantes, razão de fugacidade, tempo de execução para diferentes frações mássicas de asfalto.....	89
Tabela 14 –	Razão de fugacidade de diferentes óleos.....	90
Tabela 15 –	Dimensões do trocador de calor casco-tubo.....	100
Tabela 16 –	Propriedades da corrente quente em 324,65 °C.....	101
Tabela 17 –	Resultados finais do trocador de calor casco tubo do tipo 1-2.....	107
Tabela 18 –	Resultados finais do trocador de calor casco tubo do tipo 1-2.....	113

LISTA DE SÍMBOLOS

%	Porcentagem
$^{\circ}API$	Grau API do óleo
A	Constante exponencial de Ahrenius
A_{vap}	Parâmetro de ajuste da curva de entalpia de vaporização
A_i	Área superficial externa
A_p	Área da seção transversal da partícula
b	Coefficiente de reentrada da partícula no fluido
C	Concentração adimensional de asfalto precipitado
C_0	Concentração inicial de asfalto solubilizado no óleo
C_A	Concentração de asfalto
C_{AG}	Concentração adimensional de asfalto agregado
C_D	Coefficiente de arraste
C_{EQ}	Concentração adimensional de equilíbrio termodinâmico
C_S	Concentração adimensional de asfalto solubilizado
C_{ag}	Concentração de asfaltos que agregaram
C_b	Concentração no seio do fluido
C_{eq}	Concentração de equilíbrio termodinâmico entre o asfalto e o óleo
C_{int}	Concentração de asfalto dentro da camada sub-viscosa
C_k	Concentração da classe de agregado
C_p	Concentração de asfalto precipitado
c	Densidade de energia coesiva
c_V	Capacidade calorífica na temperatura do sistema
$c_{p_{\text{óleo}}}$	Capacidade calorífica a pressão constante do óleo
$c_{p_{aq}}$	Capacidade calorífica a pressão constante do fluido aquecedor
C_S	Concentração de asfalto solubilizado
C_{sup}	Concentração na superfície de escoamento
D	Diâmetro do tubo de escoamento
Da_{ag}	Número adimensional de Damkoeler de agregação
Da_d	Número adimensional de Damkoeler de deposição

Da_p	Número adimensional de Damnkoeleer de precipitação
DM	Momento dipolo da molécula
D_a	Coefficiente de dispersão axial
D_e	Diâmetro externo do tubo
D_{eq}	Diâmetro equivalente
D_i	Diâmetro interno do tubo
D_m	Difusividade da partícula de asfalto
D_s	Diâmetro do casco
d_p	Diâmetro da partícula
E	Energia de ativação
E_D	Energia coesiva de dispersão da molécula
e	Espessura da camada limite
F_A	Força de adesão entre a partícula e a superfície
F_D	Força hidrodinâmica que age sobre a partícula no escoamento
F_{obj}	Função objetivo
F_{RI}	Índice de refração
f	Fator de atrito
f_{asph}^0	Fugacidade do asfalto solubilizado
f_{asph}^S	Fugacidade do asfalto como sólido amorfo
G^E	Energia de Gibbs em excesso
g	Aceleração da gravidade
H	Constante de Hamaker
H_i	Constante adimensional
h_0	Distância intermolecular entre a partícula de asfalto e a superfície
$h_{\acute{o}leo}$	Coefficiente de troca térmica do óleo
h_{aq}	Coefficiente de troca térmica do fluido aquecedor
$K_{i,j}$	Fator de colisão entre os agregados de asfalto
k	Classes de agregados
k_1	Constante de aproximação quando o diâmetro é constante
k_a	Coefficiente de adesão da partícula a superfície
k_{ag}	Constante de agregação
k_d	Constante de deposição

k_{dep}	Condutividade térmica da camada de depósito
k_m	Constante de transferência de massa
k_p	Constante de precipitação
k_t	Constante de transporte
k_t^+	Constante de transporte adimensionada
k_{tb}	Condutividade térmica do material do tubo
L	Comprimento axial do tubo de escoamento
$l_{i,j}$	Parâmetro empírico de ajuste experimental
M	Massa molar
M_A	Massa molar do asfalto
M_{avg}	Massa molar média do óleo
M_{mix}	Massa molar da mistura do óleo e do precipitante
m_D	Massa adimensional de asfalto por unidade de área
m_d	Massa de asfalto depositada por unidade de área
m_{mix}	Massa da mistura do óleo e do precipitante
N	Número de chincanas no trocador de calor
N_z	Quantidade de pontos de discretização
n	Ordem de reação
n_A	Quantidade de mols da espécie A
n_i	Quantidade de mols do componente i
n_{pc}	Quantidade de passes no caso
n_{pt}	Quantidade de passes nos tubos
n_t	Quantidade total de tubos do trocador de calor
P	Pressão do sistema
P_0	Pressão de referência
Pe	Número adimensional de Peclet
Pr	Número de Prandtl
Pt	Quantidade de passes no trocador de calor
ppm	Parte por milhão
R	Constante universal dos gases
R_t	Raio do tubo de escoamento
R^2	Coefficiente de determinação
Re	Número de Reynolds

R_f	Resistência térmica da camada de depósito
R_f^*	Platô da resistência térmica
r_i	Parâmetro de volume molar do modelo de Flory-Huggins-Kikic
S	Probabilidade de adesão da partícula à uma superfície
Sc	Número de Schmidt
T	Temperatura do fluido
T_0	Temperatura de referência
$T_{\acute{o}leo}$	Temperatura no <i>bulk</i> do óleo
T_{aq}	Temperatura no <i>bulk</i> do fluido aquecedor
T_b	Temperatura no <i>bulk</i> do fluido
T_{film}	Temperatura do filme do fluido
t	Tempo
T_r	Temperatura reduzida
T_s	Temperatura da superfície de escoamento
t_p^+	Tempo adimensional de relaxamento da partícula
U	Coefficiente global de troca térmica
U_{limpo}	Coefficiente global de troca térmica quando o tubo de escoamento está livre de incrustação
V_{mix}	Volume da mistura do óleo e do precipitante
v	Velocidade do escoamento
v_m	Volume molar
v_{m0}	Volume molar na pressão de referência
v_{ns}	Velocidade do fluido no bocal do casco
v_{nt}	Velocidade do fluido no bocal dos tubos
v_p^2	Velocidade da partícula no fluido
v_s	Velocidade do fluido que escoo pelo casco
v_t	Velocidade do fluido que escoo pelo casco nos tubos
v_z	Velocidade de escoamento da direção axial
W	Vazão mássica
w_A	Fração do corte de solubilidade do asfalteno
x_i	Fração molar do componente i
Z	Eixo axial adimensional

z Eixo axial

Letras gregas

α	Parâmetro empírico da equação de Ebert e Panchal
α'	Parâmetro empírico da equação de Polley
α''	Parâmetro empírico da equação de Yeap
$\alpha_{1,2}$	Parâmetros empíricos do modelo da equação
$\alpha_{\text{óleo}}$	Difusividade térmica do óleo
α_{AB}	Parâmetro de ajuste de Flory-Huggins
α_p	Coefficiente de expansão térmica
α_{aq}	Difusividade térmica do fluido aquecedor
β	Parâmetro empírico da equação de Ebert e Panchal
β'	Parâmetro empírico da equação de Polley
β''	Parâmetro empírico da equação de Yeap
$\beta_{1,2}$	Parâmetros empíricos do modelo da equação
γ	Parâmetro empírico da equação de Ebert e Panchal
γ'	Parâmetro empírico da equação de Polley
γ''	Parâmetro empírico da equação de Yeap
γ_i	Coefficiente de atividade da espécie i
ΔE_i	Energia de vaporização do componente i
ΔG_{mix}	Variação da energia de Gibbs de uma mistura binária
ΔH_{mix}	Variação de entalpia de uma mistura binária
ΔP_h	Perda de carga nos cabeçotes
ΔP_f	perda de carga no feixe
ΔP_{ns}	Perca de carga no bocal do casco
ΔP_{nt}	Perda de carga no bocal dos tubos
ΔP_s	Perda de carga no casco
ΔP_t	Perda de carga total
ΔP_{tb}	Perda de carga nos tubos
ΔS_{mix}	Variação de entropia de uma mistura binária
δ''	Parâmetro empírico da equação de Yeap
δ_0	Parâmetro de solubilidade na temperatura de referência
δ_{20}	Parâmetro de solubilidade do hidrocarboneto na temperatura de 20 °C

δ_h	Parâmetro de solubilidade das forças ligações de hidrogênio
δ_d	Parâmetro de solubilidade das forças de dispersão
δ_{dep}	Espessura da camada de depósito
δ_i	Parâmetro de solubilidade do componente i
δ_p	Parâmetro de solubilidade das forças polares
θ	Tempo adimensional
κ_T	Coefficiente de compressibilidade isotérmica
μ	Viscosidade do fluido
μ_{mix}	Viscosidade da mistura do óleo e do precipitante
π	Número pi
ρ	Massa específica
ρ_{20}	Massa específica na temperatura de 20 °C
ρ_A	Massa específica do asfalto
ρ_{aq}	Massa específica do fluido aquecedor
ρ_{dep}	Massa específica da camada de depósito
ρ_{max}	Massa específica mais baixa do corte de solubilidade do asfalto
ρ_{min}	Massa específica mais baixa do corte de solubilidade do asfalto
ρ_{mix}	Massa específica da mistura do óleo e do precipitante
ρ_p	Massa específica da partícula
τ	Tensão de cisalhamento
τ_A	Parâmetro de ajuste dos dados experimentais na expressão de Powers
$\bar{\tau}_s$	Tensão de cisalhamento média na superfície
φ_i	Fração volumétrica do componente i
ϕ_d	Fluxo de deposição da partícula
χ_{AB}	Parâmetro energético de Flory-Huggins
ψ	Fração adimensional volumétrica
ω	Razão entre a velocidade axial do fluido aquecedor e do óleo

SUMÁRIO

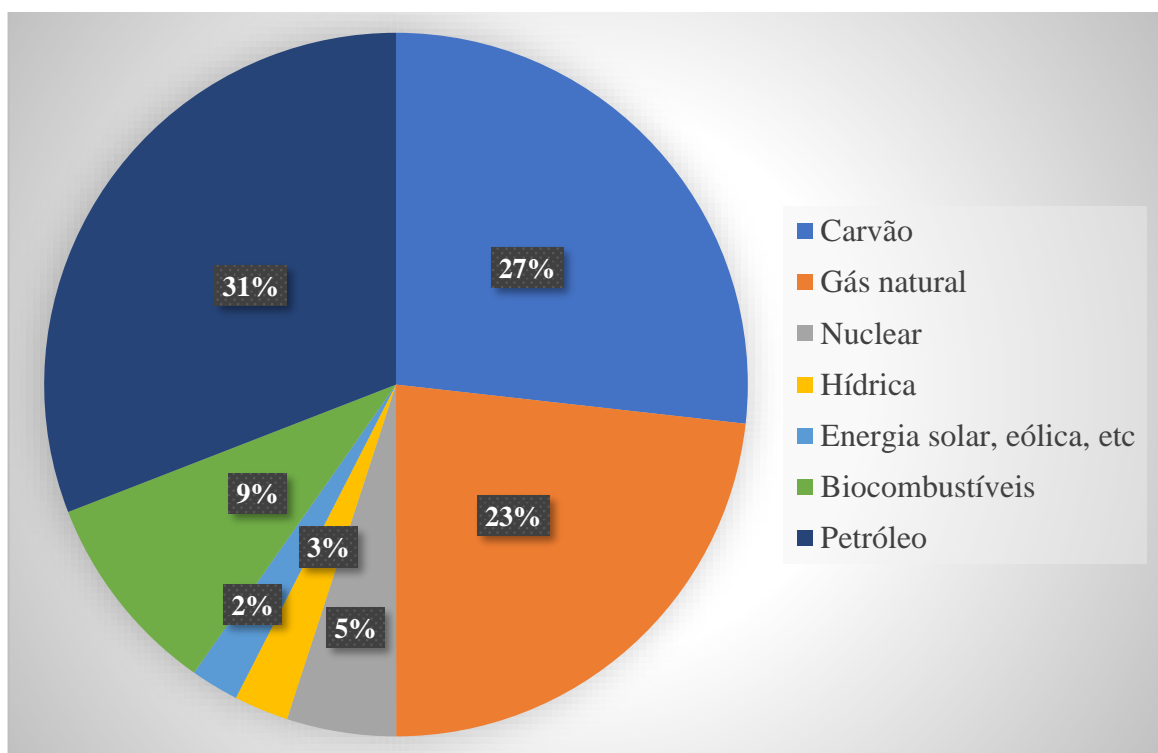
	INTRODUÇÃO	19
	Objetivos do presente estudo	21
1	REVISÃO DA LITERATURA	23
1.1	Deposição em equipamentos térmicos	23
1.2	Deposição em baterias de pré-aquecimento	24
1.3	Mecanismos de deposição	25
1.3.1	<u>Modelos de deposição</u>	26
1.3.1.1	Modelos teóricos.....	27
1.3.1.2	Modelos semi-empíricos.....	33
1.3.1.3	Modelos empíricos.....	34
1.4	Asfalteno	35
1.4.1	<u>Definição</u>	35
1.4.2	<u>Propriedades</u>	36
1.4.3	<u>Agregação</u>	38
1.4.4	<u>Formação da deposição de asfalteno</u>	39
1.4.4.1	Modelos de deposição baseados no comportamento dos asfaltenos.....	39
1.4.4.2	Modelos de solubilidade.....	43
1.4.4.2.1	Modelos termodinâmicos.....	43
1.4.4.2.1.1	Modelo de solução regular.....	44
1.4.4.2.1.2	Modelo de Flory-Huggins.....	45
1.4.4.2.1.2.1	Flory-Huggins-Kikic.....	46
1.4.4.2.1.3	Modelos baseados em equações de estado.....	47
1.4.4.2.2	Modelos coloidais.....	48
1.5	Parâmetro de solubilidade	48
1.5.1	<u>Parâmetro de solubilidade de Hildebrand</u>	48
1.5.2	<u>Parâmetro de solubilidade de Hansen</u>	50
1.5.3	<u>Parâmetro de solubilidade do asfalteno</u>	52
1.5.4	<u>Modelos empíricos</u>	53
1.6	Análise da literatura e considerações finais	57
2	MODELAGEM E SIMULAÇÃO	59

2.1	Balanco de massa.....	60
2.2	Balanco de energia.....	62
2.2.1	<u>Múltiplos passes.....</u>	65
2.3	Modelo termodinâmico.....	68
2.4	Caracterização das correntes.....	70
2.5	Simulação.....	71
2.6	Estimação de parâmetros.....	73
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	76
3.1	Comparação da deposição com dados experimentais.....	79
3.2	Análise da caracterização do modelo termodinâmico.....	90
3.3	Análise da deposição em trocadores de calor.....	99
	CONCLUSÃO.....	114
	REFERÊNCIAS.....	116
	APÊNDICE A – DESENVOLVIMENTO DO BALANÇO DE MASSA....	123
	APÊNDICE B – DESENVOLVIMENTO DO BALANÇO DE ENERGIA	125
	APÊNDICE C – ADIMENSIONAMENTO DAS EQUAÇÕES.....	136
	APÊNDICE D – DISCRETIZAÇÃO DAS EQUAÇÕES.....	138

INTRODUÇÃO

Combustíveis fósseis (carvão, gás natural e petróleo) são a principal matriz energética do mundo. A maior parte da energia que produzimos provém da queima desses componentes. Dados do IEA (2022) mostram que em 2019 mais de 75% da energia consumida pela humanidade proveio de combustíveis fósseis. Porém esse tipo de energia acarreta problemas ambientais importantes, o que tem levado a uma pressão constante pela substituição por outras fontes mais sustentáveis e menos poluentes. A União Europeia já possui planos de mudança da matriz energética do continente, objetivando aumentar a participação em energias renováveis, porém esse processo vem enfrentando diversas dificuldades (CHAVES, 2021).

Figura 1 - Balanço de energia mundial em 2019



Fonte: IEA, 2022.

A produção de energia a partir da extração do petróleo é um processo que já é bem desenvolvido e que representa quase um terço do consumo mundial de energia. Os produtos derivados do petróleo são tão presentes na vida cotidiana que é difícil imaginar o avanço tecnológico dos dois últimos séculos sem a sua existência. O petróleo é extraído do solo e do mar, encaminhado para refinarias, onde se dá o processamento desse óleo. Nessas refinarias, o

óleo é fracionado e transformado em gasolina automotiva, combustível de aviação, óleo diesel, óleos lubrificantes, óleos combustíveis, GLP (gás liquefeito de petróleo), produtos asfálticos, querosene de aviação, lubrificantes industriais, entre outros (BRASIL et al., 2012), como mostra a Figura 2. Esses produtos são a base de uma grande quantidade de cadeias de produção que movem a sociedade.

Figura 2 - Porcentagem dos produtos de refino do petróleo da Petrobras®.



Fonte: PETROBRÁS, [ca. 2014].

No processo de refino, o petróleo é alimentado em uma torre de fracionamento, a partir da qual os produtos extraídos do óleo cru, que serão matéria-prima dos mais variados derivados do petróleo, são obtidos. Porém antes de entrar na torre de destilação, esse óleo é pré-aquecido em uma bateria de trocadores de calor. Esses trocadores de calor são, em geral, do tipo casco tubo, nos quais o óleo é aquecido pelo contato indireto com outros fluidos oriundos do processo de refino do petróleo, que estão em temperaturas mais altas. Essas trocas buscam elevar gradativamente a temperatura do óleo, da temperatura ambiente até em torno de 380 °C (PANCHAL; HUANGFU, 2000). O número de trocadores presentes na bateria depende do projeto de cada refinaria. Ao longo do tempo, incrustações se acumulam nos trocadores – em consequência da precipitação de componentes do óleo, deposição de produtos de corrosão, entre outros – que acabam se aderindo às superfícies internas dos equipamentos, gerando perda de

eficiência de troca térmica. Um componente importante desse processo se dá pela precipitação de componentes pesados, classificados como asfaltenos, presentes no petróleo.

Componente da fração asfáltica, o asfaleno é a porção mais pesada e mais polar do petróleo. É formado por compostos de massas molares elevadas, de natureza predominantemente aromática, sendo insolúvel em alcanos leves e solúvel em aromáticos. A presença de asfaleno no petróleo é reconhecidamente uma fonte de problemas que atinge tanto a produção, quanto as operações de transporte e processamento. Uma vez precipitados, esses asfaltenos tendem a produzir agregados e depósitos, trazendo prejuízos à produção (MOREIRA; GONZÁLEZ; LUCAS, 1998).

A redução da taxa de transferência de calor nos trocadores de calor na bateria de pré-aquecimento é um problema importante no refino de petróleo, trazendo uma penalização nos custos do processamento de petróleo, associados ao aumento do consumo de combustível no forno, além do aumento da perda de carga, que pode levar à necessidade de desvios, o que impacta na temperatura final da saída da bateria de trocadores e da temperatura do forno. Adicionalmente, em termos ambientais, o aumento do consumo de combustível resultante da deposição também implica no aumento das emissões de CO₂ para atmosfera.

Objetivos do presente estudo

O objetivo principal desta pesquisa é desenvolver um modelo fenomenológico que descreva a deposição do asfaleno em trocadores de calor ao longo do tempo. Ao contrário dos modelos existentes na literatura, baseados em relações semiempíricas sem embasamento fenomenológico mais profundo, este trabalho aplicou uma modelagem físico-química dos asfaltenos. Além disso, os objetivos secundários são:

- Analisar um modelo termodinâmico que descreva as interações entre o óleo cru e o asfaleno;
- Comparar o perfil de deposição previsto do modelo com dados experimentais da literatura;
- Predizer como a deposição se comporta em um trocador de calor após longos períodos de uso.

Esta dissertação foi dividida de forma a mostrar o avanço histórico das pesquisas e explorar os fatores determinantes no processo de incrustação. A seguir, analisa-se o processo de deposição e levanta-se um modelo que preveja a quantidade de matéria depositada em um trocador de calor. Com o modelo desenvolvido, avalia-se como a influência desses fatores afeta no fenômeno de incrustação.

Assim, este trabalho está dividido em com 4 capítulos. O primeiro aborda uma revisão da literatura, além de um desenvolvimento histórico da pesquisa na área. O segundo capítulo apresenta o desenvolvimento do modelo e uma explicação acerca de como a simulação foi realizada. O terceiro capítulo apresenta os resultados da modelagem, além de comentários sobre os resultados. Finalmente, o quarto capítulo consta das conclusões desse trabalho, além de recomendações para trabalhos futuros. No final desta dissertação encontram-se as referências consultadas, bem como os apêndices, com o desenvolvimento do modelo e detalhes do seu desenvolvimento e resolução.

1. REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo são abordados temas da literatura que de alguma forma foram relevantes para a construção deste trabalho.

1.1. Deposição em equipamentos térmicos

Deposição é o acúmulo de matéria em uma superfície. Ela é um problema já bem documentado na literatura pelo seu potencial danoso que traz para a indústria petrolífera (LEONTARITIS; KAWANAKA; MANSOORI, 1988). Epstein (1983) esclarece que a deposição em trocadores de calor pode ser dividida em cinco categorias:

- Deposição por cristalização
- Deposição de partículas
- Deposição por reação química
- Deposição corrosiva
- Deposição biológica

Muitos dos processos de deposição existentes podem envolver simultaneamente mais de uma das causas apontadas acima. Para todas as categorias acima mencionadas, a maior parte dos processos ocorre dentro de uma sequência de 5 eventos:

- Iniciação;
- Transporte até a superfície;
- Adesão;
- Remoção;
- Envelhecimento.

1.2. Deposição em baterias de pré-aquecimento

No processamento de petróleo, antes de entrar na torre de destilação, o óleo cru é pré-aquecido em uma bateria de trocadores de calor. Nesses trocadores de calor, usualmente do tipo casco-tubo, o óleo é aquecido por meio das correntes quentes oriundas da própria torre de destilação, que estão em temperaturas mais altas. Essas trocas buscam elevar gradativamente a temperatura do óleo até aproximadamente 380 °C (PANCHAL; HUANGFU, 2000). O número de trocadores depende do projeto de cada refinaria. Panchal e Huangfu (2000) estimam que o número de trocadores de calor varie de 16 até 60 em refinarias norte-americanas, com uma capacidade de 100 mil barris por dia.

A deposição em baterias de pré-aquecimento se forma em um processo lento, devido às características do material que compõem a superfície, as características da corrente que escoar através da superfície aquecida, envolvendo a sua composição, assim como as características fluidodinâmicas do escoamento – a velocidade e a temperatura da superfície. Esse fenômeno faz com que haja perda de efetividade na troca de calor entre os fluidos, diminuindo a temperatura na saída da bateria de pré-aquecimento. Segundo Panchal e Huangfu (2000), a perda de 1 °C na temperatura do óleo cru equivale a 586 GWh/ano para refinarias norte-americanas e custa 4 milhões de dólares por ano. Watkinson (2005) estima que em uma refinaria com produção de 300 mil barris de petróleo por dia, se uma parte por milhão em massa do óleo cru se depositar, em um ano, 15 toneladas de matéria terão se depositado. Para evitar interrupções na produção, muitas vezes, trocadores de calor são alinhados em paralelo para que, enquanto um trocador está em manutenção, outro trocador ocupe seu lugar durante a execução da limpeza e desobstrução do equipamento (PANCHAL; HUANGFU, 2000).

A importância deste problema faz com que entender os processos que estão por trás dessa deposição seja fundamental para, entre outros fatores, uma produção ambiental e energeticamente eficiente, já que a destilação é o maior consumidor de energia térmica em uma refinaria (PANCHAL; HUANGFU, 2000; WATKINSON, 2005).

1.3. Mecanismos de deposição

Quando o óleo chega à bateria de pré-aquecimento, sua química se altera conforme avança nos trocadores de calor (BENNETT et al., 2006). Murphy e Campbell (1992 apud WATKINSON; WILSON, 1997) categorizam que a deposição ocorre devido a até 7 fatores, dos quais quatro – sais inorgânicos, sedimentos, sólidos filtráveis e produtos corrosivos – são ocasionados por impurezas e três – polimerização, precipitação do asfalteno e formação de coque - ocasionados por reações químicas. Muitas vezes, mais de um fenômeno está envolvido e ocorrendo ao mesmo tempo, ocasionando a deposição.

A investigação da deposição por reação química fundamentou boa parte dos estudos de deposição em baterias de pré-aquecimento. Segundo Watkinson e Wilson (1997), que fizeram uma extensa revisão sobre o tema, a deposição por reação química ocorre segundo a sequência:

reagente → precursor → depositante

A reação de transformação reagente → precursor é uma reação para a qual raramente existe um consenso de mecanismo comum a todas as espécies. A auto oxidação do reagente é identificada como a principal causa de incrustação. Watkinson e Wilson (1997) apresentam um mecanismo genérico de auto oxidação, baseado em diversas fontes, mostrando uma série de reações para a transformação reagente → precursor. Nela, há a formação de diversos produtos dessa reação e a análise da camada depositada revela complexas misturas dos possíveis produtos dessa transformação, além de misturas de poli peróxidos. O elemento que dominaria a deposição dependeria da concentração de precursor no seio do fluido. Quando a concentração do precursor no seio do fluido é pequena, a deposição é controlada pelo transporte dos reagentes até a superfície, reação de transformação na superfície e adesão. Dessa forma, a alta temperatura da superfície aceleraria o processo, como mostram os estudos de Jamialahmadi et al. (2009), Srinivasan (1989) e Watkinson (1966), nos quais o aumento da temperatura de superfície aumentou a taxa de deposição. Além disso, a velocidade atuaria diminuindo a deposição, já que o aumento de velocidade aumenta a força de sustentação que atua sob o precursor, fazendo com que ela seja maior que as forças de atração e conseqüentemente impedindo a adesão na superfície (EPSTEIN, 1997; ESKIN et al., 2011). Quando a concentração do precursor no seio do fluido é grande, a deposição é controlada pela concentração do precursor, transferência de massa e adesão. Dessa forma, o que dita a deposição é a reação de transformação

reagente/precursor e assim, enquanto essa transformação for alimentada, a deposição crescerá. Quando o oxigênio do óleo cessar, a transformação cessará e então as taxas de deposição cairão.

Asomaning, (1990) testou a participação e influência das olefinas na incrustação. Seus experimentos mostraram que em temperaturas de superfície abaixo de 180 °C não houve qualquer incrustação após 50 horas de experimentos. Acima disso (198 °C), a resistência de depósito alcançou valores de 0,9 m²K/kW em um período de 40 horas. Os baixos valores de resistência térmica em sistemas desoxigenados indicavam que a produção de precursores é primariamente resultado da oxidação e que a predominância dessa é indicação de que há pouca contribuição da polimerização térmica.

Sundaram (1998) avaliou a influência do oxigênio na deposição fazendo uma medição em “tempo real” da quantidade de oxigênio dissolvido. Seus resultados mostraram uma curva de resistência térmica com comportamento linear, na qual a resistência térmica inicial mostrou uma dependência crescente com a quantidade de oxigênio dissolvido, para quantidades de oxigênio abaixo de 9 ppm, enquanto se mostrou independente para valores maiores que 9 ppm. Abordagens teóricas de autooxidação pouco serviram de guias na elaboração de uma equação em vista da complexa mistura que é o óleo cru, levando os autores a propor uma equação empírica, a partir de um ajuste de dados experimentais. Também foi reportado que a temperatura da superfície tem um papel mais relevante nas taxas de deposição, demonstrado no alto valor da energia de ativação de 44 kJ/mol. Além disso, o aumento da velocidade do fluido diminuiu a taxa de deposição, o que contribuiu para influência da transferência de massa no processo de deposição, mesmo em sistemas aerados.

1.3.1. Modelos de deposição

Os modelos existentes que buscam explicar a deposição de compostos orgânicos em superfícies metálicas se dividem em três grandes blocos. Certos estudos se propõem a trazer uma descrição da deposição a partir de experimentos que observam quais fatores a influenciam e com isso, propor modelos semi-empíricos (*Threshold models*) que descrevam o fenômeno (EBERT; PANCHAL, 1995; POLLEY et al., 2002). Outros buscam entender, a partir desses fatores, qual a melhor explicação físico-química para o que está ocorrendo, chamados de modelos teóricos (ASOMANING, 1990). Além desses, existem os modelos totalmente empíricos, formados por redes neuronais, que após serem alimentadas com séries temporais das

variáveis de entrada, usam desse aprendizado para prever a intensidade da deposição (RAMASAMY et al., 2007). Modelagens semi-empíricas e empíricas, apesar de não trazerem uma completa explicação do fenômeno, são excelentes para projetistas pela sua simplicidade e por mostrar em quais condições haverá ou não precipitação (WATKINSON; WILSON, 1997).

1.3.1.1. Modelos teóricos

Watkinson (1968) fez experimentos que conduziram, em um ciclo fechado, a passagem de óleo por um trecho aquecido, no intuito de observar e estudar quais fatores afetam a deposição, simulando a passagem do óleo por trocadores de calor. Seus experimentos tentaram avaliar a influência da vazão mássica e do fluxo de calor e mostraram que em fluxos de calor baixos, a resistência térmica da camada de depósito adquiriu comportamentos assintóticos, enquanto que para um fluxo alto de calor, esse comportamento não foi atingido, tendo um comportamento linear ao longo do tempo. Já o aumento da vazão mássica diminuiu a resistência térmica inicial e alterou o comportamento assintótico da curva. Segundo o autor, a equação de Kern-Seaton tem um bom ajuste com os resultados experimentais

$$R_f = R_f^*(1 - e^{-bt}) \quad (1.3.1)$$

sendo R_f é a resistência térmica do óleo, R_f^* é o platô da curva de resistência térmica e b é o coeficiente de reentrada da partícula no fluido. O valor de R_f^* se mostrou inversamente proporcional à vazão mássica e diretamente proporcional a b , de acordo com a teoria de Kern e Seaton, o que levou ao desenvolvimento da seguinte equação:

$$\left. \frac{dR_f}{dt} \right|_{t=0} = \frac{0,1347 \times 10^{16}}{W^{1,07}} e^{-\frac{26,03}{T_s}} \quad (1.3.2)$$

sendo W é a vazão mássica e T_s a temperatura da superfície aquecida. Watkinson (1968) também propôs algumas equações baseadas nas ideias de Parkins (1961), Nijsing (1964) e Kern e Seaton (1959). Seu argumento é que nas equações de Kern e Seaton, em que o termo de remoção é modelado como dependente da espessura da camada de depósito, tal termo só se torna relevante

após haver uma considerável quantidade de camada depositada na superfície, de forma que se espera que, se a velocidade for aumentada, a deposição seja diminuída. As equações foram apresentadas a seguir na divisão proposta por Watkinson (1968), categorizando diferentes tipos de modelos de deposição baseados no seu mecanismo de controle.

A abordagem usada é a da probabilidade de adesão, segundo a qual a partícula irá aderir ou não à superfície a partir de um balanço de forças exercidas sobre a mesma. Se as forças de adesão forem maiores que as forças hidrodinâmicas, então a partícula irá aderir, segundo a equação:

$$S = k_a \frac{F_A}{F_D} \quad (1.3.3)$$

sendo S a probabilidade de adesão, $F_{adesão}$ a força de adesão, $F_{arraste}$ as forças hidrodinâmicas e k_a uma constante de adesão da partícula à superfície. A força de adesão é modelada sob a forma da equação de Arrhenius, considerando que ela adere de forma correlata a uma ligação química.

$$F_A = A \exp \left(- \frac{E}{RT_s} \right) \quad (1.3.4)$$

sendo T_s a temperatura da superfície, R a constante universal dos gases, E a energia de ativação e A uma constante pré-exponencial. As forças de arraste são dadas pela expressão:

$$F_D = \frac{A_p \rho_p v_p^2 C_D}{2} \quad (1.3.5)$$

em que A_p é a área de seção transversal da partícula, normal ao fluxo, ρ é a densidade da partícula, v é a velocidade da partícula e C_D é o coeficiente de arraste. Watkinson (1968) desenvolveu três expressões a partir do elemento controlador da deposição. Se a reação é controlada pela transferência de massa do seio do fluido até a superfície, então o termo de probabilidade de adesão é muito alto e independente de v e a concentração na superfície é próxima de zero, sendo o fluxo de matéria definido como

$$\frac{\partial m_d}{\partial t} = k_m(C_b - C_{sup}) \quad (1.3.6)$$

$$\frac{\partial m_d}{\partial t} = k_m C_b \quad (1.3.7)$$

onde k_m (m/s) é o coeficiente de transferência de massa, C_b é a concentração no seio do fluido e C_{sup} é a concentração na superfície. Usando a constante de Metzner e Friend (1958):

$$k_m = \frac{v \sqrt{\frac{f}{2}}}{11,8 Sc^{\frac{2}{3}}} \quad (1.3.8)$$

sendo v a velocidade do escoamento, f o fator de atrito de Fanning e Sc o número adimensional de Schmidt. A expressão da variação da espessura do depósito é dada por:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{a_1 Sc_b v \sqrt{\frac{f}{2}}}{11,8 Sc^{\frac{2}{3}}} - a_2 \tau x \quad (1.3.9)$$

sendo $a_2 \tau x$ o termo de remoção, em que a_1 e a_2 são constantes. Se a deposição é controlada pela adesão das partículas à superfície, então a quantidade de partículas próximas à superfície pode ser considerada como semelhante a quantidade de partículas no seio do fluido e S é muito pequeno. A expressão é reescrita como:

$$\frac{dx}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT_s}\right) - a_2 \tau x \quad (1.3.10)$$

Em todas essas expressões, a velocidade é dada como constante e não é influenciada pela alteração da área de escoamento ocasionada pela formação da camada de depósito. Além dessas ocasiões, também são apresentadas equações em que tanto a transferência como a adesão controlam o processo. A seguir, apresenta-se um resumo desses modelos.

Tabela 1 – Modelos de deposição segundo o limitante da deposição

Modelo	Equação diferencial	Resistência assintótica	Parâmetro b	Taxa de deposição inicial
Transferência de massa controlando	$\frac{dx}{dt} = \frac{a_1 S C_b v \sqrt{\frac{f}{2}}}{11,8 S c^{\frac{2}{3}}} - a_2 \tau x$	$R_f^* = \frac{a_1 S c_b v f^{0,5}}{11,8 a_2 S c^{2/3} k_d \tau}$	$b = a_2 \tau$	$R_f^* b = \frac{a_1 S C_b v \sqrt{\frac{f}{2}}}{11,8 S c^{\frac{2}{3}} k_d}$
Adesão controlando	$\frac{dx}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT_s}\right) - a_2 \tau x$	$R_f^* = \frac{A \exp\left(-\frac{E}{RT_s}\right)}{a_2 \tau k_d}$	$b = a_2 \tau$	$R_f^* b = \frac{A}{k_d} \exp\left(-\frac{E}{RT_s}\right)$
Ambos controlando	$\frac{dx}{dt} = \frac{a_{10}(c_b - c_s) e^{-\frac{E}{RT_s}}}{S c^{\frac{2}{3}} d_p^{1-n} (v^2 f)^{\frac{3}{2}-n}} - a_2 \tau x$	$R_f^* = \frac{a_{10}(c_b - c_s) e^{-\frac{E}{RT_s}}}{k_d a_2 S c^{2/3} v \sqrt{f} \tau}$	$b = a_2 \tau$	$R_f^* b = \frac{a_{10}(c_b - c_s) e^{-\frac{E}{RT_s}}}{S c^{\frac{2}{3}} k_d v \sqrt{f}}$

Fonte: WATKINSON, 1968.

Experimentos semelhantes foram desenvolvidos por Asomaning (1990), Wilson (1994), Asomaning (1997) e Sundaram (1998), buscando avaliar outros fatores que sejam relevantes à deposição em trocadores de calor. Para Epstein (1997), o aumento do número de Reynolds aumenta a força de sustentação que atua sob o precursor, fazendo com que ela seja maior que as forças de atração e conseqüentemente impedindo a adesão da mesma à superfície.

Wilson (1994) e Asomaning (1997) também mostraram que a temperatura da superfície afeta a deposição, com uma forte dependência desta com a taxa de resistência térmica. Ambos os autores obtiveram uma correlação exponencial entre a taxa de resistência térmica e a temperatura da superfície.

Os experimentos de Srinivasan (2008) mostraram que o aumento da temperatura do *bulk* e da parede eram diretamente proporcionais ao aumento da resistência térmica. Baseado nisso, o autor modificou o entendimento da temperatura de filme. Ao invés de 50% para a temperatura do seio do fluido e 50% para a temperatura da superfície, o autor usa 30% de peso para a temperatura do seio do fluido e 70% para a temperatura da superfície:

$$T_{film} = 0,3T_b + 0,7T_s \quad (1.3.11)$$

Sendo T_{film} a temperatura do filme, T_b a temperatura no seio do fluido e T_s a temperatura da superfície. Epstein (1997) fez um resumo didático sobre deposição de partículas, dividindo-o em termos do transporte, adesão e remoção da superfície. No transporte, são considerados diferentes regimes, dependendo do tamanho da partícula: difusivo, inercial e de impacto

(*impaction*). Para partículas pequenas (partículas de tamanho abaixo da escala micro), estas são levadas até a superfície por movimento browniano, através da subcamada viscosa do escoamento, o qual o autor chama de regime difusivo, no qual o coeficiente de transporte (k_t) pode se igualar ao coeficiente de transferência de massa (k_m), sendo proporcional ao diâmetro da partícula (d_p) e à velocidade de fricção, conforme a equação a seguir

$$k_t = k_m \propto d_p^{-\frac{2}{3}} v \sqrt{\frac{f}{2}} \quad (1.3.12)$$

que é usada em conjunto tanto com a equação de Metzner e Friend (1958) – equação 1.3.13 – para escoamentos turbulentos, como a equação de Cleaver e Yates (1975) – equação 1.3.14.

$$\frac{k_m}{v\sqrt{f/2}} = \frac{0,0847}{Sc^{2/3}} \quad (1.3.13)$$

$$\frac{k_m}{v\sqrt{f/2}} = \frac{0,0840}{Sc^{2/3}} \quad (1.3.14)$$

Quando as partículas passam a ter um tamanho maior, elas passam a ter uma “velocidade transversal de voo livre” (EPSTEIN, 1997) ou, segundo Eskin et al. (2011), passam a acompanhar o fluido em movimento de flutuação causado pela turbulência. Esse momento é o chamado de inercial. Segundo Epstein (1997), essa transição de regime ocorre em partículas de tamanho entre 1 – 2 μm . Nesse regime, após fazer um balanço de momento na partícula, o autor chega à expressão

$$k_t^+ \cong 0,00035(t_p^+)^2 \quad (1.3.15)$$

sendo k_t^+ e t_p^+ formas adimensionais da constante de transporte e do tempo de relaxamento da partícula, respectivamente, definidas como

$$k_t^+ = \frac{k_t}{v\sqrt{f/2}} \quad (1.3.16)$$

$$t_t^+ = \frac{\rho_p d_p^2 \left(v \sqrt{\frac{f}{2}} \right)^2}{18\mu v} \quad (1.3.17)$$

na qual ρ_p é a densidade da partícula e μ é a viscosidade do meio. Quando as partículas atingem um tamanho de 10 – 20 μm , elas entram no regime que o autor chama de regime de impacto. Nesse regime, a velocidade da partícula se aproxima da velocidade de fricção e a distância de parada da partícula ao se encontrar com a superfície é da mesma ordem que o comprimento do tubo de escoamento. Nesse estágio, a resposta das partículas ao escoamento se torna cada vez mais limitada. Uma aproximação apresentada é:

$$k_t^+ \cong 0,18 \quad (1.3.18)$$

Ao falar da adesão, o autor mostra a teoria de probabilidade de adesão, citando o trabalho de Parkins (1961), já mencionado aqui anteriormente na equação 1.3.3, porém Epstein (1997) ressaltou que abordagem é uma forma grosseira de modelar a deposição, porque não fornece boa compreensão da adesão das partículas à superfície, mas que é uma boa ação como uma medida da propensão de adesão quando S fica entre 0 e 1 e uma medida do quanto k_t foi subestimado quando S é maior que 1. Ele apresentou uma modelagem de deposição que leva em consideração que os fenômenos de transferência de massa e adesão ocorrem em série, segundo a expressão:

$$\frac{\partial m_d}{\partial t} = k_t (C_b - C_{sup}) = k_a C_{sup}^n \quad (1.3.19)$$

onde o expoente n é a ordem de reação na superfície, k_t é a constante de transporte e k_a é a constante de reação. Rescrevendo a expressão:

$$\frac{\partial m_d}{\partial t} = \frac{C_b}{\frac{1}{k_t} + \frac{1}{k_a C_{sup}^{n-1}}} \quad (1.3.20)$$

A adesão da partícula é modelada segundo uma expressão de reação, em que a constante de igualdade é calculada como um produto das forças atrativas de van der Waals e o tempo de residência da partícula nas vizinhanças da superfície. Assim,

$$k_a = \frac{\mu e^{\frac{E}{RT_s}}}{k'' \bar{\tau}_s} = \frac{\nu e^{\frac{E}{RT_s}}}{k'' \left(v \sqrt{\frac{f}{2}} \right)^2} \quad (1.3.21)$$

onde k'' inclui tanto o termo pre-exponencial A de *Arrhenius* quanto o fator de proporcionalidade do tempo de residência da partícula na vizinhança. Epstein (1997) diz que essa equação, aplicada aos dados de Crittenden, Hout e Alderman (1987) e Crittenden, Kolaczowski e Hout (1987), apresentou boa concordância com os dados experimentais de polimerização de estireno dissolvido em querosene, escoando através de um tubo aquecido.

1.3.1.2. Modelos semi-empíricos

Ebert e Panchal (1995) partiram do pressuposto de que a deposição é dada pela taxa de formação subtraída da taxa de supressão da formação de precipitante, dentro da camada limite térmica, em contraste com a abordagem clássica de Kern-Seaton, em que o precipitante é formado dentro da camada limite – e não no seio do fluido – tendo a temperatura de reação expressa em termos de temperatura do filme:

$$\frac{dR_f}{dt} = \alpha Re^\beta \exp\left(-\frac{E}{RT_{film}}\right) - \gamma \tau \quad (1.3.24)$$

sendo α , β e γ parâmetros do modelo e T_f é a temperatura do filme, calculada como:

$$T_f = T_b + 0,55(T_s - T_b) \quad (1.3.25)$$

Os autores propõem que há dois mecanismos que competem pelo controle da deposição, uma reação química promovendo a deposição e a tensão de cisalhamento na superfície, que

promove a mitigação, de forma que se um mecanismo sobressaísse sobre o outro, ocorreria deposição ou mitigação, criando uma área onde a deposição ocorre e em outra não (*threshold fouling*).

Polley et al. (2002) modificaram a expressão de Ebert e Panchal (1995), argumentando que o uso da temperatura da superfície seria melhor do que o uso da temperatura de filme, que é baseada em uma forma de linearização da temperatura dentro da camada limite. Além disso, eles modificaram o termo de remoção para incluir uma dependência de transferência de massa, levando a uma nova expressão:

$$\frac{dR_f}{dt} = \alpha' Re^{-0,8} Pr^{-0,33} \exp\left(-\frac{E}{RT_s}\right) - \gamma' Re^{0,8} \quad (1.3.26)$$

onde α' , β' e γ' são parâmetros do modelo. Yeap et al. (2004) propuseram um modelo que possui maior dependência da temperatura e da velocidade de escoamento do que os modelos derivados de Ebert e Panchal (1995). Eles compararam diferentes formas, com uma quantidade de dados maior que a de Polley et al. (2002) e chegaram a um resultado mais próximo dos valores reais, usando um termo de deposição baseado no modelo de reação química de Epstein (1994):

$$\frac{dR_f}{dt} = \frac{\alpha'' f v T_s^{2/3} \rho^{2/3} \mu^{-4/3}}{1 + \beta'' v^3 f^2 \rho^{5/3} \mu^{-7/3} T_s^{2/3} \exp\left(\frac{\gamma''}{RT_s}\right)} - \delta'' v^{0,8} \quad (1.3.27)$$

onde α , β , γ e δ são parâmetros do modelo. Grande parte desses modelos considera que o óleo está escoando através dos tubos do trocador de calor, o que nem sempre ocorre nas refinarias.

1.3.1.3. Modelos empíricos

Modelos empíricos não se baseiam na fenomenologia da deposição para gerar predição dos resultados. Modernamente, são baseados em técnicas como redes neurais para prever comportamentos futuros a partir de variáveis de entrada, mesmo em sistemas altamente não-lineares, onde conseguem gerar resultados com boa predição (RAMASAMY et al., 2007). Modelos empíricos de redes neurais artificiais têm sido usados para uma variedade de

aplicações. Ramasamy et al. (2007) usaram redes neuronais para prever a temperatura de saída de trocadores de calor a partir de 23 variáveis de entrada. Seus resultados mostram boa concordância entre os valores preditos e os valores reais. Aminian e Shahhosseini (2008) compararam redes neuronais com modelos semi-empíricos na previsão de deposição e mostraram que redes neuronais são uma ferramenta mais confiável em prever o comportamento de deposição que os modelos semi-empíricos, obtendo um erro relativo médio de 26,23 %, menor que os modelos de Panchal, Nasr e Polley, que tiveram erros de 47,9 %, 60,68 % e 75,36 %, respectivamente. Eles também afirmam que a velocidade e o diâmetro do tubo tem uma influência muito maior na taxa de deposição do que a temperatura da superfície. Comparativamente, porém, redes neuronais tem um tempo de aprendizado muito longo até o completo aprendizado e posterior aplicação em sistemas reais, quando comparado com modelos semi-empíricos.

1.4. **Asfaleno**

1.4.1. Definição

Asfaltenos são as frações mais pesadas do óleo cru, possuindo as maiores massas molares e maiores densidades. Costumam ser definidos como a fração do petróleo que é insolúvel em alcanos e solúvel em aromáticos. De acordo com Mansoori (2001?), as primeiras aplicações do asfaleno datam do início do século XIX, pelo francês Niepce. O nome “asfaleno” foi cunhado pelo pesquisador francês J.B. Boussingault, em 1837 e faz alusão ao fato de suas propriedades serem semelhantes à de destilados pesados do óleo cru. Sua definição atual, baseada nas suas propriedades de solubilidade, evidencia como esses compostos são bastante complexos nas suas características, mesmo já havendo mais de um século de sua descoberta.

Definir os asfaltenos em termos de estruturas moleculares é difícil porque as pesquisas têm apontado para diversas possíveis estruturas e não há um consenso sobre qual seria a molécula ideal. Diversos autores apontam para várias formas diferentes, e talvez todos estejam certos, considerando asfaltenos de diferentes origens. Aray et al. (2011) catalogaram e

apresentaram 11 estruturas diferentes retiradas da literatura. Amjad-iranagh et al. (2015) usaram as estruturas moleculares de Aray et al. (2011), além das de outros autores (ROGEL, 2011; SABBAH et al., 2010; ZAJAC; SETHI; JOSEPH, 1994) para estudar a solubilidade dos asfaltenos. No total, foram apresentadas 28 propostas de moléculas que se encontram na literatura, tendo sido elencadas as propriedades desses asfaltenos baseados nas suas estruturas. Tal variedade em estudos tão recentes mostra a dificuldade na definição dos asfaltenos, permanecendo a sua definição formal como a apresentada anteriormente, baseada na solubilidade. Essa variedade de moléculas e falta de um consenso na estrutura mais provável também gera algumas dificuldades na definição das propriedades do asfalteno, bem como em sua modelagem.

As mais recentes pesquisas têm apontado para duas estruturas majoritárias que formam a molécula de asfalteno, sendo elas as estruturas de ilha, na qual a molécula é composta de 5 ~ 9 anéis aromáticos conjugados, ligados a radicais em sua volta, e a estrutura de arquipélago, na qual esses anéis estão distribuídos em duas ou três partes separadas. Tanto Santos (2017) como Mohammed et al. (2020) indicaram que há ambas as estruturas, porém com a possibilidade de a estrutura ilha ser predominante, sendo Mohammed et al. (2020) mais incisivo nesse ponto, apontando diversos estudos que levam a esse consenso, baseado no fato de que a estrutura de ilha cria um núcleo forte, difícil de ser quebrado. Schuler et al. (2017) apresentaram resultados que mostram imagens de alta resolução de estruturas de ilha, e ratificam a predominância dessa estrutura.

1.4.2. Propriedades

Cada alternativa de estrutura molecular apresentada por Amjad-iranagh et al. (2015) possui um valor de densidade, massa molar, relação entre hidrogênio e oxigênio (H/C) atrelada. Aray et al. (2011) mostraram dados para os quais a massa molar dos asfaltenos possui valores muito amplos, indo desde 295 g/mol até 2 kg/mol. As densidades variam de 0,965 g/cm³ até 1,328 g/cm³. O volume molar apresenta valores semelhantes, assim como a relação H/C, e nenhuma relação entre a densidade e a massa molar pode ser estabelecida a partir desses dados, o que não corrobora com algumas das fórmulas empíricas encontradas na literatura para cálculo de densidade dos asfaltenos a partir da massa molar. Os dados de Amjad-iranagh et al. (2015) reforçam essa ideia.

Porém esses dois estudos apontam para uma molécula só, a qual chamaremos de monômero. É conhecido que o asfalteno, após precipitar, tende a se agregar com outras moléculas e formar nano-agregados que possuem tamanhos diferentes e que vão possuir também propriedades diferentes. Betancourt et al. (2009) apontaram que os asfaltenos em óleo apresentam estruturas de nanoagregados com diâmetro de $\sim 1,6$ nm, sendo composto de ~ 8 monômeros. Mostowfi et al. (2009) chegaram à conclusão de que os nanoagregados possuem diâmetros de $\sim 2,5$ nm e que os monômeros possuem diâmetros menores que 1,5 nm. Indo et al. (2009) afirmaram que os nanoagregados possuem ~ 2 nm de diâmetro, sendo compostos de 3 a 8 monômeros. Assim, um nanoagregado possuiria uma massa molar de 6000 – 8000 g/mol.

Powers et al. (2016) fizeram um estudo no intuito de determinar as propriedades dos asfaltenos e mostraram que óleos diferentes vão gerar propriedades diferentes para esse asfalteno. Em seus estudos, eles argumentam que medições a partir de osmometria de pressão de vapor geram resultados diferentes, com massas molares de 2000 g/mol até 30000 g/mol, dependendo da fonte daquele asfalteno e da concentração de asfalteno. Eles dividiram o asfalteno em cortes de solubilidade e mediram a sua massa molar, densidade e parâmetro solubilidade. Após isso, reconstruíram o asfalteno usando o modelo de auto associação apresentado por Barrera (2013). Seus resultados são focados nesses aglomerados de asfalteno e mostram que 50 % da distribuição cumulativa tem massa molar de 2000 g/mol. Também mostram que a densidade do asfalteno vinda de diferentes óleos (uma fração leve e outra pesada) apresentou comportamentos diferentes. A fração oriunda de óleos leves possuía um comportamento assintótico, tendo uma variação de densidade maior, enquanto as frações oriundas de óleos pesados possuíam uma variação menor e valores mais altos de densidade. A explicação do autor foi de que os nano-agregados parecem uma coleção aleatória de asfaltenos que leva a um valor médio de densidade. A partir disso, foi desenvolvido um modelo que calcula a densidade do asfalteno a partir desses dados

$$\rho_A = \rho_{min} + (\rho_{max} - \rho_{min})[1 - \exp(-w_A \tau_A)] \quad (1.4.1)$$

onde ρ_{min} e ρ_{max} são as massas específicas do asfalteno, em kg/m^3 , quando o corte de solubilidade (w_A) é 0 e 1 e τ é um parâmetro de ajuste. As massas específicas se situaram entre 1050 kg/m^3 e 1200 kg/m^3 para óleos nativos. Já a massa molar do asfalteno tinha um grande intervalo de valores, sendo o seu valor médio sempre perto de 5000 g/mol para diversas amostras de óleos. Óleos mais pesados estavam associados à massas molares de asfalteno mais altas.

1.4.3. Agregação

A tendência dos asfaltenos de se aglomerarem e formarem agregados cada vez maiores foi estudada por Maqbool et al. (2011), usando balanço populacional. Seus estudos usam a equação de Smoluchowski para estimar a quantidade de agregados presentes no óleo ao longo do tempo, segundo a equação

$$\frac{dC_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j \rightarrow k}^{i=k-1} k_{i,j} C_i C_j - C_k \sum_{j=1}^{\infty} K_{i,j} C_j \quad (1.4.2)$$

em que $k = 1, 2, 3, \dots, N$ representam o número de unidades de agregado no domínio, C_n representa a concentração molar do n -ésimo agregado (kmol/m^3) e $K_{i,j}$ representa o fator de colisão entre os agregados i e j ($\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$). Os autores partiram do estudo experimental de Maqbool (2009), que fez estudos e da quantidade de asfalto precipitado em função do tempo, em sistemas com estímulo a precipitação com alcanos. Com esses dados eles tentaram simular por meio da equação de Smoluchowski a quantidade de agregados gerados. Os resultados de Maqbool (2009) mostram que o tempo de precipitação é inversamente proporcional à quantidade de precipitante, tempo esse de detecção de partículas a partir de $0,5 \mu\text{m}$, que é definido pela limitação do equipamento dos autores. Dividindo as partículas em classes de diâmetros e sabendo a fração da classe de diâmetros que, em dado tempo, haveria de asfalto, os autores conseguiram prever o tempo de detecção a partir das equações de Smoluchowski. Esses estudos mostraram que o tempo de detecção de precipitação dos asfaltenos, ou seja, o tempo que leva para as moléculas agregarem e chegarem a terem tamanhos de pelo menos $0,5 \mu\text{m}$ pode variar de minutos a até anos, dependendo do nível de desestabilização.

O tamanho dos nanoagregados de asfaltenos foi estudado por Ashoori et al. (2012), que empregaram em sua medida um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução e técnicas de difração de raio X. Seus resultados mostram que os nanoagregados possuem tamanhos de 1 a $4 \mu\text{m}$. Aslan e Firoozabadi (2014) fizeram medições usando técnicas de microscopia e encontraram uma distribuição de tamanhos entre $1 \mu\text{m}$ e $13 \mu\text{m}$, expondo também

que a presença de água afeta o tamanho dos agregados. Para Torkaman, Bahrami e Dehghani (2017), que usaram um modelo de balanço populacional, o tamanho dos nanoagregados varia de 0,5 μm até 5 μm .

1.4.4. Formação da deposição de asfalto

Considerando um sistema de óleo cru, fica difícil determinar um mecanismo de auto oxidação para o asfalto, quando não há sequer consenso sobre qual é a fórmula molecular do asfalto (SANTOS, 2017). Além disso, como exposto por Watkinson e Wilson (1997), estudos que utilizam a deposição dos asfaltos como base mostram que a deposição pelo asfalto não se enquadra perfeitamente na estrutura de incrustação ocasionada por auto oxidação, polimerização e decomposição térmica. Nenhum dos autores anteriormente mencionados considerou em seus estudos o asfalto como agente que está causando a deposição. Asomaning (1997) ressaltou que a literatura não esclarece se o processo de deposição do asfalto é um processo físico, de reação química ou uma mescla de ambos e que uma descrição exata necessariamente precisa levar em consideração ambos os aspectos.

Diversos trabalhos tem sido realizados em temperatura ambiente (SANTOS et al., 2017) e outros em temperaturas muito altas, acima de 350°C (BANERJEE et al., 1986; WIEHE, 1993), porém não há muitos trabalhos em temperaturas intermediárias. Alguns estudos não focam no agente causador da precipitação, apenas tratando os agregados de asfaltos como partículas (SRINIVASAN, 2008; WATKINSON, 1968), enquanto outros tentaram avaliar a influência de algum agente causador, propondo alguma forma de reação para a deposição (ASOMANING, 1997; ESKIN et al., 2011; JAMIALAHMADI et al., 2009).

Os estudos da seção a seguir têm por base que a deposição é ocasionada pela precipitação do asfalto e sua posterior adesão à superfície. O foco do texto estará exclusivamente no fenômeno da deposição e não na precipitação do asfalto, que será abordado na seção 1.4.4.2.

1.4.4.1. Modelos de deposição baseados no comportamento dos asfaltos

Eskin et al. (2011), em seus experimentos, testaram o pressuposto de que existe um diâmetro crítico, a partir do qual moléculas maiores não mais aderem à superfície, para justificar o cessar de deposição que os dados experimentais mostram, fruto de um aumento no diâmetro das partículas que as impediriam de depositarem, segundo os autores, por causa da remoção de partículas da camada depositada, seja pelas forças de arraste ou pelo choque das partículas que se movem nas vizinhanças da superfície.

Para modelar isso, eles fazem uma análise das forças que atuam em uma partícula e fazem um balanço das forças de arraste e de adesão, em que a força de arraste é equivalente à força de adesão, sendo a adesão modelada usando a constante de *Hamaker*.

$$F_A \approx \frac{Hd_p}{12h_0^2} \quad (1.4.3)$$

$$F_D = \frac{1}{8}\rho C_D \pi d_p^2 u \left(\frac{d_p}{2}\right)^2 \quad (1.4.4)$$

Dessa forma, como ambas são dependentes do diâmetro da partícula, eles igualam essas forças e isolam o diâmetro, no intuito de achar o diâmetro crítico, a partir da qual a força de arraste é maior que a força de adesão e assim, a partícula seguiria o caminho do fluido ao invés de aderir. O uso da expressão de *Hamaker* implica que partículas maiores têm uma força de adesão maior que partículas menores e que essa força de adesão vai aumentando conforme a partícula fica maior. Porém a força de arraste também é expressa em função do diâmetro da partícula, que irá aumentar conforme as partículas forem maiores. Nessa competição de forças, no momento que o arraste for maior que a adesão, então a partícula não aderirá e será carregada. Porém, os autores não consideraram as influências das forças de suspensão no seu balanço de forças sob o argumento de que a superfície não é lisa, então um balanço das forças de suspensão e de adesão não são necessários. Além disso, Epstein (1997) apontou outros 4 fatores que estariam ligados a esse cessar da deposição. Dentre eles podemos destacar que o aumento da espessura da camada de depósito leva a uma diminuição da temperatura na interface depósito-fluido ao longo do tempo, um pressuposto que assume uma diminuição do fluxo de calor transferido ao longo do tempo. Esse pressuposto não apenas afeta a temperatura da superfície, mas também afeta a temperatura do seio do fluido e como exposto anteriormente, a influência da temperatura do seio do fluido na deposição é um fator que também precisa ser considerado.

Esses fatores mostram que a deposição não é apenas dependente de fenômenos químicos, mas também existem fatores físicos atrelados a ela, o que corrobora a extensa análise

de Watkinson e Wilson (1997) de que mais de um tipo de deposição esteja influenciando ao mesmo tempo, o que mostra como a deposição é um fenômeno complexo.

Jamialahmadi et al. (2009) apresentaram uma modelagem de deposição controlada pela transferência de massa, segundo a equação:

$$\frac{\partial m_d}{\partial t} = k_t S (C_b - C_{sup}) \quad (1.4.5)$$

em que m_d é o fluxo de deposição. Para o cálculo de k_t é assumido transporte browniano de partículas pela subcamada viscosa em um escoamento turbulento. Os autores seguem a mesma modelagem de Epstein (1997), na qual k_t é diretamente proporcional ao coeficiente de atrito e à velocidade do escoamento, e inversamente proporcional ao número adimensional de Schmidt.

$$k_t = \frac{0.0847 \sqrt{\frac{f}{8}}}{Sc^{\frac{2}{3}}} \times v \quad (1.4.6)$$

Porém, eles simplificam a expressão para um diâmetro de partícula constante e, assim, a expressão passa a ser apenas correlacionada com a velocidade de escoamento.

$$k_t = k_1 \times v \quad (1.4.7)$$

Para modelar a adesão, eles consideram que nem toda molécula que chega à superfície aderirá a ela. A abordagem é que S é proporcional às forças de adesão e inversamente proporcional às forças de arraste, igualadas por uma constante, assim como apresentado por Watkinson (1968) e Epstein (1997). Dessa forma, a velocidade afetaria tanto a transferência de massa como a adesão, de formas opostas. Eles modelam as forças de adesão em função da temperatura da superfície como uma expressão de Arrhenius, em uma abordagem diferente da usada por Eskin et al. (2011), que modela as forças de adesão em função do diâmetro da partícula.

Eskin et al. (2011) modelaram a deposição dos asfaltenos a partir de um dispositivo *Couette* (um cilindro rotatório dentro de um cilindro maior, fixo). Sua abordagem considera que o que limita a deposição é a transferência de massa para a superfície. Assim, os autores adotam três mecanismos diferentes de transporte, em função dos tamanhos de partículas:

movimento browniano, flutuação turbulenta e termoforese. O fluxo de deposição é a soma dessas três componentes, que são modeladas como um produto da frequência de colisões com a eficiência de colisões, em que a frequência de colisões é calculada como dependente da velocidade da partícula.

Kurup et al. (2011) fizeram uma modelagem do escoamento do asfalto através do duto de extração do óleo do fundo do poço. Seu estudo baseia-se em um experimento de laboratório, no qual o óleo misturado com um agente precipitante (pentadecano) é conduzido por uma serpentina, a temperatura e velocidade constantes, para contabilizar a quantidade de asfalto precipitado ao longo do tubo e, a partir disso, construir um modelo matemático que preveja a deposição de asfalto. Mais detalhes acerca deste modelo serão fornecidos adiante. Sua modelagem de deposição é feita de forma simples, segundo a equação

$$\frac{\partial m_d}{\partial t} = \frac{k_d C_A D}{4} \quad (1.4.8)$$

onde C_A é a concentração em massa de asfalto na superfície, k_d é a constante de deposição e D é o diâmetro do tubo de escoamento. A partir da ótica já apresentada, a abordagem é que a reação de adesão controla o processo e o fato de não possuir termo de probabilidade de adesão indica que toda a partícula que chega à superfície imediatamente adere a ela.

Em Kurup et al. (2012), que é um trabalho de continuação do anterior, os autores modificaram a modelagem da deposição, introduzindo a ideia de que na subcamada viscosa há uma competição de fenômenos, em que a transferência de massa compete com a reação química, conceito já abordado por Epstein (1997). Dessa forma, sua deposição é uma disputa que, no equilíbrio, se iguala a:

$$\frac{D_m}{e^2} (C_b - C_{int}) = k_d C_{int} \quad (1.4.9)$$

onde δ é a espessura da camada limite, C_{int} é a concentração de asfalto dentro da camada limite, C_b é a concentração no seio do fluido e k_d é a constante cinética de deposição. Tanto em Kurup et al. (2011) como em Kurup et al. (2012), os autores fazem uma consideração de que apenas as partículas primárias - as que imediatamente se desgarram do óleo e precipitam - são aptas a precipitar, ainda considerando uma abordagem mais simplificada.

Alhosani e Daraboina (2020) fazem o mesmo tipo de modelagem que Kurup et al. (2012), considerando, porém, o escoamento de um óleo através de um duto de transporte. Sua abordagem considera os conceitos de Eskin et al. (2011), de que partículas maiores que determinado tamanho crítico tendem a não depositar mais, além de considerar que toda e qualquer partícula pode agregar. Porém eles não fazem distinção de tamanho de partícula nem de diferentes tipos de movimentos de transporte. Sua modelagem de deposição segue a mesma modelagem de Jamialahmadi et al. (2009), considerando que o transporte até a superfície controla a deposição e que a probabilidade de adesão da partícula à superfície é alta.

1.4.4.2. Modelos de solubilidade

Atualmente, dois tipos de modelos dominam a explicação da incompatibilidade do asfalto com o óleo na literatura, baseados em abordagens termodinâmica e coloidal. A abordagem termodinâmica usa do conceito de solubilidade e parâmetro de solubilidade para explicar a incompatibilidade, enquanto a abordagem coloidal considera que o asfalto está disperso no óleo na forma de partículas coloidais, estabilizadas pelas resinas presentes no óleo. A seguir, apresenta-se uma breve descrição de ambas as abordagens.

1.4.4.2.1. Modelos termodinâmicos

Os modelos termodinâmicos usam o conceito de solubilidade para explicar a incompatibilidade do asfalto com o óleo. Nesse sentido, a incompatibilidade se dá pela diferença de energia das interações intermoleculares envolvendo o asfalto e os demais componentes do óleo. Tal diferença, assim, pode ainda ser acentuada ou diminuída pela adição de um solvente ou precipitante, que modificaria os níveis de energia dessas interações, tornando o asfalto mais ou menos compatível com o óleo, podendo-se estimular a precipitação ou não. Diversos autores usam alcanos para modificar a solubilidade do óleo e assim estimular a precipitação de asfalto no intuito e avaliar quais fatores afetam a precipitação e deposição deste. Outros usam gases, como CO₂.

Existem vários modelos que correlacionam a solubilidade do asfalto no óleo. Eles expressam a influência da composição das fases, da temperatura e da pressão do sistema na solubilidade dos asfaltenos. Os modelos que se encaixam nessa categoria são o modelo de solução regular, o modelo de Flory-Huggins e modelos baseados em equações de estado. Em todos eles, tanto o parâmetro de solubilidade de Hildebrand como o parâmetro de solubilidade de Hansen podem ser utilizados. A seguir, apresenta-se uma breve descrição de cada um.

1.4.4.2.1.1. Modelo de solução regular

O modelo de solução regular foi proposto por Hildebrand a fim de explicar os comportamentos que se desviam da idealidade expressa pelo modelo de solução ideal. Mais sobre ele será abordado na seção 1.5.

De acordo com a teoria de solução regular, a energia de Gibbs em excesso é calculada como

$$\frac{G^E}{RT} = \left(\sum x_i \frac{v_{m_i}}{RT} \right) \frac{1}{2} \left(\sum_j \sum_k \varphi_j \varphi_k D_{j,k} \right) \quad (1.4.10)$$

$$D_{i,j} = (\delta_i - \delta_j)^2 + 2l_{i,j} \delta_i \delta_j \quad (1.4.11)$$

$$\delta_i = \left(\frac{\Delta_{vap} U}{v_m} \right)^{1/2} \quad (1.4.12)$$

em que v_{m_i} é o volume molar, x_i é a fração molar, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura do sistema, φ_i é a fração volumétrica, δ é o parâmetro de solubilidade, $l_{i,j}$ é um parâmetro empírico e $\Delta_{vap} U$ é a energia de vaporização. Para uma mistura binária e desconsiderando $l_{i,j}$:

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{x_A v_{m_A} + x_B v_{m_B}}{RT} \varphi_A \varphi_B (\delta_A - \delta_B)^2 \quad (1.4.13)$$

$$\ln(\gamma_A) = \frac{v_{m_A}}{RT} \varphi_B^2 (\delta_A - \delta_B)^2 \quad (1.4.14)$$

$$\ln(\gamma_B) = \frac{v_{mB}}{RT} \varphi_A^2 (\delta_A - \delta_B)^2 \quad (1.4.15)$$

Com isso, é necessário saber o δ_i das substâncias puras, o volume molar das substâncias puras, a temperatura e a composição do sistema.

1.4.4.2.1.2. Modelo de Flory-Huggins

Flory e Huggins, independentemente, perceberam que o uso da fração volumétrica é um indicador melhor de idealidade do que a fração molar, ao fazerem experimentos com misturas de polímeros que possuíam tamanhos diferentes. Os experimentos os levaram a criar uma modificação na teoria de solução ideal, na qual a entropia de mistura é proporcional não à fração molar, mas à fração volumétrica. Assim, para uma solução binária

$$\Delta S_{mix} = -R(n_A \ln \varphi_A + n_B \ln \varphi_B) \quad (1.4.16)$$

sendo n o número de mols da espécie. Adicionalmente, eles consideraram que a interação polímero-solvente poderia levar a uma variação na entalpia da mistura, ou seja, ΔH_{mix} não seria nulo, conforme a teoria de solução ideal. A essa variação, que poderia ocorrer ou não, foi dado o nome de parâmetro de interação de Flory-Huggins. Aplicando a equação da energia livre de Gibbs, eles obtiveram a seguinte expressão:

$$\Delta G_{mix} = RT(x_A \ln \varphi_A + x_B \ln \varphi_B + x_A \varphi_B \chi_{AB}) \quad (1.4.17)$$

onde χ_{AB} é o parâmetro energético de Flory-Huggins, dado por

$$\chi_{AB} = \frac{v_m}{RT} (\delta_A - \delta_B)^2 \quad (1.4.18)$$

sendo δ o parâmetro de solubilidade de Hildebrand, ou em termos de Hansen (SANTOS et al., 2017):

$$\chi_{AB} = \alpha_{AB} \frac{v_m}{RT} \left[(\delta_{d_A} - \delta_{d_B})^2 + 0,25 (\delta_{p_A} - \delta_{p_B})^2 + 0,25 (\delta_{h_A} - \delta_{h_B})^2 \right] \quad (1.4.19)$$

onde α é um parâmetro de ajuste.

Combinando as expressões de variação de entropia com a expressão da variação de entalpia e derivando em relação ao número de mols, obtém-se uma expressão para o chamado coeficiente de atividade de cada componente em solução polimérica (SANTOS, 2017):

$$\ln \gamma_A = \ln(1 - \varphi_B) + \left(1 - \frac{1}{x_A}\right) \varphi_B + \chi_{AB} \varphi_B^2 \quad (1.4.20)$$

1.4.4.2.1.2.1. Flory-Huggins-Kikic

Kikic et al. (1980) propuseram uma modificação no modelo de Flory-Huggins para incluir o conceito de contribuição de grupos, vindo dos modelos de solução UNQUAC e UNIFAC. Nesses modelos, o equilíbrio de misturas, manifestado na energia de Gibbs em excesso, G^E , passa a levar em conta um termo combinatorial, responsável pelas diferenças de tamanhos e formatos dos componentes da mistura, e um termo residual, que leva em conta a não-idealidade das interações entre os grupos funcionais da mistura (KIKIC et al., 1980). Em sua formulação, Kikic e colaboradores utilizaram as equações apresentadas por Donohue e Prausnitz (1975), que modificaram as expressões de Flory-Huggins ao trocar a fração volumétrica pelo termo adimensional ψ :

$$\psi_i = \frac{x_i r_i^{p_i}}{\sum_j x_j r_j^{p_j}} \quad (1.4.21)$$

na qual r_i está relacionado ao parâmetro de volume molecular, no modelo UNIFAC, e ao número de sítios ocupados na teoria de rede de Flory-Huggins e p_i varia com o tipo de molécula e tem o valor típico de 2/3. Dessa forma, para uma mistura binária, a expressão resultante é

$$\Delta G_{mix} = RT(x_A \ln \psi_A + x_B \ln \psi_B + x_A \psi_B \chi_{AB}) \quad (1.4.22)$$

$$\ln \gamma_A = \ln \left(\frac{\psi_A}{x_A} \right) + 1 - \frac{\psi_A}{x_A} + \chi_{AB} \varphi_B^2 \quad (1.4.23)$$

$$\ln \gamma_B = \ln \left(\frac{\psi_B}{x_B} \right) + 1 - \frac{\psi_B}{x_B} + \chi_{AB} \varphi_A^2 \quad (1.4.24)$$

1.4.4.2.1.3. Modelos baseados em equações de estado

Os modelos de solução regular e Flory-Huggins não contemplam variações de pressão. Modelos baseados em equações de estado têm a vantagem de poderem ser aplicados a uma grande variedade de condições termodinâmicas (MOHAMMED et al., 2020), como modelos usando as equações de Peng-Robinson (PR) e Soave-Redlich-Kwong (SRK). O modelo que mais tem tido sucesso e que vem sendo usado para modelar a precipitação de asfalto tem sido a modificação de cadeia proposta por Gross e Sadowski (2001) à teoria estatística de fluido associativa (PC-SAFT).

A teoria estatística de fluido associativa (SAFT) foi desenvolvida por Wertheim (1984). A essência do modelo é usar um fluido de referência que incorpore o tamanho de cadeia e a associação molecular, em lugar da pressuposição de esferas existentes em outros modelos de equação de estado. Segundo Gonzalez et al. (2007), nessa teoria, as moléculas são modeladas como cadeias de segmentos de esferas e as propriedades são obtidas comparando com um fluido de referência.

Apesar do relativo sucesso na aplicação dos modelos tipo SAFT à precipitação de asfaltos, sua aplicação leva a expressões bem mais complexas e dispendiosas, em comparação com os modelos de energia de Gibbs em excesso (G^E). Por isso a abordagem baseada em equações de estado não será aplicada nesta dissertação, uma vez que o modelo termodinâmico vai ser usado somente para determinar as condições críticas de precipitação de asfaltos, em uma das várias etapas do modelo completo desenvolvido nesta dissertação. Mesmo assim, em especial para sistemas em que o efeito da variação da pressão seja importante, bastaria mudar o modelo termodinâmico, utilizando tais equações de estado no lugar dos modelos de energia de Gibbs em excesso aqui utilizados, sem necessariamente precisar alterar as demais etapas do modelo proposto.

1.4.4.2.2. Modelos coloidais

Os modelos coloidais consideram que os asfaltenos existem no óleo como partículas que estão suspensas, estabilizadas pelas resinas. Ambos formariam, assim, micelas dispersas no meio contínuo, sendo a estabilidade de tal suspensão função da concentração de resinas em solução, da fração de sítos de asfalto ocupados pelas resinas e das condições de equilíbrio entre as resinas em solução e aquelas conectadas à superfície do asfalto (LEONTARITIS; KAWANAKA; MANSOORI, 1988). Dessa forma, alterações nas concentrações de resina levariam à instabilidade e conseqüente agregação desses asfaltenos.

Diversos conceitos de estabilidade foram desenvolvidos a partir dessa abordagem coloidal para explicar a estabilidade do asfalto em óleo. Um deles é o conceito da razão resina-asfalto (A/R). Nesta abordagem, quanto maior a razão A/R, mais instável é o óleo e mais provável é a precipitação de asfalto (MOHAMMED et al., 2020). Além deste, outros modelos adotam conceitos similares, como os índices de estabilidade coloidal (“CSI”, na sigla original, em inglês) e índice de instabilidade coloidal (“CII”, na sigla original, em inglês) descritos no trabalho de Mohammed et al. (2020), porém estes não serão detalhados aqui, por estarem fora do escopo desta dissertação.

1.5. **Parâmetro de solubilidade**

A seção atual aborda o conceito do parâmetro de solubilidade, desde a sua criação por Hildebrand, passando pela abordagem de Hansen, e depois focando nos experimentos que buscam determinar o parâmetro de solubilidade do asfalto, fornecendo uma base para sua aplicação nas discussões sobre os modelos de equilíbrio termodinâmico.

1.5.1. Parâmetro de solubilidade de Hildebrand

As implicações termodinâmicas da teoria de solução ideal fizeram os pesquisadores ao longo da história buscarem soluções para os sistemas que apresentavam divergências (ou

desvios) da idealidade. Pela teoria de solução regular, respeitando a lei de Raoult, a pressão parcial de um componente na fase vapor em uma mistura binária deve ser expressa como proporcional à fração molar daquele componente na fase líquida. Quando expressa como proporcional à fração volumétrica, a aplicação da expressão da energia livre de Gibbs mostra que o volume molar dos componentes da mistura binária deve ser igual, princípio esse que se torna a regra para que a lei de Raoult se mantenha aplicável (HILDEBRAND, 1948). Essa e diversas outras implicações formentaram a discussão de um modelo que respondesse pela não-idealidade desse comportamento, como se verifica em muitos sistemas reais.

Os estudos de van Laar em 1906 e 1928 fomentaram a discussão que levou Hildebrand a desenvolver uma teoria na qual, diferente da teoria de solução ideal, o calor de mistura não se mantinha nulo, o qual ele chamou de “regular”, pois a variação de volume e de entropia na mistura continuavam a ser calculados como no modelo de solução ideal. Seu modelo se torna uma forma de quantificar o comportamento não-ideal das espécies. Seus trabalhos em laboratórios o levaram a desenvolver o modelo (HILDEBRAND, 1935):

$$RT \ln \gamma_1 = v_{m_1} \left\{ \frac{n_2 v_{m_2}}{n_1 v_{m_1} + n_2 v_{m_2}} \right\}^2 \left\{ \left(\frac{\Delta E_1}{v_{m_1}} \right)^{0,5} - \left(\frac{\Delta E_2}{v_{m_2}} \right)^{0,5} \right\}^2 \quad (1.5.1)$$

na qual ΔE é a energia de vaporização, n_i é o número de mols do componente i , γ_i é o coeficiente de atividade do componente i e v_m é o volume molar. Hildebrand chamou o termo $(\Delta E/v_m)^{0,5}$ de parâmetro de solubilidade dos líquidos puros, sendo definido como a raiz quadrada da energia de vaporização por centímetro cúbico, também conhecida como densidade de energia coesiva. Assim:

$$RT \ln \gamma_1 = v_{m_1} \varphi_2^2 \{ \delta_1 - \delta_2 \}^2 \quad (1.5.2)$$

sendo φ_i a fração volumétrica do componente i .

Sua definição do parâmetro de solubilidade passa pelo significado da energia de vaporização, que representa a energia necessária para que uma espécie passe do estado líquido para o estado gasoso, o que significa a energia necessária para romper as interações intermoleculares envolvidas. Em outras palavras, a densidade de energia coesiva de um líquido é um valor numérico que indica a energia de vaporização, em unidade de energia por volume, e é um reflexo direto do grau de forças de *van der Waals* que mantêm as moléculas do líquido

juntas (BURKE, 1984). Essa correlação entre vaporização e forças de *van der Waals* também se traduz em uma correlação entre vaporização e comportamento de solubilidade. Isso ocorre porque as mesmas forças de atração intermoleculares precisam ser superadas para vaporizar um líquido e dissolvê-lo. Isso pode ser entendido considerando o que acontece quando dois líquidos são misturados: as moléculas de cada líquido são fisicamente separadas pelas moléculas do outro líquido, semelhante às separações que ocorrem durante a vaporização. As mesmas forças intermoleculares de *van der Waals* devem ser superadas em ambos os casos (BURKE, 1984). Com isso, espera-se que espécies com valores de densidade de energia coesiva semelhantes sejam miscíveis uma na outra, e aquelas com valores distantes sejam imiscíveis, como evidenciado por Scott (1948) que, quando $\delta_1 = \delta_2$, então não há calor de mistura e os dois componentes formam uma solução ideal. No Sistema internacional de medidas (SI), o parâmetro de solubilidade é medido em $\text{MPa}^{0,5}$.

1.5.2. Parâmetro de solubilidade de Hansen

Experimentos mostraram que, dentro da lógica de Hildebrand, espécies com solubilidades próximas não necessariamente eram solúveis umas nas outras. Hansen (2007) exemplifica que etanol e nitrometano têm parâmetros de solubilidade semelhantes ($26,1 \text{ MPa}^{0,5}$ e $25,1 \text{ MPa}^{0,5}$, respectivamente) mas suas afinidades não são iguais, pois etanol é solúvel em água enquanto que nitrometano não é. De acordo com Santos (2017), 1-butanol e nitroetano tem parâmetros de solubilidade próximos ($23,2 \text{ MPa}^{0,5}$ e $22,7 \text{ MPa}^{0,5}$, respectivamente) e não dissolvem um epoxi típico, mas que uma mistura 50/50 dos dois é um bom solvente. Os experimentos de Hansen, na década de 1960, levaram ao desenvolvimento de estudos que ampliaram o entendimento do parâmetro de solubilidade, que posteriormente ficou conhecido como “parâmetro de solubilidade de Hansen”.

O parâmetro de solubilidade de Hansen considera que a densidade de energia coesiva é composta pela ação conjunta de três tipos de interações moleculares, que são as mais comuns em materiais orgânicos (HANSEN, 2007), as forças de London (ou forças de dispersão), as forças polares (ou forças dipolo-dipolo permanente) e as ligações de hidrogênio. Isso explicaria porque moléculas com parâmetros de solubilidade próximos não se misturam, formando apenas uma única fase. Isso dá ao parâmetro de solubilidade de Hansen uma tridimensionalidade,

ocasionalmente representado na literatura através de esferas, sendo que, quanto maior a intersecção entre duas esferas, mais solúvel as respectivas espécies são entre si. A equação que manifesta o parâmetro de solubilidade de Hansen é a soma das contribuições individuais de cada tipo de interação considerado. Assim,

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (1.5.3)$$

na qual o subscrito d refere-se à contribuição das forças de dispersão, o subscrito p refere-se às forças polares e o subscrito h refere-se às ligações de hidrogênio. De acordo com Hansen (2007), há modelos mais complexos, com mais contribuições na formação das ligações de hidrogênio, para considerar os diferentes álcoois, carboxilas e etc., porém essas opções não serão abordadas nesta dissertação.

Hansen (2007) apresentou como calcular os parâmetros δ_d , δ_p e δ_h de diferentes espécies. Para o valor de δ_d , o cálculo pode ser feito através de 3 gráficos, sendo o primeiro correlacionando à energia coesiva de dispersão (E_D), em função do volume molar da substância e da temperatura reduzida (T_r), para quando a espécie é um líquido alifático, enquanto os outros apresentam a densidade de energia coesiva (c) com T_r e V . O cálculo se dá pelas expressões:

$$\delta_d = \left(\frac{E_D}{v_m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.5.4)$$

$$\delta_d = c^{1/2} \quad (1.5.5)$$

Para δ_p , o cálculo se dá como

$$\delta_p = \frac{37,4DM}{v_m^{\frac{1}{2}}} \quad (1.5.6)$$

na qual DM é o momento dipolo.

Já o δ_H é determinado subtraindo as energias de vaporização polar e de dispersão da energia total de vaporização. Mas como Hansen (2007) destaca:

“Nesse estágio, entretanto, as técnicas de contribuição de grupo são consideradas razoavelmente confiáveis para a maioria dos cálculos necessários e, de fato, mais confiáveis do que estimar vários outros parâmetros para finalmente chegar à etapa de

subtração que acabamos de mencionar. Portanto, na ausência de dados confiáveis de calor latente e momento de dipolo, as contribuições do grupo são consideradas a melhor alternativa. A semelhança com compostos relacionados também pode ser usada, é claro, e o resultado de tal procedimento deve ser essencialmente o mesmo que para o uso de contribuições do grupo”¹ (HANSEN, 2007, p. 17, tradução nossa).

Os parâmetros de contribuição de grupo são destacados por Hansen (2007) em uma tabela que não será reproduzida aqui.

1.5.3. Parâmetro de solubilidade do asfalto

Diversos estudos fizeram diferentes experimentos para determinar o parâmetro de solubilidade dos asfaltos em diferentes meios. Alguns estudos buscam calcular a solubilidade diluindo amostras de asfaltos em solvente orgânico com algum alcano, por meio de modelos termodinâmicos de energia de Gibbs em excesso, que serão abordados a seguir.

Santos et al. (2017) calcularam o parâmetro de solubilidade do asfalto diluindo-o em diversos solventes orgânicos, usando heptano como agente precipitante. Usando os modelos termodinâmicos de solução regular, Flory-Huggins e a modificação de Kikic et al. (1980) para Flory-Huggins, foram encontrados valores de 15,5 MPa^{0,5}, 17,2 MPa^{0,5} e 15,1 MPa^{0,5}, respectivamente, usando o parâmetro de solubilidade de Hildenbrand e 16,1 MPa^{0,5}, 16,7 MPa^{0,5} e 16,07 MPa^{0,5}, respectivamente, usando o parâmetro de solubilidade de Hansen. Powers et al. (2016) calcularam, ajustando os dados de precipitação com o modelo termodinâmico de solução regular, e encontraram uma distribuição de parâmetros no intervalo de 20 – 23 MPa^{0,5}.

Outros estudos calculam a solubilidade do asfalto sem o uso de alcanos, mas buscando calcular a solubilidade em óleo cru. Hirschberg et al. (1984) conduziram experimentos buscando avaliar a influência da temperatura e da pressão no comportamento da precipitação dos asfaltos, e encontram valores de 19,5 MPa^{0,5} para o parâmetro de solubilidade.

¹ O texto em língua estrangeira é: “*At this stage, however, the group contribution techniques are considered reasonably reliable for most of the required calculations and, in fact, more reliable than estimating several other parameters to ultimately arrive at the subtraction step just mentioned. Therefore, in the absence of reliable latent heat and dipole moment data, group contributions are judged to be the best alternative. Similarity to related compounds can also be used, of course, and the result of such a procedure should be essentially the same as for using group contributions*”.

Amjad-iranagh et al. (2015) usaram simulações de dinâmica molecular para prever a solubilidade dos asfaltenos. Eles usaram 30 amostras de moléculas de asfalto presentes na literatura, com 100 moléculas de solvente e calcularam seus volumes molares, densidades e energia coesiva das misturas. As energias coesivas foram calculadas subtraindo a energia potencial do sistema da soma das energias potenciais das moléculas individuais no vácuo. Com a energia coesiva individual, o parâmetro de solubilidade dos solventes e das amostras de asfalto foram calculados, tendo a solubilidade dos asfaltenos variando de 17 – 22,7 MPa^{0,5}.

Aguiar et al. (2014) usaram microcalorimetria para calcular o parâmetro de solubilidade dos asfaltenos e do óleo e compararam com espectroscopia de luz ultravioleta. Para as amostras de asfalto, eles encontraram valores de 17,8 ~ 22,5 MPa^{0,5} com microcalorimetria e 17 ~ 20 MPa^{0,5} com espectroscopia. Segundo eles, o fato da microcalorimetria apresentar um intervalo maior significa a maior sensibilidade da técnica de detectar interações entre o asfalto e o solvente, em comparação com a espectroscopia. Seus valores de intervalos estão em acordo com os valores obtidos por Amjad-iranagh et al. (2015) e Powers et al. (2016). A diferença em comparação com os resultados de Santos et al. (2017) pode ser explicada pelo tipo de óleos usados pelos autores, que são muito diferentes, e pelos tipos de solvente usados, que podem levar a diferentes tipos de interações.

1.5.4. Modelos empíricos

A literatura também oferece modelos empíricos para o cálculo do parâmetro de solubilidade. Os experimentos que permitem calcular o parâmetro de solubilidade geralmente são conduzidos à temperatura de 20 °C ou 25 °C, mas em poços de petróleo ou trocadores de calor as condições são muito diferentes. Modelos empíricos buscam calcular o parâmetro de solubilidade dos asfaltenos tendo como de partida propriedades da espécie como densidade, °API, massa molar, dentre outros.

Wang e Buckley (2001) correlacionam o parâmetro de solubilidade e o índice de refração pela expressão:

$$\delta = 52,042F_{RI} + 2,904 \quad (1.5.7)$$

na qual F_{RI} é o índice de refração e δ o parâmetro de solubilidade, em MPa^{0,5}. Corraera et al. (2005) correlacionaram o parâmetro de solubilidade ao grau API e à temperatura, em °C, a partir da expressão de Wang e Buckley (2001), que é válida para temperaturas de 20°C – 80 °C:

$$\delta(T) = (6.994 - 0,041T - 2,29 \times 10^{-5}T^2) + \frac{141,5}{\text{API} + 131,5} (12,657 + 0,034T + 1,86 \times 10^{-5}T^2) \quad (1.5.8)$$

Vargas et al. (2009) deduziram uma expressão através de correlações termodinâmicas que expressa o parâmetro de solubilidade dos asfaltenos em diferentes condições de pressão:

$$\delta^2(P, T) = P + \frac{v_{m0}}{v_m} [\delta_0^2(P_0, T) - P_0] + \left(\frac{1 - T\alpha_P}{\kappa_T} \right) \left(1 - \frac{v_{m0}}{v_m} \right) \quad (1.5.9)$$

na qual P é a pressão e P_0 é a pressão de referência, em MPa, T é a temperatura, em Kelvin, v_m é o volume molar, em cm³/mol, α_P é o coeficiente de expansão térmica e κ_T é coeficiente de compressibilidade isotérmica, expressos pelas seguintes relações:

$$\alpha_P = \frac{1}{v_m} \left(\frac{\partial v_m}{\partial T} \right)_P \quad (1.5.10)$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{v_m} \left(\frac{\partial v_m}{\partial P} \right)_T \quad (1.5.11)$$

Vargas e Chapman (2010) usaram da regra do um-terço (“*one-third rule*”), proposta, segundo Vargas et al. (2009), por Bykov em 1984. Essa regra estabelece que a divisão do índice de refração pela densidade é igual a 1/3. Os autores também deduziram a seguinte expressão a partir da equação de Wang e Buckley (2001) para o cálculo do parâmetro de solubilidade de hidrocarbonetos puros, misturas de hidrocarbonetos e óleo cru:

$$\delta_{20} = 2,904 + 26,302\rho_{20} - 20,5618\rho_{20}^2 + 12,0425\rho_{20}^3 \quad (1.5.12)$$

na qual ρ_{20} é a densidade em g/cm³ a 20 °C, e δ_{20} é o parâmetro de solubilidade, em MPa^{0,5}, na mesma temperatura. Os autores também expressam a equação 1.5.9 em termos de densidade, no lugar de massa molar, e em função da temperatura,

$$\delta^2(T) = \delta_0^2 \exp \left[\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P (T - T_0) \right] + \frac{c_V \rho_0(P, T_0)}{M \alpha_P} \{ \exp[-\alpha_P(T - T_0)] - 1 \} \quad (1.5.13)$$

em que ρ_0 é a densidade na temperatura de referência, c_V é a capacidade calorífica a volume constante, MW é a massa molar e α_P é o coeficiente de expansão térmica a pressão constante, segundo a expressão 1.3.10, expresso aqui em função da densidade, ao invés do volume molar. A expressão 1.3.13 pode ser simplificada, segundo os autores, porque o primeiro termo é muito maior que o segundo termo:

$$\delta^2 = \delta_0^2 \exp \left[\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P (T - T_0) \right] \quad (1.5.14)$$

Yarranton e Masliyah (1996) desenvolveram, a partir de dados experimentais, uma relação para o parâmetro de solubilidade do asfalto segundo a expressão:

$$\delta_A = [A_{vap} \rho_A]^{0,5} \quad (1.5.15)$$

na qual A_{vap} é um parâmetro de ajuste para uma curva de entalpia de vaporização contra massa molar, no valor de 398 J/g, dentro das condições de experimentação do trabalho. Akbarzadeh et al. (2005) modificaram o parâmetro de ajuste, expressando-o em função da temperatura

$$A_{vap}(T) = 0,579 - 0,00075T \quad (1.5.16)$$

Barrera, Ortiz e Yarranton (2013 apud POWERS et al., 2016) modificaram a equação 1.5.15 a partir de uma modificação na expressão de cálculo da densidade dos asfaltos, usando a expressão 1.5.16, além de expressar o parâmetro de ajuste A em função da temperatura, chegando a expressão:

$$\delta_A = [A_{vap}(T) \rho_A (cM_A^d)]^{0,5} \quad (1.5.17)$$

em que d é uma constante, no valor de 0,0495, c é um parâmetro de ajuste que depende dos dados de asfalto, M_A é a massa molar do asfalto, ρ_A é a densidade do asfalto e $A(T)$ é o parâmetro de Akbarzadeh et al. (2005).

Amjad-iranagh et al. (2015) estabeleceram, a partir dos valores de parâmetro de solubilidade encontrados em seus experimentos com simulação molecular, uma relação entre a solubilidade dos asfaltos e sua densidade, na forma de uma equação polinomial do terceiro grau com coeficiente de correlação R^2 de 0,985:

$$\delta_A = -378,45 + 1124,2\rho_A - 1067,4\rho_A^2 + 339,28\rho_A^3 \quad (1.5.18)$$

na qual ρ é aplicado em g/cm^3 . Barton (1991 apud RAMOS-PALLARES; YARRANTON, 2019) apresentou uma expressão para o cálculo do parâmetro de solubilidade do asfalto em diferentes condições de temperatura e pressão:

$$\delta_{ATP,i} = \delta_{AT_0P_0,i} \sqrt{\frac{\delta_{AT_0P,i}}{\delta_{AT_0P_0,i}}} - k_i(T - T_0) \quad (1.5.19)$$

na qual k_i é o parâmetro que expressa a dependência do parâmetro de solubilidade com a temperatura em, $\text{MPa}^{0,5}/\text{K}$, e os subscritos TP indicam a condição de referência de 25 °C e 0,1 MPa. Para condições em que a pressão não varia, a expressão resultante é linear na temperatura:

$$\delta_{ATP,i} = \delta_{AT_0P_0,i} - k_i(T - T_0) \quad (1.5.20)$$

Os valores de k_i estão organizados na Tabela 2, segundo Barton (1991 apud RAMOS-PALLARES; YARRANTON, 2019).

Tabela 2 – Valores do parâmetro k para as frações SAR, asfalto e precipitante

Fração	k ($\text{MPa}^{0,5}/\text{K}$)
Precipitante	0,0232
Saturados	0,0222
Aromáticos	0,0204
Resinas	0,0191
C ₅ -asfaltos	0,0191

Fonte: BARTON, 1991.

1.6. Análise da literatura e considerações finais

Como já exposto ao longo desta revisão da literatura, a fenomenologia da deposição é extremamente complexa e depende de uma série de fatores. Os pesquisadores parecem ter direcionado suas pesquisas sobre compostos orgânicos para deposição química, mas como mencionado, tanto pela incerteza da estrutura molecular do asfalteno e de sua composição quanto pelo seu comportamento em solução, não é possível estabelecer claramente os mecanismos e a intensidade da deposição química dos asfaltenos.

Dentro da ótica termodinâmica, modelos de equilíbrio líquido-líquido (ELL) têm sido mais usados, mas também, equilíbrio sólido-líquido (ESL) e equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV), atrelados aos modelos de solução regular, *Flory-huggins* e modelos de equações de estado, como visto, por exemplo no trabalho de Santos (2017). Modelos de equações de estado são muito usados na modelagem de equilíbrio em locais onde há grande variação de pressão e temperatura, como na extração em poços de petróleo e dutos de transporte. Modelos como solução regular e Flory-Huggins são preferidos, por sua simplicidade, em situações de pouca ou nenhuma variação de pressão, ou em casos em que a variação de pressão não é importante, como no equilíbrio entre fases condensadas, em condições afastadas do ponto crítico de equilíbrio líquido-vapor. Apesar de observarmos Jamialahmadi et al. (2009), Kurup et al. (2011 e 2012) e Alhosani e Daraboina (2020), mencionados do tópico 1.4.4.1 (deposição do asfalteno), usando as modelagens com os mesmos princípios da deposição química, sem levar em conta a físico-química do asfalteno, isso não quer dizer que o processo é o mesmo. Não é possível supor por associação que se um modelo funcionou no ajuste de dados de deposição para o estireno, significa que irá funcionar para um óleo cru – até porque o óleo cru é extremamente complexo em sua composição. Também não é possível determinar o r_i do óleo ou os parâmetros de solubilidade a partir da análise exposta por Hansen (2007) – até por isso, os estudos são repetidos, para se observar e testar se esses modelos de fato preveem a deposição dos asfaltenos.

A abordagem do presente estudo é totalmente focada em modelos já existentes, não tendo sido explorada aqui a realização de novos experimentos ou a proposição de novos modelos, mas no uso de modelos existentes que, porém, ainda não tenham sido explorados de forma consistente na análise da deposição em baterias de pré-aquecimento. Particularmente,

neste contexto, pretende-se explorar a utilização de modelos baseados na descrição de mecanismos físicos na precipitação de asfaltenos e a sua posterior agregação para investigar a deposição em baterias de pré-aquecimento. Estes modelos têm sido bastante utilizados para descrever a deposição em instalações de produção de petróleo, mas não em baterias de pré-aquecimento. Nestes casos, a literatura é baseada na conjectura do domínio de mecanismos físicos, embora é de esperar que haja uma combinação de mecanismos químicos e físicos, como aponta Asomaning (1997).

2. MODELAGEM E SIMULAÇÃO

Ao analisar o sistema de baterias de pré-aquecimento em refinarias, vemos que estes possuem uma série de trocadores de calor do tipo casco-tubo que elevam a temperatura do óleo através da troca de calor com correntes quentes oriundas da própria destilação. Essas trocas, como já exposto, geram a formação de depósitos que diminuem a capacidade de troca de calor, levando à perda de eficiência.

Neste tópico, será exposto o problema a ser analisado e serão desenvolvidas as equações de balanço de massa e energia que compõem o modelo a ser resolvido nesta dissertação. A solubilidade do asfalteno no óleo é descrita conforme a abordagem termodinâmica. O sistema de pré-aquecimento não trabalha com variações de pressão que justifiquem a utilização de equações de estado do tipo PC-SAFT, como usado por outros autores (ALHOSANI e DARABOINA, 2020; KURUP et al., 2011; KURUP et al., 2012; VARGAS, 2010), que fazem a modelagem em dutos que estão saindo do reservatório de petróleo ou que estão no fundo do oceano. Para modelar a solubilidade do asfalteno em óleo em refinarias, um modelo que não contempla o efeito da pressão é utilizado. Para este trabalho, portanto, é usada a teoria de solução regular. Em comparação com a teoria de solução ideal, na teoria de solução regular, a não idealidade da fase líquida é calculada levando em conta as diferentes interações presentes entre as espécies em solução, por meio do conceito de densidade de energia coesiva. Seguindo os resultados de Santos et al. (2017), o modelo de Flory-Huggins com a modificação de Kikic et al. (1980) (FHK) obteve os melhores resultados na predição da solubilidade dos asfaltenos, usando o parâmetro de solubilidade de Hansen. Porém, determinar o volume molecular de um óleo cru é inviável por ser uma mistura com um grande número de componentes, não sendo assim utilizado o parâmetro de solubilidade de Hansen. Medir as contribuições separadamente, como exposto na seção 1.5.2., seria difícil. Ademais, de acordo com os resultados de Santos et al. (2017), o modelo que obteve melhores resultados depois do FHK foi o modelo de solução regular com parâmetro de solubilidade de Hildebrand, que foi o modelo escolhido para esse trabalho. Os cálculos foram feitos usando o parâmetro de Hildebrand, que possui modelos empíricos e verificáveis.

Na modelagem desse sistema, realiza-se um balanço material do asfalteno precipitado, acoplado a um balanço de energia em um volume infinitesimal do trocador de calor. As seções a seguir ficam divididas entre o balanço de massa, o balanço de energia do trocador de calor, a modelagem termodinâmica e uma seção acerca da simulação do programa. Detalhes do

desenvolvimento das equações do balanço de massa e energia podem ser vistos nos apêndices A e B, respectivamente, no final deste documento. Este trabalho analisa a aplicação do modelo desenvolvido frente a sistemas cujos dados experimentais estão disponíveis na literatura. Os dados de simulação da deposição de partículas em superfícies aquecidas são comparados aos dados de deposição experimentais dos respectivos autores. Análises termodinâmicas dos óleos e dos sistemas comparados também serão feitas. Por último, uma simulação de deposição com um trocador de calor casco-tubo multipasse é feita utilizando um dos óleos da literatura.

2.1. Balanço de massa

De acordo com Kurup et al. (2011), o balanço material das partículas de asfalto é dado por:

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = -v_z \frac{\partial C_s}{\partial z} - k_p (C_s - C_{eq}) \quad (2.1.1)$$

$$\frac{\partial C_p}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 C_p}{\partial z^2} - v_z \frac{\partial C_p}{\partial z} + k_p (C_s - C_{eq}) - k_{ag} C_p - k_d C_p \quad (2.1.2)$$

Condições iniciais:

$$t = 0 \rightarrow C_s = C_0, C_p = 0$$

Condições de contorno:

$$z = 0 \rightarrow C_s = C_0, C_p = 0$$

$$z = L \rightarrow \frac{\partial C_p}{\partial z} = 0$$

sendo k_p a constante de precipitação (s^{-1}); k_{ag} a constante de agregação (s^{-1}); k_d a constante de deposição (s^{-1}); L o comprimento axial do tubo (m), v_z a velocidade do fluido no tubo na direção axial (m/s), D_a o coeficiente de dispersão axial (m^2/s), C_0 a concentração inicial de asfalto solubilizado (kg/m^3), C_p a concentração de asfalto precipitado (kg/m^3), C_s a concentração de asfalto solubilizada (kg/m^3) e C_{eq} a concentração máxima de asfalto no equilíbrio termodinâmico (kg/m^3).

A equação 2.1.1 corresponde ao balanço de massa de asfalto flocoado disperso no óleo. Nesta equação, o termo do lado esquerdo da igualdade corresponde à variação de massa no volume de controle, o primeiro termo do lado direito da igualdade corresponde ao termo advectivo e o segundo à taxa de precipitação. A concentração C_{eq} corresponde à solubilidade do asfalto no óleo. Quando C_s é maior que C_{eq} , então esse asfalto em excesso irá precipitar até que sua concentração se iguale à concentração de equilíbrio. Essa concentração de equilíbrio é calculada segundo o modelo termodinâmico apresentado na seção 2.3.

Na equação 2.1.2 do balanço de massa de asfalto, o primeiro e o segundo termo à direita da igualdade correspondem à taxa difusiva e advectiva, respectivamente, seguido das taxas de geração e consumo desse precipitado. Nessa abordagem, as moléculas são precipitadas sob a forma de uma unidade primária. Essas moléculas podem agregar ou depositar, assim, são incluídas as taxas de agregação e deposição. Neste modelo, considera-se que somente essas unidades primárias podem depositar, ou seja, se elas agregam, elas não depositam mais (KURUP et al, 2011). Dado que a velocidade do fluido é considerada como constante ao longo do tubo, não se leva em conta efeitos da parede do tubo. Para as reações de agregação e deposição, são considerados mecanismos de primeira ordem por simplicidade. Kurup et al. (2011), ao trabalharem com essa equação em tubos de produção de petróleo, consideraram que apenas o grupo precipitado pode voltar a solubilizar – agregados e depositados não voltam. Nesse trabalho, será adotada a mesma abordagem. Para mais detalhes acerca do desenvolvimento do balanço de massa, consultar o Apêndice A.

As equações são construídas com o parâmetro empírico coeficiente de dispersão axial (D_a). Esse coeficiente não é o coeficiente de difusão molecular porque, segundo Nauman (2002), no regime turbulento, a difusão turbulenta, devido aos componentes de velocidade flutuante, domina a difusão molecular e a difusividade efetiva é aumentada a ponto de virtualmente eliminar os gradientes radiais e causar quantidades possivelmente significativas de mistura na direção axial. A transferência de massa ocorre apenas no sentido axial.

O coeficiente de dispersão axial depende do regime de escoamento. Para regime laminar, o perfil de velocidade não é plano e para isso, o coeficiente é calculado segundo a equação (NAUMAN, 2002):

$$D_a = D_m + \frac{v_z^2 R_t^2}{48D_m} \quad (2.1.3)$$

sendo D_m a difusividade da partícula (m^2/s) e R_t o raio do tubo (m). Para regime turbulento, Nauman apresenta uma correlação que combina resultados experimentais com teóricos, em que o número adimensional Peclet (Pe) é calculado a partir do número de Reynolds e da difusividade molecular medida pelo número de Schmidt (Sc). Porém a dependência da difusividade é pequena para partículas com Reynolds maiores que 5000. Com esses dados, foi extraído uma expressão polinomial a partir de um ajuste de pontos que correlacionasse Peclet e Reynolds.

O balanço de agregados e a taxa de deposição são calculados usando o mesmo princípio do balanço material apresentado por Kurup et al. (2011),

$$\frac{\partial C_{ag}}{\partial t} = -v_z \frac{\partial C_{ag}}{\partial z} + k_{ag} C_p \quad (2.1.4)$$

$$\frac{\partial m_d}{\partial t} = \frac{k_d C_p D}{4} \quad (2.1.5)$$

sendo C_{ag} a concentração de asfalto agregado (kg/m^3) e m_d a taxa de deposição do asfalto (kg/m^2s). Para o cálculo da espessura do depósito, fazemos a consideração mais simples de placa plana, onde a curvatura do tubo não é levada em consideração. Assim:

$$\frac{m_d}{\rho_{dep}} = \delta_{dep} \quad (2.1.6)$$

sendo δ a espessura da camada de depósito (m) e ρ_{dep} a massa específica do material depositado (kg/m^3)

2.2. Balanço de energia

Para modelar a variação de temperatura, será necessário fazer um balanço de energia no óleo e na corrente quente. Na presente análise, será considerado que a corrente fria escoar no lados dos tubos e a corrente quente escoar no lado do casco.

Seguindo a metodologia proposta por Bird, Stewart e Lightfoot (2002), o balanço de energia será a soma das energias condutivas e advectivas que entram e saem do volume de

controle mais o trabalho feito pelas vizinhanças do volume de controle e o fluxo de calor que entra vindo do fluido que está aquecendo o óleo. Além disso, para fazer o balanço de energia em um trocador casco-tubo, as seguintes considerações foram feitas:

- O volume dos tubos é proporcional ao número de tubos;
- A vazão do tubo interno é dividida pelo número de tubos por passe;
- A área de troca térmica é multiplicada pelo número de tubos;
- Para fins de avaliação do termo de advecção e acúmulo, a área da seção transversal da corrente que escoar no lado do casco é igual a área da seção transversal do casco menos a soma das áreas das seções transversais dos tubos;
- O volume da corrente que escoar no lado do casco pode ser visualizado como o volume do casco menos a soma dos volumes dos cilindros internos referentes aos tubos;
- As propriedades dos fluidos são consideradas constantes;
- A variação de temperatura na parede do tubo não é levada em conta.

Mais detalhes sobre o desenvolvimento do balanço de energia são fornecidos no Apêndice B. Considerando o trocador casco tubo do tipo 1-1, temos o seguinte sistema de equações:

$$\begin{cases} \frac{\partial T_{\acute{o}leo}}{\partial t} = \alpha_{\acute{o}leo} \frac{\partial^2 T_{\acute{o}leo}}{\partial z^2} - v_{z\acute{o}leo} \frac{\partial T_{\acute{o}leo}}{\partial z} + \frac{4U}{\rho_{\acute{o}leo} c_{p\acute{o}leo} D_i} (T_{aq} - T_{\acute{o}leo}) \\ \frac{\partial T_{aq}}{\partial t} = \alpha_{aq} \frac{\partial^2 T_{aq}}{\partial z^2} - v_{zaq} \frac{\partial T_{aq}}{\partial z} - \frac{4U n_t D_i}{\rho_{aq} c_{p_{aq}} (D_e^2 - n_t D_i^2)} (T_{aq} - T_{\acute{o}leo}) \end{cases} \quad (2.2.1)$$

Condição inicial:

$$t = 0 \rightarrow T_{\acute{o}leo} = T_{\acute{o}leo_{entrada}}; \quad T_{aq} = T_{aq_{entrada}}$$

Condição de contorno:

$$z = 0 \rightarrow T_{\acute{o}leo} = T_{\acute{o}leo_{entrada}}; \quad \frac{\partial T_{aq}}{\partial z} = 0$$

$$z = L \rightarrow \frac{\partial T_{\acute{o}leo}}{\partial z} = 0; \quad T_{aq} = T_{aq_{entrada}}$$

sendo ρ a viscosidade do fluido (kg/m^3), c_p é a capacidade calorífica do fluido ($\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$), k é a condutividade térmica ($\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$), α é a difusividade térmica do fluido, U é o coeficiente

global de troca térmica (W/m^2K), D_i é o diâmetro interno dos tubos (m), D_e é o diâmetro externo dos tubos (m), n_t é o número de tubos, L é o comprimento do trocador de calor (m), $T_{\text{óleo entrada}}$ é a temperatura do óleo na entrada do trocador (K) e $T_{\text{aq entrada}}$ é a temperatura da corrente quente na entrada do trocador (K).

O coeficiente global de troca térmica está associado à soma das resistências térmicas oferecidas pelo trocador de calor, sendo estas a resistência convectiva do óleo a ser aquecido, a resistência do depósito na parede do tubo, a resistência condutiva do material que compõe o tubo e a resistência convectiva associada à corrente quente (adota-se como hipótese que a corrente quente não deposita). Matematicamente, tem-se:

$$U = \frac{1}{\frac{1}{h_{\text{óleo}}} \left(\frac{D_e}{D_i}\right) + \frac{m_d}{\rho_{dep} k_{dep}} \left(\frac{D_e}{D_i}\right) + \frac{D_e \ln\left(\frac{D_e}{D_i}\right)}{2k_{tb}} + \frac{1}{h_{aq}}} \quad (2.2.2)$$

Considerando a resistência condutiva da parede do tubo desprezível

$$U = \frac{1}{\frac{1}{h_{\text{óleo}}} \left(\frac{D_e}{D_i}\right) + \frac{m_d}{\rho_{dep} k_{dep}} \left(\frac{D_e}{D_i}\right) + \frac{1}{h_{aq}}} \quad (2.2.3)$$

sendo D_e o diâmetro externo dos tubos (m), D_i o diâmetro interno dos tubos (m), k_{dep} é a condutividade térmica da camada de depósito ($W/(m \cdot K)$) e k_t a condutividade térmica dos tubos ($W/(m \cdot K)$).

O cálculo do coeficiente de convecção envolve aproximações práticas, utilizando números adimensionais apropriados. Para o óleo que passa pelos tubos, utiliza-se a correlação de *Gnielinski*:

$$\frac{hD_i}{k} = \frac{\left(\frac{f}{8}\right) (Re - 1000) Pr}{1 + 12,7 \left(\frac{f}{8}\right)^{\frac{1}{2}} \left(Pr^{\frac{2}{3}} - 1\right)} \quad (2.2.4)$$

em que D_i é diâmetro interno dos tubos (m), f é o fator de atrito de Darcy, Re é o número de Reynolds, Pr é o número de Prandtl e h é o coeficiente de convecção ($W/(m^2K)$). Para a corrente

quente, que passa pela região do casco, calcula-se o coeficiente de convecção com a equação desenvolvida por Kern (1999):

$$\frac{hD_{eq}}{k} = 0,36Re^{0,55}Pr^{\frac{1}{3}}\left(\frac{\mu}{\mu_{parede}}\right)^{0,14} \quad (2.2.5)$$

sendo D_{eq} o diâmetro equivalente (m); μ a viscosidade do fluido (Pa·s), μ_{parede} a viscosidade do fluido na temperatura da parede do tubo interno (Pa·s). Para o cálculo dos grupos adimensionais, é usado o diâmetro equivalente (considerando um arranjo quadrado):

$$D_{eq} = \frac{4\left(Pt^2 - \frac{\pi D_e^2}{4}\right)}{\pi D_e} \quad (2.2.6)$$

sendo Pt o passo entre os tubos (m) e D_e o diâmetro externo dos tubos (m).

2.2.1. Múltiplos passes

Quando o trocador de calor contém múltiplos passes, algumas equações precisam ser alteradas. Para essas equações neste trabalho, será considerado um passe no casco e múltiplos passes nos tubos (e.g., 1-2, 1-4, etc.). O número de tubos considerado, agora, é o número de tubos por passe, tanto do tubo como do casco:

$$n_{tp_{tubo}} = \frac{n_t}{n_{pt}} \quad (2.2.7)$$

sendo $n_{tp_{tubo}}$ o número de tubos por passe, n_t o número total de tubos e n_{pt} o número de passes nos tubos. Para o casco, a corrente quente se relaciona com diferentes temperaturas nos tubos para um mesmo volume de controle. A taxa de transferência de calor a partir da corrente quente no volume de controle será a soma das taxas transferidas por passe do tubo:

$$dQ = U_1 A_1 \Delta T_1 + U_2 A_2 \Delta T_2 + \dots + U_n A_n \Delta T_n = \sum_{i=1}^{n_{pt}} U_i A_i \Delta T_i \quad (2.2.8)$$

na qual A_i é a área por passe.

Chegamos, assim, às seguintes equações:

$$\left(\frac{dT_{\acute{o}leo}}{dt}\right)_i = \alpha_{\acute{o}leo} \frac{\partial^2 T_{\acute{o}leo}}{\partial z^2} - (-1)^m v_{z\acute{o}leo} \frac{\partial T_{\acute{o}leo}}{\partial z} + \frac{4U_i D_{Te}}{\rho_{\acute{o}leo} c_{p\acute{o}leo} D_{Ti}^2} (T_{aq} - T_{\acute{o}leo}) \quad (2.2.9)$$

$$\frac{dT_{aq}}{dt} = \alpha_{aq} \frac{\partial^2 T_{aq}}{\partial z^2} + v_{zaq} \frac{\partial T_{aq}}{\partial z} - \frac{4n_t D_{Te} n_{pc}}{\rho_{aq} c_{p_{aq}} n_{pt} (D_s^2 - n_t D_{Ti}^2)} \sum_{i=1}^{n_{pt}} U_i \Delta T_i \quad (2.2.10)$$

em que m indicará o sentido do fluxo. Por definição, será considerado $m = 1$ para fluxo da esquerda para a direita e $m = 2$ para fluxo no sentido contrário.

Condição inicial:

$$t = 0 \rightarrow T_{\acute{o}leo} = T_{\acute{o}leo_{entrada}}; \quad T_{aq} = T_{aq_{entrada}}$$

Condição de contorno:

$$z = 0 \rightarrow T_{\acute{o}leo} = T_{\acute{o}leo_{entrada}}; \quad \frac{\partial T_{aq}}{\partial z} = 0$$

$$z = L \rightarrow \frac{\partial T_{\acute{o}leo}}{\partial z} = 0; \quad T_{aq} = T_{aq_{entrada}}$$

Realizaram-se também os cálculos de perda de carga desenvolvidos por Kern (1999). A perda de carga no casco é a soma das perdas que ocorrem no feixe e nos bocais.

$$\Delta P_s = \frac{\Delta P_f}{\rho g} + \frac{\Delta P_{ns,i}}{\rho g} + \frac{\Delta P_{ns,o}}{\rho g} \quad (2.2.11)$$

sendo ΔP_s a perda de carga total no casco, ΔP_f a perda de carga no feixe, $\Delta P_{ns,i}$ a perda de carga no bocal de entrada e $\Delta P_{ns,o}$ a perda de carga no bocal de saída.

sendo

$$\frac{\Delta P_f}{\rho g} = f \frac{D_s(N+1)}{D_{eq}} \left(\frac{v_s^2}{2g} \right) \left(\frac{\mu}{\mu_{parede}} \right)^{-0.14} \quad (2.2.12)$$

$$f = 1,728Re - 0,188, \quad 500 \leq Re \leq 1 \times 10^6 \quad (2.2.13)$$

$$\frac{\Delta P_{ns}}{\rho g} = K_{ns} \frac{v_{ns}^2}{2g} \quad (2.2.14)$$

em que N é o número de chicanas, D_{eq} é o diâmetro equivalente (m), v_s é a velocidade do fluido no casco (m/s), g é a aceleração da gravidade (m/s^2), f é o fator de atrito e v_{ns} é a velocidade do fluido no bocal do casco (m/s). Para regime turbulento:

$$K_{ns,i} = 1 \quad (2.2.15)$$

$$K_{ns,o} = 0,5 \quad (2.2.16)$$

sendo $K_{nt,i}$ no bocal de entrada e $K_{ns,o}$ no bocal de saída. A perda de carga nos tubos é a soma das perdas que ocorrem nos tubos propriamente ditos, no cabeçote e nos bocais

$$\Delta P_t = \frac{\Delta P_{tb}}{\rho g} + \frac{\Delta P_h}{\rho g} + \frac{\Delta P_{nt,i}}{\rho g} + \frac{\Delta P_{nt,o}}{\rho g} \quad (2.2.17)$$

em que ΔP_t é a perda de carga total, ΔP_{tb} é a perda de carga nos tubos, ΔP_h é a perda de carga nos cabeçotes, $\Delta P_{nt,i}$ é a perda de carga no bocal de entrada e $\Delta P_{nt,o}$ é a perda de carga no bocal de saída. Sendo:

$$\frac{\Delta P_{tb}}{\rho g} = f \frac{n_{pt}L}{D_i} \left(\frac{v_t^2}{2g} \right) \left(\frac{\mu}{\mu_{parede}} \right)^{-0.14} \quad (2.2.18)$$

$$\frac{\Delta P_h}{\rho g} = K_h n_{pt} \left(\frac{v_t^2}{2g} \right) \quad (2.2.19)$$

$$\frac{\Delta P_{nt}}{\rho g} = K_{nt} \frac{v_{nt}^2}{2g} \quad (2.2.20)$$

em que

$$f = 0,014 + \frac{1,056}{Re^{0,42}}, \quad Re \geq 3380 \quad (2.2.21)$$

$$n_{pt} = 1 \rightarrow K_h = 0,9 \quad (2.2.22)$$

$$n_{pt} > 1 \rightarrow K_h = 1,6 \quad (2.2.23)$$

sendo D_i é o diâmetro interno dos tubos (m), v_t é a velocidade do fluido nos tubos (m/s), g é a aceleração da gravidade (m/s^2), f é o fator de atrito, v_{nt} é a velocidade do fluido nos bocais dos tubos (m/s) e n_{pt} é o número de passes nos tubos. Para regime turbulento:

$$K_{nt,i} = 1 \quad (2.2.24)$$

$$K_{nt,o} = 0,5 \quad (2.2.25)$$

sendo $K_{nt,i}$ na entrada do tubo e $K_{nt,o}$ na saída do tubo. Para o cálculo da resistência térmica da incrustação (R_f) no trocador multipasse, é feito o cálculo da média das resistências térmicas em todo o tubo:

$$R_{f\text{ médio}} = \frac{1}{n_{pt}L} \int_0^z \frac{\delta_{dep}}{k_{dep}} dz \quad (2.2.26)$$

2.3. Modelo termodinâmico

No modelo de solução regular, a energia de Gibbs em excesso é calculada como

$$\frac{G^E}{RT} = \left(\sum x_i \frac{V_i}{RT} \right) \frac{1}{2} \left(\sum_j \sum_k \varphi_i \varphi_j (\delta_i - \delta_j)^2 \right) \quad (2.3.1)$$

em que G^E é a energia de Gibbs em excesso (J/mol), V_i é o volume molar (m^3/mol), x_i é a fração molar, R é a constante universal dos gases ($MPa \cdot m^3 / (mol \cdot K)$), T é a temperatura do sistema (K), φ_i é a fração volumétrica, δ_i e δ_j são os parâmetros de solubilidade das espécies ($MPa^{0,5}$).

Com isso, é necessário saber o δ_i das substâncias puras, o volume molar das substâncias puras e as temperaturas e composição do sistema. Santos et al. (2017) fazem a modelagem termodinâmica da estabilidade do asfalto usando uma adaptação da teoria de solução regular, aplicando a relação de equilíbrio líquido-líquido (ELL) resultante do princípio da isofugacidade:

$$f_{asph}^S = \gamma_{asph} x_{asph} f_{asph}^0 \quad (2.3.2)$$

sendo f_{asph}^S a fugacidade do asfalto na fase 1, f_{asph}^0 a fugacidade do asfalto na fase 2, γ_{asph} o coeficiente de atividade do asfalto, x_{asph} a fração molar do asfalto. O coeficiente de atividade será de acordo com o modelo adotado. Na abordagem clássica do ELL, a fugacidade do asfalto puro floculado (f_{asph}^S) seria igual à fugacidade de referência do asfalto em solução (f_{asph}^0) e a relação $x_{asph}^\beta \gamma_{asph}^\beta$ seria igual à unidade, pois ambos seriam líquidos puros na temperatura do sistema. Porém, de acordo com Santos et al. (2017):

“A noção física da agregação dos asfaltos que está implícita no modelo de solubilidade utilizado nesta tese é de que o asfalto floculado é uma entidade coloidal, pois é assumido que, ainda que os asfaltos presentes nas diferentes fases existam como um líquido na temperatura do sistema, o arranjo molecular dos mesmos nas diferentes fases é diferente, e, portanto, possuem propriedades físico-químicas distintas. Um dos efeitos imediatos dessa consideração é que os valores das fugacidades dos asfaltos puros nas diferentes fases não são iguais e devem ser levadas em consideração nos cálculos do ELL” (SANTOS, 2017, p. 108).

Assim, os referidos coeficientes de fugacidade são diferentes e a razão entre eles não é 1. Usando solução regular para o cálculo do coeficiente de atividade:

$$\ln(\gamma_{asph}) = \varphi_{\acute{o}leo}^2 \frac{V_{m_{asph}}}{RT} (\delta_{\acute{o}leo} - \delta_{asph})^2 \quad (2.3.3)$$

$$\varphi_i = \frac{x_i V_i}{\sum_j x_j V_j} \quad (2.3.4)$$

A concentração do equilíbrio termodinâmico será:

$$C_{eq} = \frac{x_{asph} m_{mix}}{M_{mix} V_{mix} (1 - x_{asph})} \quad (2.3.5)$$

sendo C_{eq} a concentração máxima de asfalteno solubilizado no óleo (kg/m^3), M_{mix} a massa molar da mistura óleo/precipitante (kg/mol), V_{mix} o volume da mistura óleo/precipitante (m^3) e m_{mix} a massa da mistura óleo/precipitante (kg). No caso do óleo não estar misturado a um precipitante, então ao invés da propriedade da mistura, usa-se a propriedade do óleo puro.

2.4. Caracterização das correntes

O cálculo do parâmetro de solubilidade é baseado em Vargas e Chapman (2010), que correlaciona o parâmetro com a massa específica do óleo. Para calcular o parâmetro de solubilidade em diferentes temperaturas, é usada a equação 1.5.14, de Vargas et al. (2009), válida até temperaturas de $70\text{ }^\circ\text{C}$. A massa molar média do óleo, quando não fornecida, foi calculada segundo a expressão de Nwankwo e Nwankwo (2020), que correlaciona a massa molar média ao $^\circ\text{API}$ do óleo:

$$M_{avg} = 7700^\circ\text{API}^{-1,25} \quad (2.4.9)$$

sendo a massa molar resultante em g/mol . O cálculo foi realizado em uma temperatura média entre as temperaturas de entrada e saída do trocador de calor. Para o óleo, os dados utilizados foram retirados a partir das relações descritas por Polley et al. (2002), que se encontram na Tabela 3.

Tabela 3 – Resumo das propriedades físicas estimadas do petróleo bruto

Propriedade	Correlação (T em $^\circ\text{C}$)
Densidade ρ (kg/m^3)	$\rho = 917 - 0,833T$
Viscosidade μ ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	$\mu = 0,0985e^{406/T}$
Capacidade calorífica c_p ($\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$)	$c_p = 1940 + 3T$
Condutividade térmica k ($\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)	$k = 0,145 - 0,0001T$

Fonte: POLLEY et al. (2002).

Para óleos de baixo grau API, foi utilizada a expressão de Alomair et al. (2016) para o cálculo de densidade:

$$\rho = 1,072408845 - 0,00652625API - 0,0006639T \quad (2.4.10)$$

com a temperatura em °C e a densidade em g/cm³. As informações sobre a massa molar e a densidade dos precipitantes foram retiradas do NIST – *National Institute of Standards and Technology* (LINSTROM; MALLARD, 2022).

Para fazer a caracterização do asfalteno, a partir do exposto no tópico de revisão bibliográfica e os estudos lá mencionados, foi definida a massa molar do asfalteno como sendo de 1 kg/mol, como escolhido por Santos et al. (2017), e a densidade definida como 1190 kg/m³ para asfaltenos oriundos de óleos leves e 1250 kg/m³ para asfaltenos oriundos de óleos pesados, escolha fundamentada nos estudos de Powers et al. (2016). O parâmetro de solubilidade do asfalteno, a 25 °C, é calculado pela equação 1.5.18, de Amjad-iranagh et al. (2015). Para temperaturas diferentes, foi utilizada a equação 1.5.20, de Barton (1991), assim como os valores de k_i da Tabela 2, no final da seção 1.5.

2.5. Simulação

A solução numérica do modelo adotado foi implementada em *Matlab*®. Para resolver o modelo, primeiro os balanços de massa e energia foram adimensionados, sendo o adimensionamento da equação de massa a mesma já apresentada em Kurup et al. (2011). Todas as unidades são utilizadas no sistema MKS de medidas, ficando assim:

$$\frac{\partial C_S}{\partial \theta} = -\frac{\partial C_S}{\partial Z} - Da_p(C_S - C_{EQ}) \quad (2.5.1)$$

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - \frac{\partial C}{\partial Z} + Da_p(C_S - C_{EQ}) - Da_{ag}C - Da_dC \quad (2.5.2)$$

$$\frac{\partial C_{AG}}{\partial \theta} = -\frac{\partial C_{AG}}{\partial Z} + Da_{ag}C \quad (2.5.3)$$

$$\frac{\partial m_D}{\partial \theta} = Da_dC \quad (2.5.4)$$

sendo

$$Pe = \frac{v_z L}{D_a}, Da_{ag} = \frac{k_{ag} L}{v_z}, Da_p = \frac{k_p L}{v_z}, Da_d = \frac{k_d L}{v_z}$$

$$C = \frac{C_p}{C_0}, C_S = \frac{C_s}{C_0}, C_{EQ} = \frac{C_{eq}}{C_0}, Z = \frac{z}{L}, \theta = \frac{t v_z}{L}$$

Condições iniciais:

$$\theta = 0 \rightarrow C_S = 1, C = C_{AG} = C_D = 0$$

Condições de contorno:

$$Z = 0 \rightarrow C_S = 1, C = C_{AG} = C_D = 0$$

$$Z = 1 \rightarrow \frac{\partial C_p}{\partial Z} = \frac{\partial C_s}{\partial Z} = \frac{\partial C_{AG}}{\partial Z} = \frac{\partial C_D}{\partial Z} = 0$$

Já para o balanço de energia, tem-se:

$$\left(\frac{\partial \Phi_{\acute{o}leo}}{\partial \theta} \right)_i = \frac{1}{Pe_{\acute{o}leo}} \frac{\partial^2 \Phi_{\acute{o}leo_i}}{\partial Z^2} - \omega \frac{\partial \Phi_{\acute{o}leo_i}}{\partial Z} + H_{\acute{o}leo_i} (\Phi_{aq} - \Phi_{\acute{o}leo_i}) \quad (2.5.5)$$

$$\left(\frac{\partial \Phi_{aq}}{\partial \theta} \right) = \frac{1}{Pe_{aq}} \frac{\partial^2 \Phi_{aq}}{\partial Z^2} + \frac{\partial \Phi_{aq}}{\partial Z} - \sum_{i=1}^{n_{pt}} H_{aq_i} (\phi_{aq} - \phi_{\acute{o}leo_i}) \quad (2.5.6)$$

sendo

$$H_{\acute{o}leo_i} = \frac{4U_i D_{Te} L}{\rho_{\acute{o}leo} c_{p_{\acute{o}leo}} D_{Ti}^2 v_{zaq}}, \quad H_{aq_i} = \frac{4U_i n_t D_{Te} n_{pc} L}{\rho_{aq} c_{p_{aq}} n_{pt} (D_S^2 - n_t D_{Ti}^2) v_{zaq}}$$

Condição inicial:

$$\theta = 0 \rightarrow \Phi_{\acute{o}leo} = \frac{T_{\acute{o}leo_{entrada}}}{T_{aq_{entrada}}}, \Phi_{aq} = 1$$

Condições de contorno:

$$Z = 0 \rightarrow \Phi_{\acute{o}leo} = \frac{T_{\acute{o}leo_{entrada}}}{T_{aq_{entrada}}}, \frac{\partial \Phi_{aq}}{\partial Z} = 0$$

$$Z = 1 \rightarrow \frac{\partial \Phi_{\acute{o}leo}}{\partial Z} = 0, \Phi_{aq} = 1$$

Após o adimensionamento, foi feita a discretização por diferenças finitas com a aproximação por diferenças centrais, utilizando o método das linhas. Esse método foi escolhido para que assim a derivada no tempo fosse mantida e, com isso, fosse possível a utilização dos pacotes de integração de equações diferenciais ordinárias, disponíveis no *Matlab*, otimizando o tempo de resolução, comparado com a discretização completa. Detalhes do adimensionamento e da discretização das equações podem ser vistos nos apêndices C e D, respectivamente.

Usando o *solver* “ode45” do *Matlab*, que resolve as equações diferenciais por meio do método de *Runge-Kutta* de 4ª ordem, as equações do balanço de energia apresentaram instabilidade numérica. Assim, foram utilizados os *solver* “ode15s” e “ode 23tb”. O “ode15s” é um método de ordem variável. É um *solver* de várias etapas — normalmente precisa das soluções em vários pontos de tempo anteriores para calcular a solução atual. Já o “ode23tb” é uma implementação de TR-BDF2 (regra trapezoidal com diferenciação para trás de segunda ordem), uma fórmula implícita de Runge-Kutta com um primeiro estágio que é um passo de regra trapezoidal e um segundo estágio que é uma fórmula de diferenciação para trás de segunda ordem. Esses *solvers* levam em conta a instabilidade numérica, usando passos de tempo menores na resolução das equações.

2.6. Estimação de parâmetros

As equações de deposição dependem do valor das constantes de precipitação, agregação e deposição para modelarem corretamente a deposição dos asfaltos. Essas constantes precisam ser determinadas ao sistema ao qual as equações estão relacionadas e as características do óleo. O processo de resolução do modelo para comparação dos dados de deposição com a literatura foi feito empregando um procedimento de estimação de parâmetros para a determinação da C_{eq} , k_p , k_{ag} e k_d , tal como ilustrado na Figura 3.

O procedimento de estimação de parâmetros baseia-se na minimização da função descrita na equação 2.5.7, correspondendo à minimização da soma dos quadrados dos resíduos entre os dados de deposição experimentais e os gerados pelo modelo, de acordo com a expressão:

$$Fobj = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (X_{exp} - X_{modelo})^2 \quad (2.5.7)$$

sendo X os dados de espessura da camada de depósito ou a taxa de deposição. A minimização é feita através a função *fminsearch* do *Matlab*, que utiliza o método simplex de otimização. Obtendo-se C_{eq} , para calcular a razão de fugacidade $\left(\frac{f_{asph}^0}{f_{asph}^s}\right)$, segue-se o processo inverso da equação 2.3.5, calculando a fração mássica de asfalteno pela expressão 2.5.8, tendo, assim, apenas a razão e fugacidade como variável a se encontrar na equação 2.3.2.

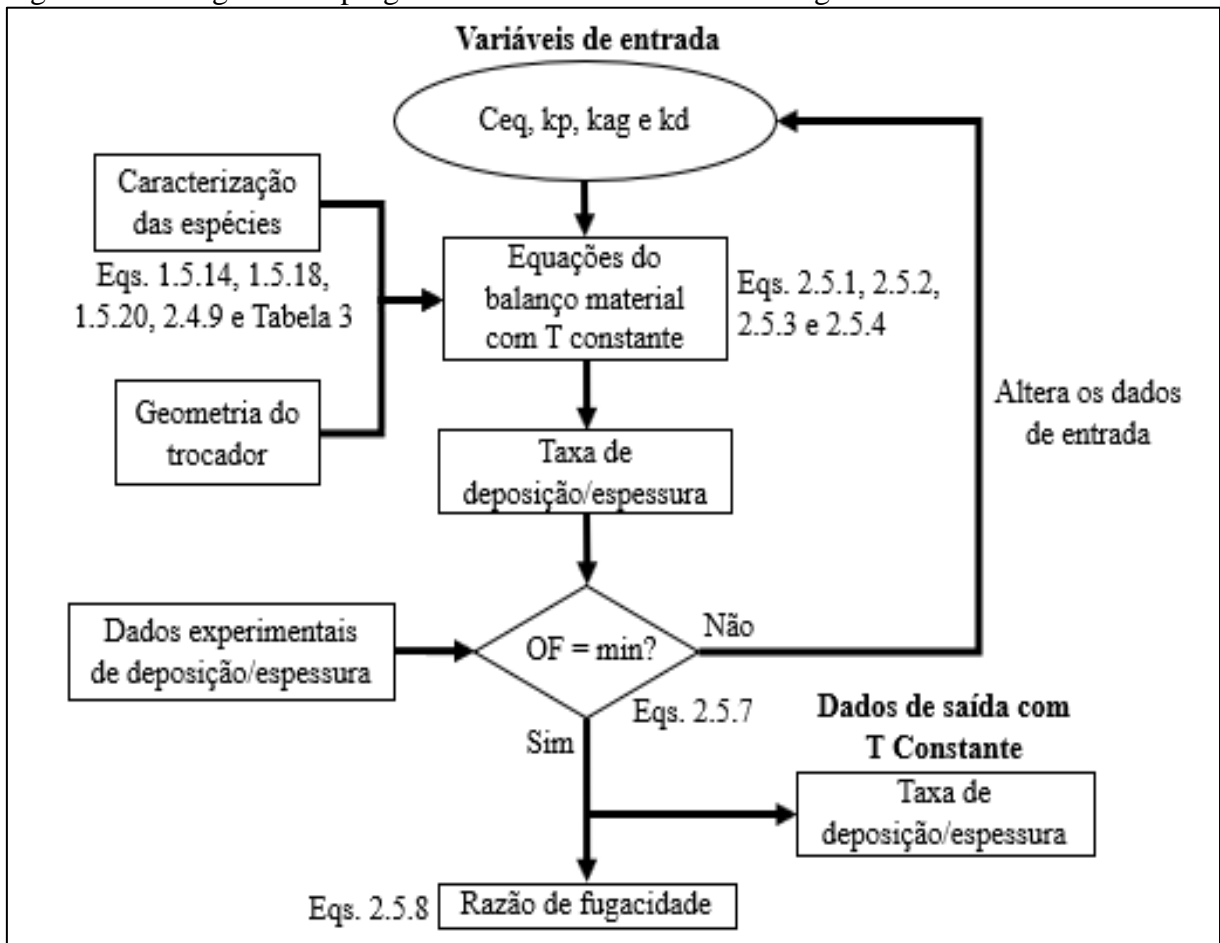
$$x_{asph} = \frac{C_{eq}M_{mix}V_{mix}}{m_{mix} + C_{eq}M_{mix}V_{mix}} \quad (2.5.8)$$

O processo de resolução da equação termodinâmica é parecido com o problema de equilíbrio líquido-vapor. Para tal, dado o valor de temperatura do sistema, varia-se a razão de fugacidade até que se encontre o valor que leva a função a zero, como escrito a seguir:

$$Fobj = x_{asph}^0 \gamma_{asph}^0 - \frac{f_{asph}^0}{f_{asph}^s} \quad (2.5.9)$$

Esse problema, tendo a razão de fugacidade como incógnita, é resolvido usando a função *fzero* do *Matlab*.

Figura 3 - Fluxograma do programa e do cálculo da razão de fugacidade.



Fonte: O autor, 2022

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No intuito de validar a simulação e avaliar a capacidade do modelo proposto neste trabalho em prever a deposição de asfaltenos, este foi comparado com dados experimentais de deposição em superfícies aquecidas. Foram usados os dados de 4 trabalhos: Watkinson (1968), Srinivasan (2008), Jamialahmadi et al. (2009) e Kurup et al. (2011).

Como Kurup et al. (2011) foi o artigo de referência para o balanço material proposto nesta dissertação, este foi usado para validar a rotina de cálculo apresentada na Figura 3. Estes autores fazem um experimento em que um óleo, misturado com pentadecano (C_{15}) – para estimular a precipitação dos asfaltenos – passa por tubos capilares a temperatura constante em regime laminar. Após isso, um perfil da deposição é extraído, a partir do qual os autores testam o seu modelo. É o resultado desse modelo, e não os dados experimentais, que são usados como referência de validação aqui. Um resumo dos dados se encontram nas Tabelas 4, 5 e 6, que apresentam, respectivamente, as propriedades físicas do óleo e os dados usados para os dois testes feitos por Kurup et al. (2011) em seu experimento.

Tabela 4 – Propriedades físicas e teste SARA do óleo de referência, proposto por Kurup et al. (2011).

Saturados	62,9 %
Aromáticos	21,4 %
Resinas	13,3 %
Asfaltenos	2,42 %
ρ do precipitante	0,74 g/mL
ρ do óleo	0,85 g/mL
ρ da mistura	0,82 g/mL
μ da mistura	3.95 mPa.s

Fonte: KURUP et al. (2011)

Tabela 5 – Condições de operação no teste 1 em Kurup et al. (2011).

Temperatura	70 °C
Fração volumétrica do óleo	76 % v/v
Comprimento do tubo	106 ft
Diâmetro do tubo	0,02 in
Vazão	4 mL/h
Tempo de operação	63,2 h
k_p	$1,45 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
k_d	$1,31 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$
k_{ag}	$5,07 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

Fonte: KURUP et al. (2011)

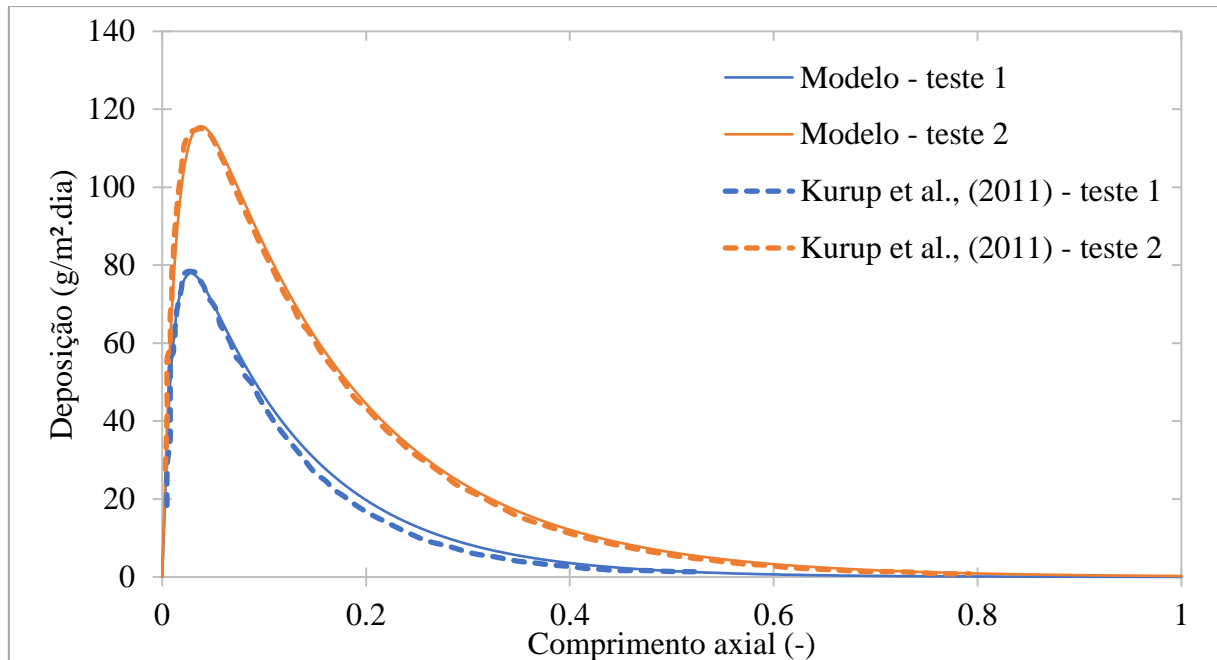
As constantes k_p , k_d e k_{ag} foram mantidas as mesmas que o autor utilizou em seu modelo, variando-se apenas a C_{eq} . Com isso, encontrou-se a razão de fugacidade, cujo valor será empregado posteriormente. Os resultados se encontram na Figura 4.

Tabela 6 – Condições de operação no teste 2 em Kurup et al. (2011).

Temperatura	70 °C
Fração volumétrica do óleo	76 % v/v
Comprimento do tubo	105 pés
Diâmetro do tubo	0,03 polegadas
Vazão	11,7 mL/h
Tempo de operação	35,9 horas
k_p	$1,45 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
k_d	$1,31 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$
k_{ag}	$5,07 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

Fonte: KURUP et al. (2011)

Figura 4 – Comparação entre o modelo matemático de Kurup et al. (2011) e o modelo deste trabalho.



Fonte: Dados experimentais: KURUP et al. (2011); Resultados do modelo: O autor, 2022

Apesar de os autores terem usado um modelo termodinâmico diferente, os dados de deposição preditos pelo modelo aqui desenvolvido foram praticamente iguais àqueles reportados por eles, nos dois casos testados. A temperatura do sistema foi mantida constante, a 70 °C. Isso implica que a C_{eq} é uniforme ao longo de todo o tubo, já que a temperatura é o

principal agente de mudança da concentração de equilíbrio no modelo termodinâmico. Uma das premissas adotadas por Santos (2017), comentada na seção 2.3, e que é consequência direta da abordagem aqui utilizada, é que o valor da razão de fugacidade é independente da composição da fase líquida, uma vez que o estado de referência dos asfaltenos é independente da composição da fase líquida (SANTOS, 2017). Isso leva à conclusão de que a razão de fugacidade é uma característica individual de cada asfalteno e não dependente de temperatura. Esse argumento usado na resolução do modelo é útil em problemas nos quais há variação da temperatura, como será comentado mais à frente, uma vez que se necessita apenas do cálculo em uma temperatura para replicar a outros valores de temperatura.

As temperaturas no teste 1 e no teste 2 foram as mesmas. Sendo C_{eq} a mesma para ambos, os testes foram resolvidos simultaneamente. Com isso, há duas funções a serem minimizadas. Para resolver isso, foi utilizada outra função de minimização, sendo esta a soma dos quadrados dos resíduos de cada função. Assim:

$$Fobj = \min(f_1(x), f_2(x), \dots, f_n(x)) = f_1(x) + f_2(x) + \dots + f_n(x) = \sum_{i=1}^n f_i(x) \quad (3.1)$$

Sendo

$$f_1(x) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (X_{exp1} - X_{modelo})^2 \quad (3.2)$$

$$f_2(x) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (X_{exp2} - X_{modelo})^2 \quad (3.3)$$

em que n é o número de pontos experimentais e X_{exp_i} são os dados de comparação. Assim, ficamos com:

$$Fobj = \min(f_1(x), f_2(x)) = \frac{1}{n} \left\{ \sum_{i=1}^n [(Y_{exp1} - Y_{modelo}) + (Y_{exp2} - Y_{modelo})]^2 \right\} \quad (3.4)$$

As propriedades do C_{15} foram retiradas do NIST (LINSTROM; MALLARD, 2022). A mistura de óleo + pentadecano foi tratada como um componente único, seguindo a mesma abordagem de Santos et al. (2017), com suas propriedades calculadas usando médias molares

$$M_{mix} = \sum_i x_i M_i \quad (3.5)$$

O parâmetro de solubilidade da mistura foi calculado usando:

$$\delta_{mix} = \sum_i \varphi_i^* \delta_i \quad (3.6)$$

em que:

$$\varphi_i^* = \frac{\varphi_i}{1 - \varphi_{asfalteno}} \quad (3.7)$$

Após a estimativa inicial, usando o *solver* ode45, foi necessário um intervalo de discretização (N_z) de 150 para obtenção da Figura 4. A variância dos dados do modelo em relação aos dados experimentais foi feita a partir do coeficiente de determinação (R^2). A C_{eq} encontrada foi de 11,5162 kg/m³ e a razão de fugacidade de 2,3894x10⁻³. Na Tabela 7, uma síntese dos valores encontrados com diferentes N_z :

Tabela 7 – Valores de C_{eq} , razão de fugacidade, tempo de execução e teste de ajuste para diferentes números de pontos de discretização N_z .

N_z	100	150	200
Razão de fugacidade	2,3846x10 ⁻³	2,3894x10 ⁻³	2,4283x10 ⁻³
C_{eq} (kg/m ³)	11,4933	11,5162	11,7043
R^2 – teste 1	0,9196	0,9570	0,9513
R^2 – teste 2	0,8849	0,9647	0,9850

Fonte: O autor, 2022

3.1. Comparação da deposição com dados experimentais

O modelo foi comparado contra outros dados experimentais da literatura. Jamialahmadi et al. (2009) fizeram um experimento em que óleo escoou através de um tubo cuja superfície foi aquecida através de serpentinas. A temperatura do óleo foi mantida constante e os autores

variaram a temperatura da parede, a velocidade de escoamento e a concentração de asfalto no óleo. Esse óleo é misturado a pentano (C₅) para estimular a precipitação. As propriedades físico-químicas do óleo estão dispostas na Tabela 8.

Tabela 8 – Propriedades físicas, teste SARA e condições de operação em Jamialahmadi et al. (2009).

Saturados	52,49 %
Aromáticos	41,04 %
Resinas	5,48 %
Asfaltenos	0,99 %
ρ do precipitante	554,63 kg/m ³
ρ do óleo	864 kg/m ³
ρ da mistura	766.97 kg/m ³
μ do precipitante	0,1315 mPa.s
μ do óleo	1,6369 mPa.s
μ da mistura	0,8481 mPa.s
Temperatura <i>bulk</i>	85 °C
Fração volumétrica do óleo	66,74 % v/v
Comprimento do tubo	0,16 m
Diâmetro do tubo	0,0238 m
Tempo de operação	410 horas

Fonte: JAMIALAHMADI et al. (2009)..

As informações do n-pentano foram extraídas do NIST, porém como a temperatura do experimento está acima da temperatura de ebulição normal do pentano, foram utilizadas as propriedades do pentano na pressão de saturação para o cálculo das propriedades termodinâmicas. A viscosidade média e a densidade média foram calculados a partir das expressões de Saryazdi et al. (2013) e Ramos-Pallares et al. (2017), respectivamente.

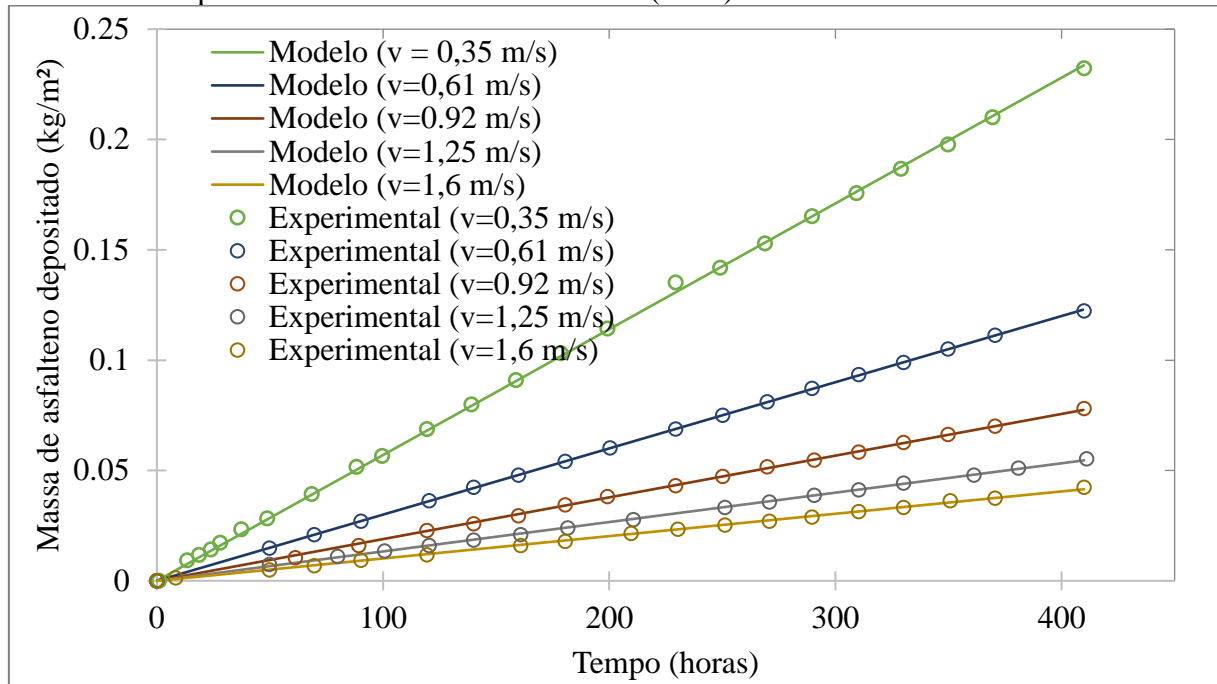
$$\rho_{mix} = \left[\frac{w_1}{\rho_1} + \frac{w_2}{\rho_2} - w_1 w_2 \left(\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2} \right) \beta_{1,2} \right]^{-1} \quad (3.1.1)$$

$$\log(\log(\mu_{mix} + 1)) = w_1 A_1 + w_2 A_2 - w_1 w_2 A_1 A_2 \alpha_{1,2} \quad (3.1.2)$$

$$A_i = \log(\log(\mu_i + 1)) \quad (3.1.3)$$

em que os subscritos 1 e 2 referem-se ao óleo e ao precipitante respectivamente, onde w é a fração mássica, ρ é a viscosidade na temperatura do experimento, μ é a viscosidade na temperatura do experimento e $\alpha_{1,2}$ e $\beta_{1,2}$ são parâmetros calculados de interação entre o óleo e o precipitante. O resultado da modelagem pode ser visto na Figura 5.

Figura 5 – Comparação entre os resultados do modelo utilizado neste trabalho e os dados experimentais de Jamialahmadi et al. (2009).



Fonte: O autor, 2022

Ao determinar a estimativa inicial de k_p , k_d , k_{ag} e C_{eq} , não há uma referência a partir da qual se possa escolher um valor. Então as estimativas iniciais foram escolhidas próximas aos valores utilizados na validação da rotina de cálculo, em Kurup et al. (2011). Tais escolhas não garantiram que a rotina de cálculo encontraria resultados apropriados, assim sendo, foram necessárias algumas mudanças nas escolhas das estimativas iniciais após a verificação dos resultados que se geravam. Dessa forma, após várias tentativas no aperfeiçoamento da estimativa inicial, conseguiu-se um resultado apropriado. Os resultados foram sumarizados e constam na Tabela 9.

Nas simulações, todas as 5 corridas foram calculadas ao mesmo tempo, sendo minimizadas usando a equação 3.0.1. As 5 corridas ocorrem na mesma temperatura. Isso significa que as condições de precipitação são as mesmas para todas elas, tendo, assim, a mesma constante de precipitação. Assim como a temperatura é constante, a taxa de agregação é constante, já que a viscosidade permanece a mesma. Como o Jamialahmadi et al. (2009) comenta, se a deposição fosse dependente da reação na superfície, ela seria independente da velocidade. Porém, como há 5 velocidades diferentes e a velocidade afeta a deposição, existem 5 constantes de deposição a serem calculadas.

Dado que os comprimentos das seções aquecidas no referido experimento são curtos, a temperatura de saída do óleo no seio da fase fluida não é muito maior que a temperatura de

entrada, podendo-se atribuir temperatura constante. Porém, diferentemente do que foi mostrado nas comparações anteriores, para os casos a seguir foram considerados que a temperatura do óleo varia ao longo do tubo, por haver mais informações disponíveis sobre o experimento.

Tabela 9 – Valores de C_{eq} , razão de fugacidade, tempo de execução em Jamialahmadi et al. (2009).

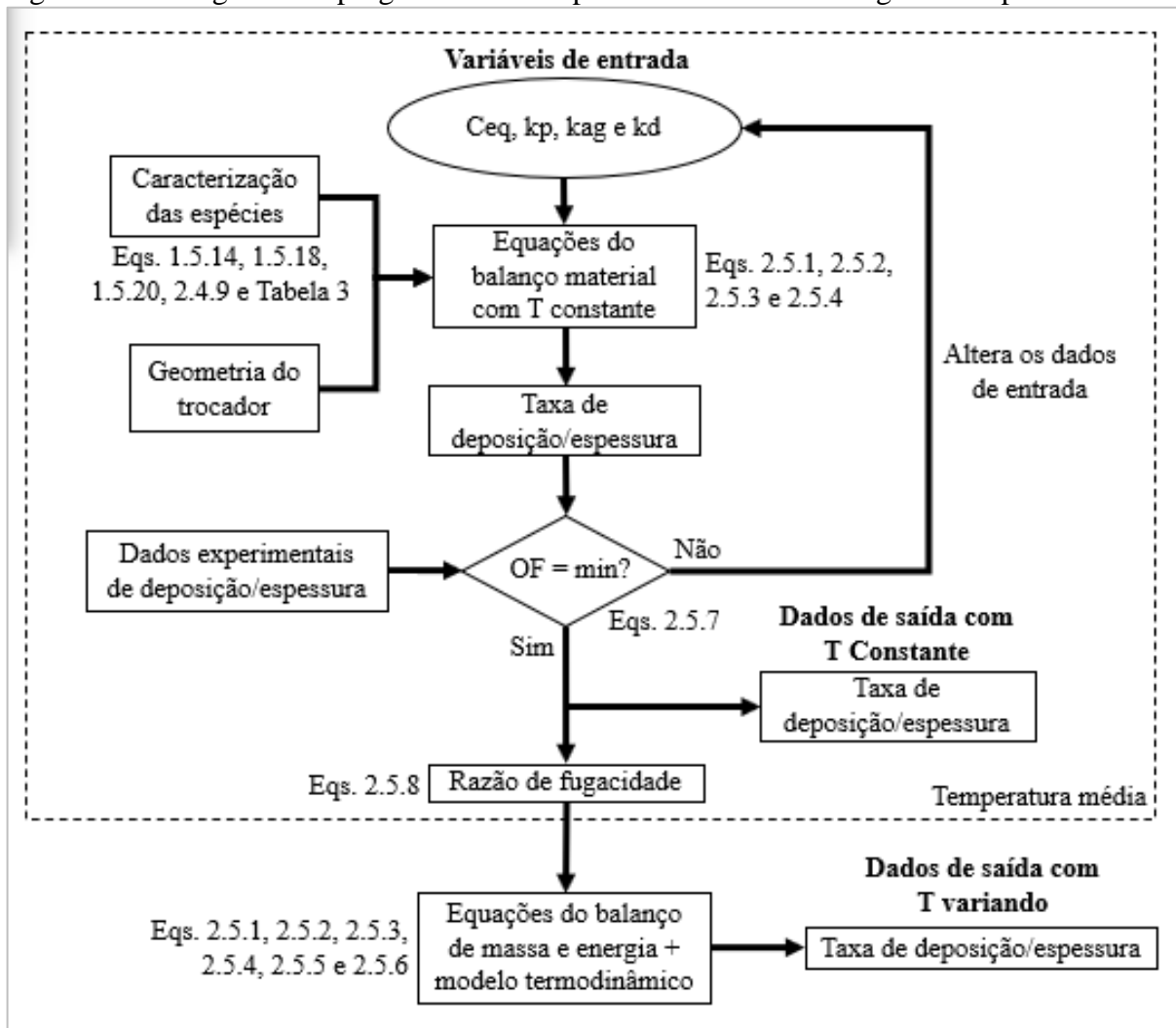
N_z	50
$C_{eq} (kg/m^3)$	0,158
Razão de fugacidade	$3,9497 \times 10^{-5}$
$k_p (s^{-1})$	0,13166
$k_{ag} (s^{-1})$	$1,469 \times 10^{-6}$
$k_d (s^{-1}) - v = 0,35 \text{ m/s}$	$9,3239 \times 10^{-5}$
$k_d (s^{-1}) - v = 0,61 \text{ m/s}$	$8,2512 \times 10^{-5}$
$k_d (s^{-1}) - v = 0,92 \text{ m/s}$	$7,6866 \times 10^{-5}$
$k_d (s^{-1}) - v = 1,25 \text{ m/s}$	$7,3465 \times 10^{-5}$
$k_d (s^{-1}) - v = 1,6 \text{ m/s}$	$7,2054 \times 10^{-5}$
R^2	0,99 (para as 5 corridas)

Fonte: O autor, 2022.

Nesses estudos, a estrutura do programa teve uma modificação, ficando como mostra a Figura 6. Nela, o cálculo da C_{eq} e das constantes é feito considerando a média das temperaturas de entrada e saída do experimento, fazendo com que seus valores sejam na verdade valores médios. Todas as propriedades são calculadas considerando esta temperatura. O procedimento é o mesmo da rotina já anteriormente usada. Após a determinação da razão de fugacidade, por ser a mesma para diferentes temperaturas, ela é usada para determinar a variação da C_{eq} ao longo do comprimento do tubo. Usando os valores de k_p , k_{ag} e o k_d anteriormente encontrados, o perfil da taxa de deposição é calculado, agora considerando a variação de temperatura.

Em Srinivasan (2008), no estudo da deposição, o óleo passa por 10 cm de comprimento de uma superfície aquecida. Diferente dos estudos anteriores, a superfície aquecida não é a parede externa do tubo de escoamento, mas uma sonda colocada internamente ao longo do eixo axial, fazendo com que a área de escoamento desse óleo seja anular. O óleo circula pelo tubo sem o uso de um agente precipitante a uma temperatura média de 275,35 °C. A temperatura da superfície foi considerada como constante ao longo do tubo, de 371 °C. O perfil da resistência de depósito (R_f) experimental, além do perfil da variação do coeficiente global (U) foram reportados pelo autor. Um resumo das propriedades fornecidas pode ser encontrado na Tabela 10.

Figura 6 – Fluxograma do programa com temperatura variando ao longo do tempo.



Fonte: O autor, 2022

Para minimizar a função objetivo, tanto os dados de R_f como também a variação de U ao longo do tempo foram usados, segundo a equação 3.0.1. Os resultados estão apresentados nas Figuras 7,8 e 9.

O modelo consegue prever muito bem situações em que a deposição possui um comportamento linear ao longo do tempo, porém, quando a deposição possui um comportamento assintótico, o modelo começa a apresentar limitações.

Como mostram os resultados, os dados experimentais possuem um leve perfil assintótico que a modelagem não consegue acompanhar. O modelo da forma como ele é descrito, onde apenas a variação no plano axial é considerada, não mostra a real tendência do comportamento de R_f e U . Mesmo a inclusão da temperatura da superfície na modelagem não levaria a resultados melhores mantendo o modelo unidimensional, sem considerar variações na coordenada radial. A espessura experimental estimada no ponto de medição do autor foi de 84

μm enquanto neste trabalho, ela foi calculada como sendo $13,5 \mu\text{m}$. Ainda assim, o modelo descreve muito bem o comportamento, seguindo a tendência da curva de deposição. O gráfico de U mostra que o resultado deste trabalho possui uma leve tendência assintótica, porém não comparável à do experimento.

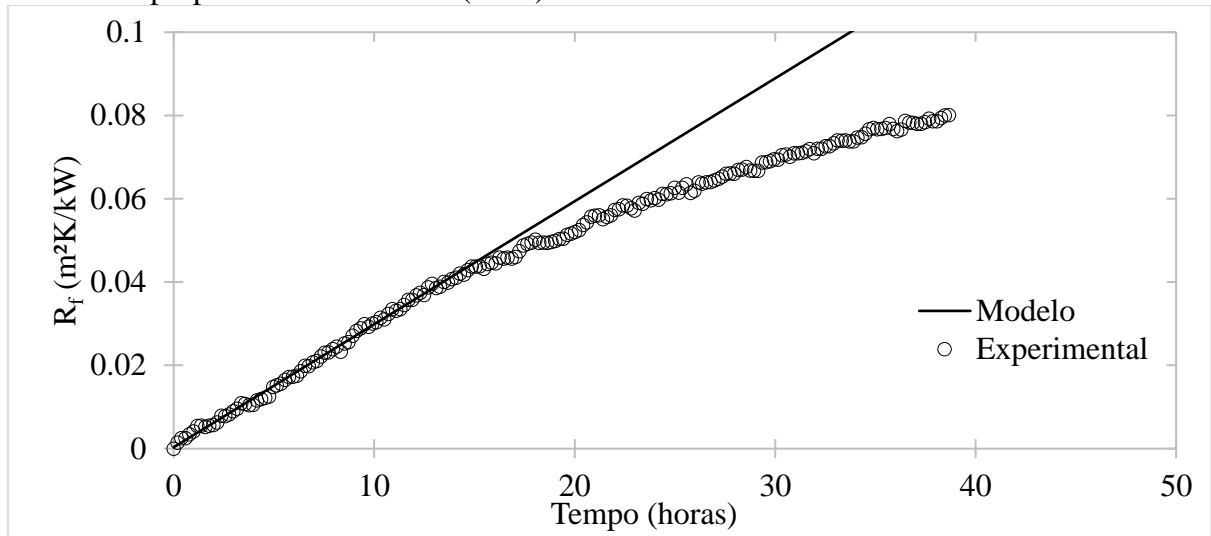
Tabela 10 – Propriedades físicas e condições de operação em Srinivasan, (2008).

°API	35,8
Densidade relativa	0,85
Densidade absoluta	845,1 kg/m ³
Densidade (15°C)	853,4 kg/m ³
Fração mássica de asfalto (C ₅)	3,13 %
Fração mássica de asfalto (C ₇)	2,05 %
Viscosidade (25 °C)	0,0273 Pa.s
D hidráulico	0,0052 m
Comprimento da seção aquecida	0,102 m
Posição do termopar	0,078 m
Temperatura do bulk na entrada (t=0)	272 °C
Temperatura do bulk na saída (t=0)	284 °C
Temperatura média da superfície (t=0)	372,65 °C
Temperatura do bulk na entrada (t final)	269 °C
Temperatura do bulk na saída (t final)	280 °C
U_{limpo}	4,4879 kW/m ² K
Velocidade do óleo	0,75 m/s
Reynolds de escoamento	5085
Tempo de operação	41,2 horas
ρ do óleo (275 °C)	698,55 kg/m ³
μ do óleo (275 °C)	0,5388 mPa.s
Massa de óleo	4,5 kg

Fonte: SRINIVASAN, 2008

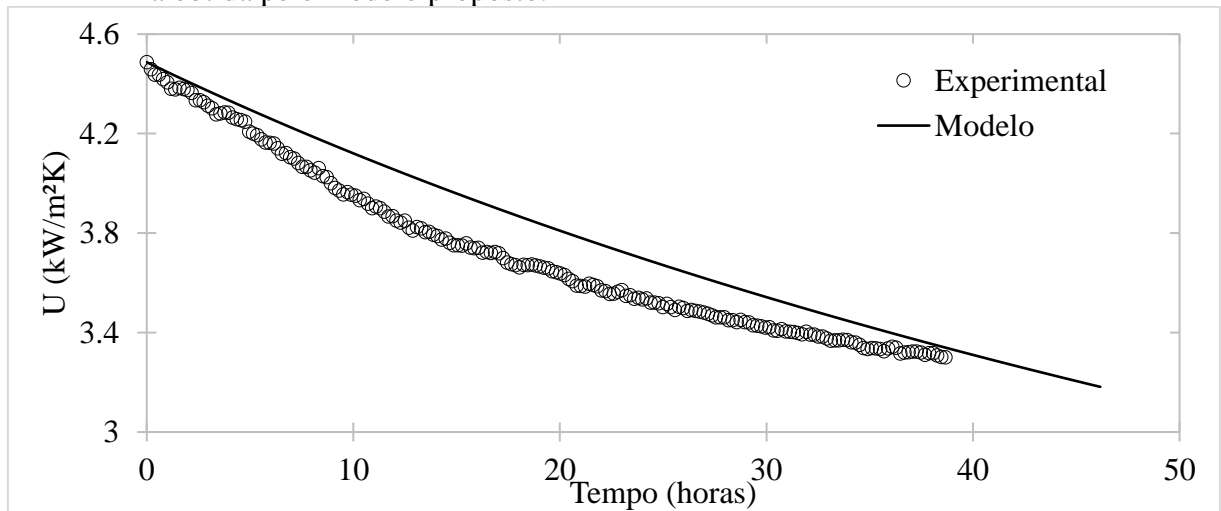
Nesta simulação, foram testados $N_z = 50$ e 150 , utilizando o mesmo princípio de convergência adotado na simulação anterior. Na Tabela 11 está um resumo dos valores encontrados para diferentes valores de N_z . A escolha das estimativas iniciais não foi diferente da usada no experimento anterior, porém como há mais de uma função para comparar e como k_d afeta tanto R_f como U ao mesmo tempo, não houve tantos problemas para se chegar a um valor apropriado. Dado que há uma quantidade grande de pontos experimentais, um valor alto de N_z não torna a execução demorada.

Figura 7 – Curva de resistência térmica do depósito (R_f) experimental e a gerada pelo modelo proposto em Srinivasan (2008).



Fontes: Dados experimentais: SRINIVASAN (2008); resultados de modelagem: O autor, 2022.

Figura 8 – Curva do coeficiente global de troca térmica (U) experimental (Srinivasan, 2008) e a obtida pelo modelo proposto.



Fontes: Dados experimentais: SRINIVASAN (2008); resultados do modelo: O autor, 2022.

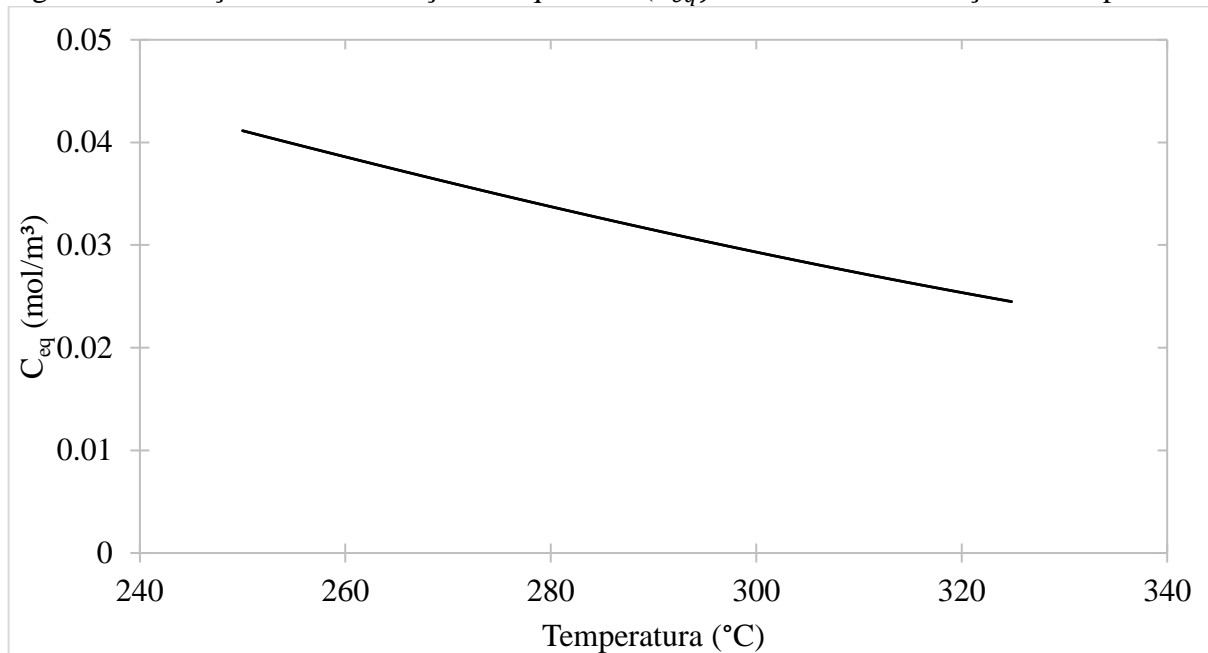
Tabela 11 – Valores das constantes, razão de fugacidade, tempo de execução para diferentes valores de N_z em Srinivasan, (2008).

N_z	50	150
R^2 em R_f	0,614	0,608
R^2 em U	0,824	0,826
k_{ag}	$6,882 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$	$9,363 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$
k_p	$0,01971 \text{ s}^{-1}$	$0,02021 \text{ s}^{-1}$
k_d	$0,002645 \text{ s}^{-1}$	$0,002555 \text{ s}^{-1}$
Razão de fugacidade	$1,0646 \times 10^{-5}$	$7,1895 \times 10^{-6}$

Fonte: O autor, 2022.

O valor da C_{eq} varia ao longo do eixo, já que a temperatura do óleo muda, como mostra a Figura 9. Com isso, teremos um valor de C_{eq} para cada N_z , diferente dos primeiros experimentos, na qual se entendia que haveria o mesmo valor de C_{eq} para todo o eixo axial. Seu valor diminui com o aumento da temperatura, indicando que quanto maior a temperatura, menor a capacidade do óleo de solubilizar os asfaltenos. Este comportamento não é regra, podendo ocorrer o fenômeno oposto (da C_{eq} aumentar com a temperatura, porém esse assunto será explorado na seção 3.2). Neste caso, o baixo valor da C_{eq} indica a baixa capacidade do óleo de solubilizar o asfalteno, mas que não indica necessariamente que haverá precipitação, já que a precipitação só ocorre se a concentração de asfalteno solubilizado for maior que a C_{eq} .

Figura 9 – Variação da concentração de equilíbrio (C_{eq}) do asfalteno em função da temperatura.



Fonte: O autor, 2022.

Watkinson (1968) propôs uma metodologia experimental similar, em que o óleo passa por uma seção aquecida. Diferentemente de Srinivasan (2008), que usa uma sonda interna para aquecer o óleo, Watkinson aquece a parede externa do tubo de escoamento. Seus resultados geram um claro perfil assintótico, de valor mais baixo em intensidade para um tempo de experimento muito maior. Na Tabela 12 se encontram os dados do experimento.

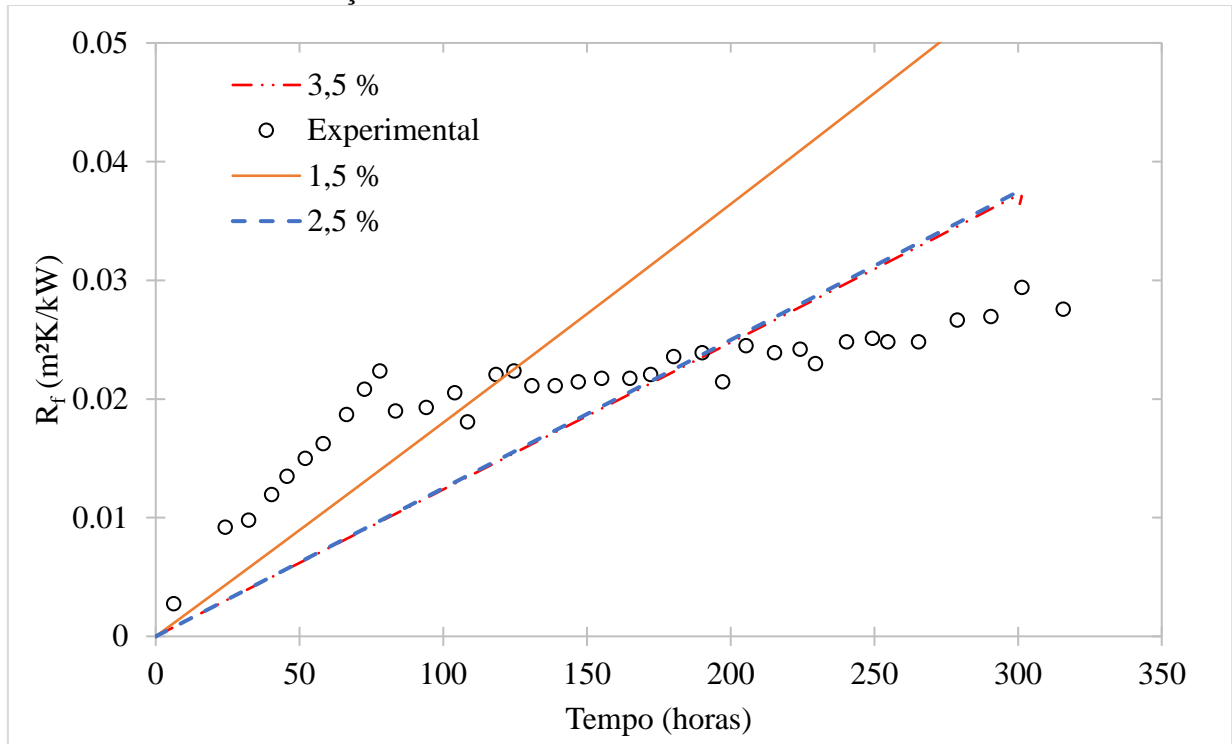
Tabela 12 – Propriedades físicas e condições de operação em Watkinson, (1968).

	0,797 (210 °F)
Densidade relativa	0,783 (250 °F)
	0,765 (300 °F)
	1,61 cP (210 °F)
Viscosidade cinemática	1,24 cP (250 °F)
	0,95 cP (300 °F)
Número de Prandtl	20 (220 °F)
Diâmetro interno	0,009119 m
Diâmetro externo	0,009525 m
Comprimento da seção aquecida	0,627 m
Temperatura do bulk na entrada (t=0)	98,8 °C
Temperatura do bulk na saída (t=0)	104,4 °C
Temperatura do bulk na entrada (t final)	99 °C
Temperatura do bulk na saída (t final)	104,67 °C
U_{limpo}	4,4058 kW/m ² K
Velocidade do óleo	5,19 m/s
Reynolds de escoamento	29200
Tempo de operação	300,6 horas
Vazão mássica	0,2464 kg/s

Fonte: WATKINSON, (1968).

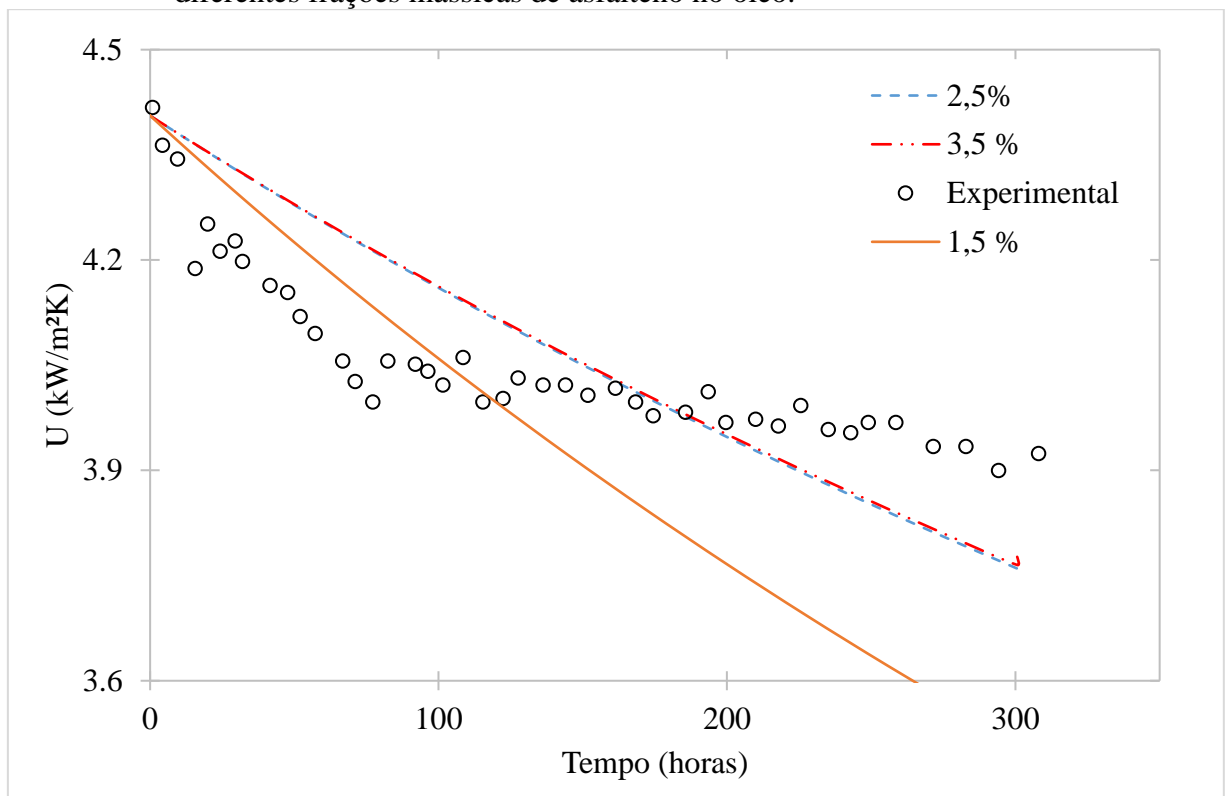
O cálculo foi feito seguindo o mesmo procedimento apresentado na Figura 6. A temperatura média do experimento é de 101,8 °C. Watkinson usou uma série de termopares ao longo do eixo axial, a fim de obter o perfil da temperatura da parede ao longo do comprimento e os dados da temperatura média de cada ponto foram reportados pelo autor. A partir dos valores médios, fez-se o ajuste polinomial das temperaturas para se obter um polinômio que descrevesse o comportamento da temperatura da superfície. Porém, diferentemente de Kurup et al. (2011), Jamialahmadi et al. (2009) e Srinivasan (2008), Watkinson não apresenta informações sobre a composição do óleo, logo não há informação sobre a quantidade de asfalto no óleo. Pelos dados de densidade relativa apresentado na Tabela 12, pode-se deduzir que o óleo usado é um óleo leve. Com isso, é provável que a quantidade de asfalto no óleo seja baixa. Com isso, a Figura 10 apresenta o R_f deste modelo, supondo que a fração mássica do asfalto pode assumir os valores de 1,5 %, 2,5 % e 3,5 %.

Figura 10 – Curva de R_f experimental (WATKINSON, 1968) e a obtida neste trabalho, para diferentes frações mássicas de asfalto no óleo.



Fonte: Dados experimentais: WATKINSON (1968); resultados do modelo: O autor (2022).

Figura 11 – Curvas de U experimental (WATKINSON, 1968) e a obtida neste trabalho, para diferentes frações mássicas de asfalto no óleo.



Fonte: O autor, 2022.

Pelas Figuras 10 e 11 se vê que o modelo não consegue descrever o comportamento assintótico pelos motivos já ditos anteriormente. O modelo gerado apresenta uma leve curvatura, porém não o suficiente para representar os dados experimentais com exatidão ao longo de todo o experimento pela falta de uma modelagem radial e um possível modelo de remoção dos asfaltenos.

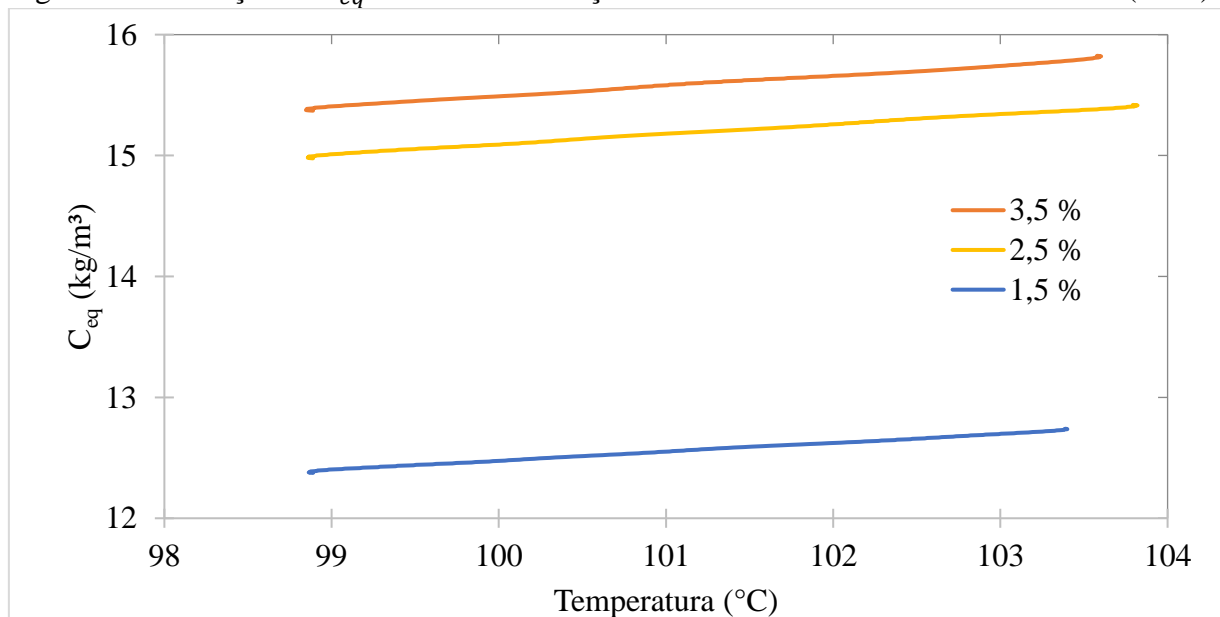
Tabela 13 – Valores das constantes, razão de fugacidade, tempo de execução para diferentes frações mássicas de asfalteno.

w% asfalteno	1,5 %	2,5 %	3,5 %
R ² em Rf	0,582	0,7148	0,70
R ² em U	0,659	0,7406	0,73
k_{ag}	$1,1085 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$	$1,3197 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$	$1,2981 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
k_p	$8,0215 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	$2,201 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	$1,0006 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
k_d	$0,02268 \text{ s}^{-1}$	$0,023345 \text{ s}^{-1}$	$0,021906 \text{ s}^{-1}$
Razão de fugacidade	$1,4939 \times 10^{-3}$	$1,8075 \times 10^{-3}$	$1,855 \times 10^{-3}$

Fonte: O autor, 2022.

A curva de equilíbrio, diferente do que ocorreu para os dados de Srinivasan (2008), é crescente em relação ao aumento de temperatura, o que significa que o aumento da temperatura favorece a capacidade do óleo em solubilizar o asfalteno, como mostra a Figura 12. Nela, A curva com 1,5 % de asfalteno possui o menor valor de C_{eq} para o mesmo intervalo de temperatura do experimento.

Figura 12 – Variação da C_{eq} em diferentes frações mássicas de asfalteno em Watkinson (1968).



Fonte: O autor, 2022.

3.2. Análise do modelo termodinâmico

Os fluxogramas da Figuras 3 e 6 resultam no cálculo das razões de fugacidades dos óleos. Como já mencionado, tal razão é única para cada asfalto. A partir dessa razão é possível fazer uma análise mais profunda na modelagem termodinâmica do modelo. A Tabela 14 lista as razões de fugacidades apresentadas nas Tabelas 7, 9, 11 e 13, além do óleo do trabalho de Santos et al. (2017) e Feiz (2015). Santos et al. (2017) verificaram algumas correlações em diferentes modelos termodinâmicos, dos quais o modelo FHK-HS foi o que melhor descreveu a relação de equilíbrio entre o asfalto e o óleo. Feiz (2015) avaliou a influência da tensão de cisalhamento, mas relatou diversas dificuldades em seus experimentos e, por isso, seus resultados não foram usados na seção 3.1. Ainda assim, usamos sua modelagem aqui. Foi escolhida a fração mássica de 3,5 % para o asfalto em Watkinson (1968) e sua razão de fugacidade equivalente.

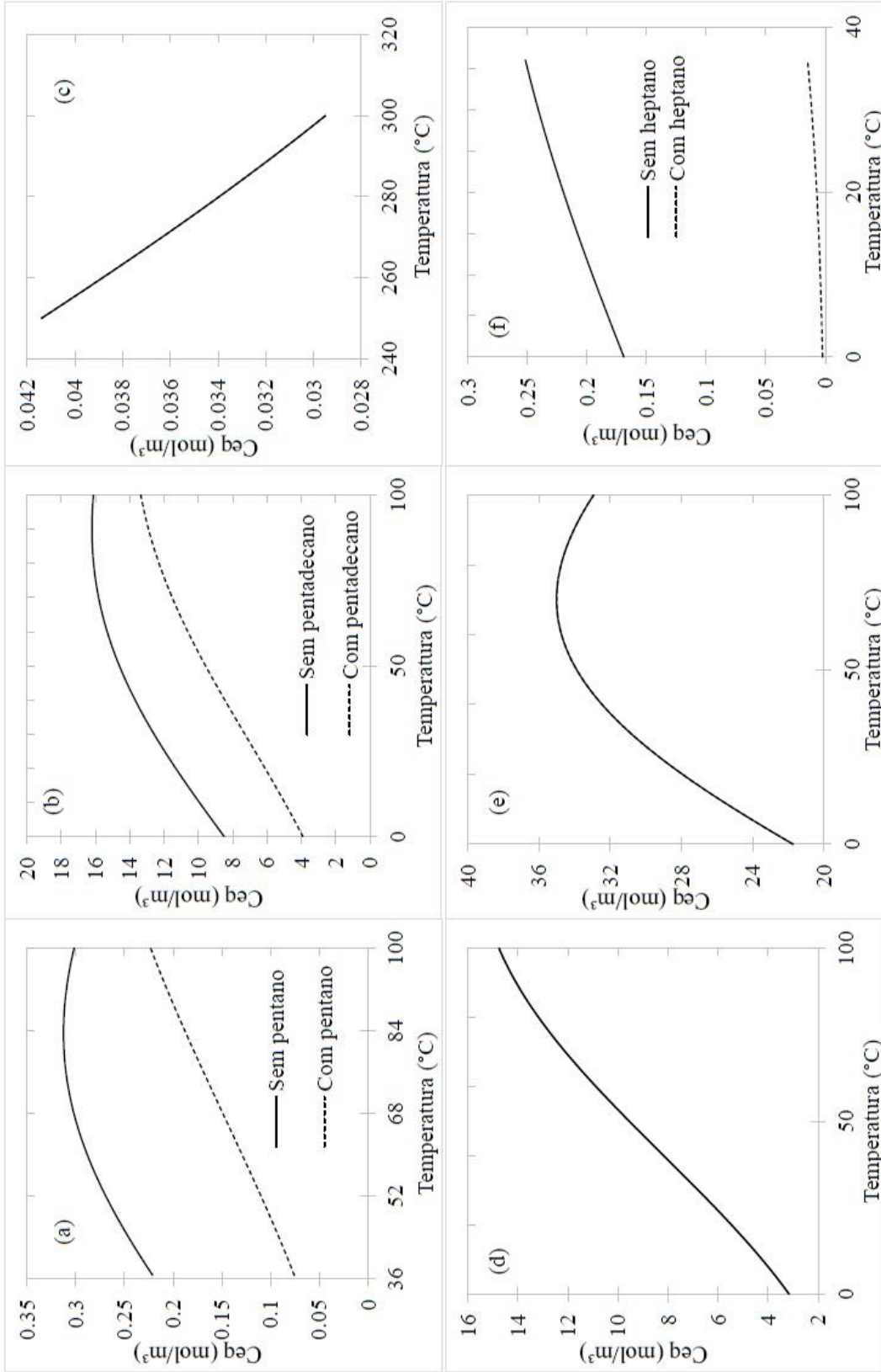
Tabela 14 – Razão de fugacidade de diferentes óleos.

Óleo de referência	Razão de fugacidade
Kurup et al. (2011)	0,0024283
Jamialahmadi et al. (2009)	0,000039497
Srinivasan (2008)	0,0000071895
Watkinson (1968)	0,001855
Feiz (2015)	0,02046
Santos et al. (2017)	0,0001772 ^b

Fonte: O autor, 2022; b) SANTOS et al., 2017.

A Figura 13 mostra a ação dos diferentes agentes precipitantes na diminuição da C_{eq} dos óleos usados nos trabalhos dos autores apresentados na Tabela 14. Foi considerada a mesma concentração de precipitante usada nos respectivos trabalhos. A C_{eq} expressa a capacidade do óleo de solubilizar asfalto, no sentido quantitativo. Uma C_{eq} alta indica um óleo que consegue manter uma grande quantidade de asfalto solubilizado em equilíbrio. Como foi dito no tópico anterior, a C_{eq} não indica que o asfalto precipitará ou não, já que a precipitação ocorrerá se houver mais asfalto solubilizado do que a quantidade que o óleo é capaz de lidar. Assim, usar um agente precipitante para estimular a precipitação de asfalto do óleo significa justamente em diminuir a C_{eq} do óleo.

Figura 13 – Efeito do precipitante na C_{eq} no modelo termodinâmico de solução regular.

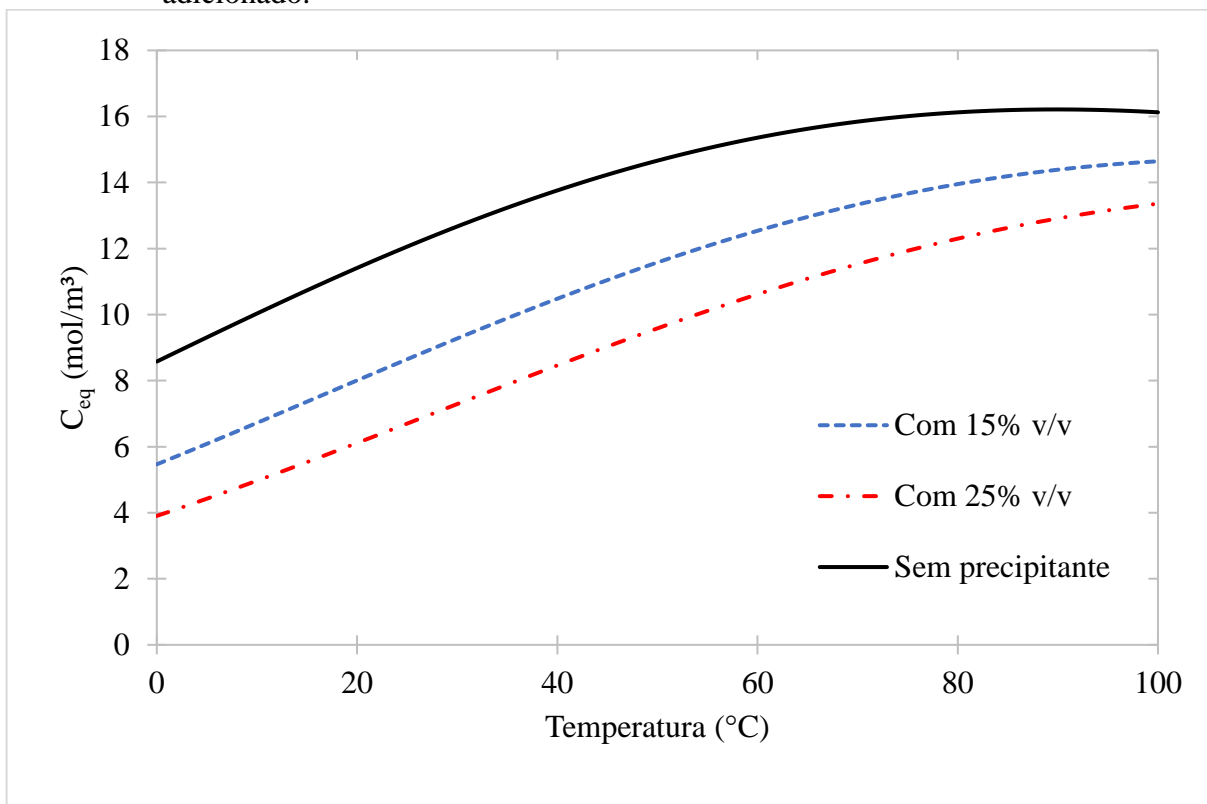


Legenda: Mistura dos respectivos óleos com seus agentes precipitantes, em que: (a) JAMIALAHMADI et al., 2009, (b) KURUP et al., 2011, (c) SRINIVASAN, 2008, (d) WATKINSON, 1968, (e) FEIZ, 2015 e (f) SANTOS et al., 2017.

Fonte: O autor, 2022.

Tal resultado foi obtido aplicando o modelo termodinâmico de solução regular com o parâmetro de solubilidade de Hildebrand e através da determinação da razão de fugacidade dos respectivos óleos, segundo o fluxograma das Figuras 3 e 6. Um óleo com menor capacidade quantitativa de manter em equilíbrio os asfaltenos solubilizados tende a precipitar mais facilmente e quanto maior for a adição de precipitante, maior vai ser a queda da curva de equilíbrio, como mostra a Figura 14, o que está em acordo aos estudos de Maqbool, Balgoa e Fogler (2009).

Figura 14 – C_{eq} do óleo de Kurup et al. (2011) para diferentes quantidades de pentadecano adicionado.



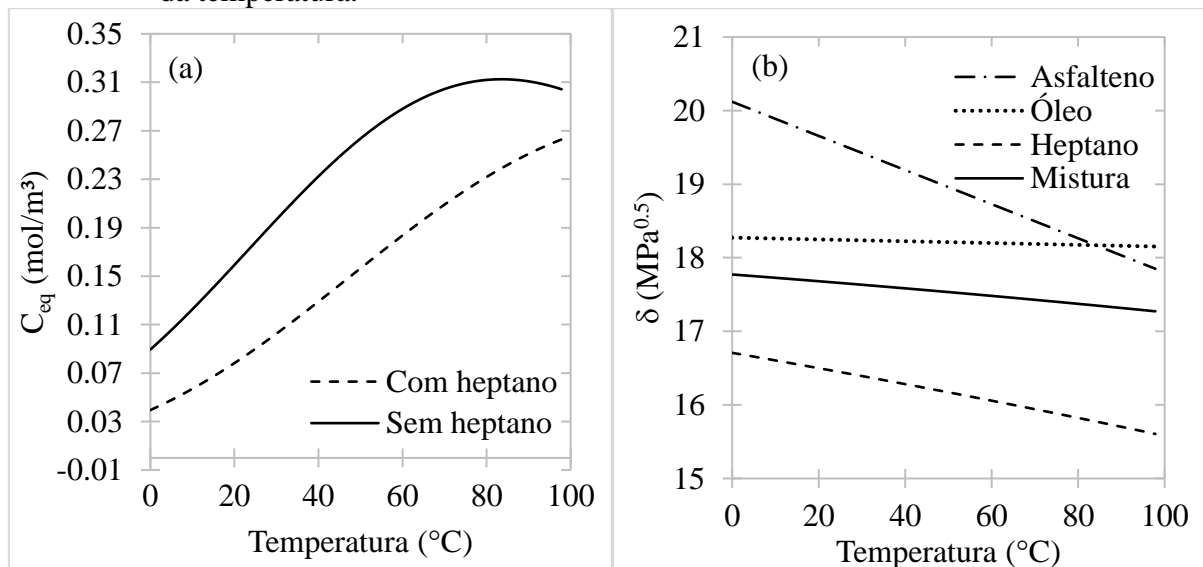
Fonte: O autor, 2022.

É importante destacar que um óleo altamente desestabilizado, *i.e.*, que possui uma concentração de asfalteno solubilizado (C_0) maior que a C_{eq} , não necessariamente levará a uma deposição alta. Um óleo com a C_{eq} muito baixa e com C_0 mais alta pode apenas levar a ter muito asfalteno floculado, que pode tanto agregar uns com os outros como pode depositar. Sua agregação ou deposição dependerá de diversos outros fatores, como a velocidade de escoamento, o diâmetro do tubo e a viscosidade do óleo.

Considerando um sistema como óleo/asfalteno e óleo/precipitante/asfalteno, o modelo de solução regular se adequa bem em descrever a relação de equilíbrio entre as espécies, como

o estudo de Santos et al. (2017) já havia mostrado. Apesar de não ser o melhor modelo descrito pelos respectivos autores, o modelo de solução regular apresentou bons resultados nos trabalhos de Santos et al. (2017) e este trabalho é uma prova de como o modelo pode descrever bem a fenomenologia de equilíbrio de fases do asfalto. Uma outra forma de ver essa relação de equilíbrio é através do parâmetro de solubilidade. A Figura 15(a) apresenta os resultados da C_{eq} prevista pelo modelo termodinâmico com o óleo de Jamialahmadi et al. (2009) misturado com 32,26% v/v de heptano. Na figura 15(b), apresenta-se a variação do parâmetro de solubilidade do óleo, asfalto, heptano e da mistura com o aumento da temperatura.

Figura 15 – Curvas de (a) concentração de equilíbrio e (b) parâmetro de solubilidade em função da temperatura.



Legenda: Em (a): variação da C_{eq} com a temperatura e em (b): variação do parâmetro de solubilidade com a temperatura. O termo “Mistura” refere-se a óleo + heptano.

Fonte: O autor, 2022.

Considerando o óleo puro, sem a mistura do agente precipitante, a curva de linha contínua do gráfico (a) representa o valor da C_{eq} para diferentes temperaturas. Essa curva possui um valor máximo, próximo de 85 °C, que indica o ponto onde o óleo tem a maior capacidade de sustentar o asfalto solubilizado em equilíbrio. Esse ponto tem seu paralelo no gráfico (b) no ponto de encontro entre a curva do óleo e a curva do asfalto, na qual o δ das espécies se iguala, o que, de acordo com a teoria de solução regular, indica que as espécies formam nesse ponto uma mistura que se comporta como ideal. Quanto maior é a distância entre o δ das espécies, menos solúveis entre si elas são, e isso se mostra nesse gráfico, em que conforme os valores se aproximam, a C_{eq} aumenta.

Quando o precipitante é misturado ao óleo, ele diminui a C_{eq} . Essa diminuição se manifesta no parâmetro de solubilidade com a inclusão da curva do δ da mistura entre óleo e precipitante (heptano), que se encontra entre as curvas do óleo e do precipitante, variando da curva do óleo até a curva do precipitante conforme a fração de precipitante adicionado. Essa curva se encontra com a do asfalto em um ponto diferente da curva do óleo, o que caracteriza um deslocamento da temperatura em que a mistura e o asfalto tem a igualdade de δ , que agora passa a ocorrer em uma temperatura mais alta, coincidindo com o ponto máximo da curva tracejada a esquerda. Quanto mais precipitante adicionado, mais longe se dá esse encontro, o que faz com que o δ do asfalto se mantenha maior que o δ da mistura por um intervalo de temperatura maior, resultando na diminuição da C_{eq} . Matematicamente, a curva da C_{eq} sem adição de precipitante na Figura 15(a) é deslocada para a direita no eixo das abscissas quando há a adição do precipitante.

É possível também analisar a partir das propriedades termodinâmicas. A partir da equação 2.3.1, considerando uma mistura binária, temos que:

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{x_{\acute{o}leo}V_{\acute{o}leo} + x_{asph}V_{asph}}{RT} \varphi_{\acute{o}leo}\varphi_{asph}(\delta_{\acute{o}leo} - \delta_{asph})^2 \quad (3.2.1)$$

A energia de mistura que, diferente do modelo de solução ideal, não é nula no modelo de solução regular, é calculada como:

$$\Delta H_{mix} = \alpha x_{\acute{o}leo}x_{asph} \quad (3.2.2)$$

em que:

$$\alpha = v_{mix}(\delta_{\acute{o}leo} - \delta_{asph})^2 \quad (3.2.3)$$

$$v_{mix} = \sum_i x_i v_{m_i} \quad (3.2.4)$$

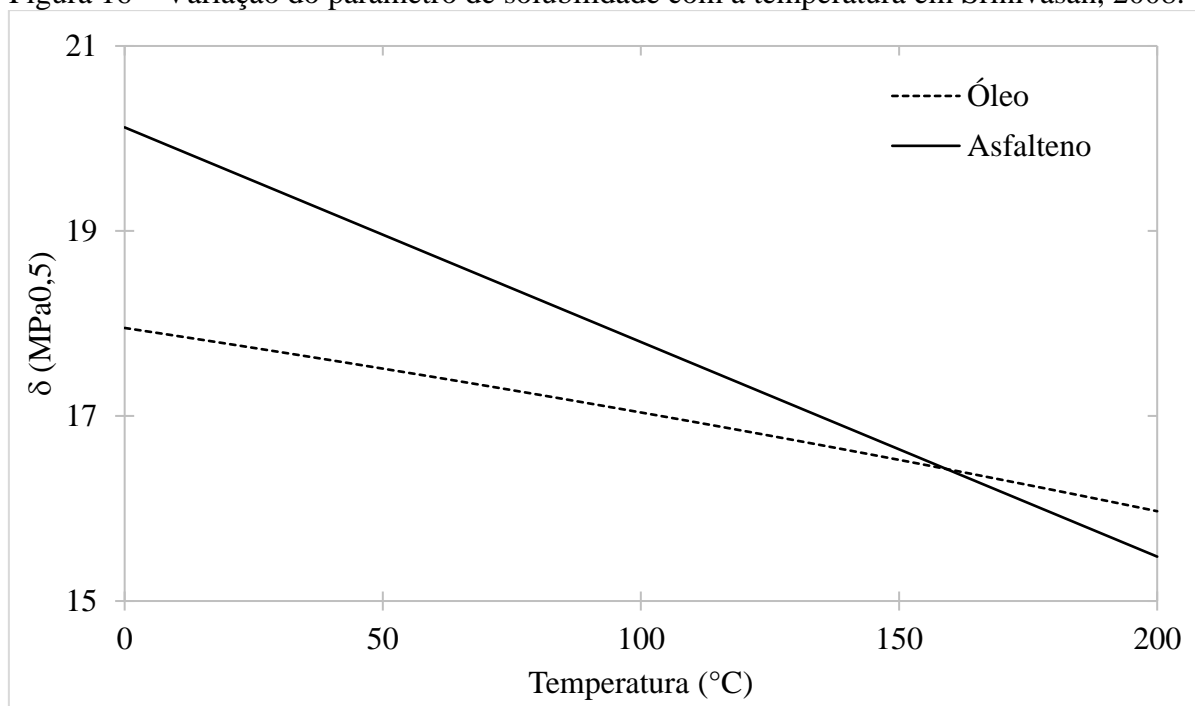
Já a energia livre de Gibbs da mistura é calculada como:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} + RT(x_{\acute{o}leo} \ln x_{\acute{o}leo} + x_{asph} \ln x_{asph}) \quad (3.2.5)$$

sendo os termos entre parênteses referentes à entropia de mistura do modelo de solução regular, que é igual à entropia de mistura da solução ideal.

A Figura 16 apresenta a variação do parâmetro de solubilidade do óleo de Srinivasan (2008) com a temperatura, assim como a do asfalteno, sem o uso de agente precipitante. As curvas se encontram na temperatura de 159,1 °C segundo a modelagem termodinâmica aqui apresentada, indicando que, nesse ponto, o óleo possui capacidade de manter em equilíbrio termodinâmico a maior quantidade de asfalteno solubilizado. Do ponto de vista do parâmetro de solubilidade, isso indica que ali óleo e asfalteno formam uma mistura ideal. Isso é reforçado ao se observar as curvas de energia de Gibbs em excesso (G^E), energia de Gibbs de mistura (ΔG_{mix}) e da entalpia de mistura (ΔH_{mix}), apresentadas nas Figuras 17,18 e 19, respectivamente.

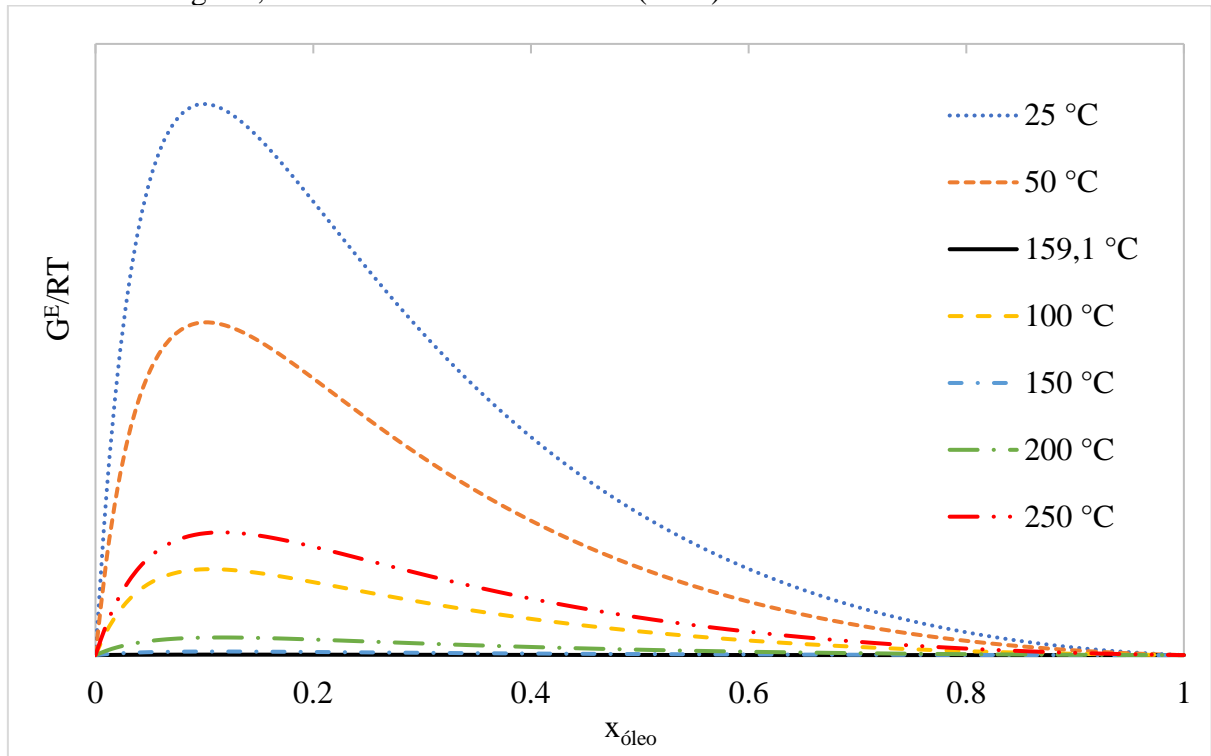
Figura 16 – Variação do parâmetro de solubilidade com a temperatura em Srinivasan, 2008.



Fonte: O autor, 2022.

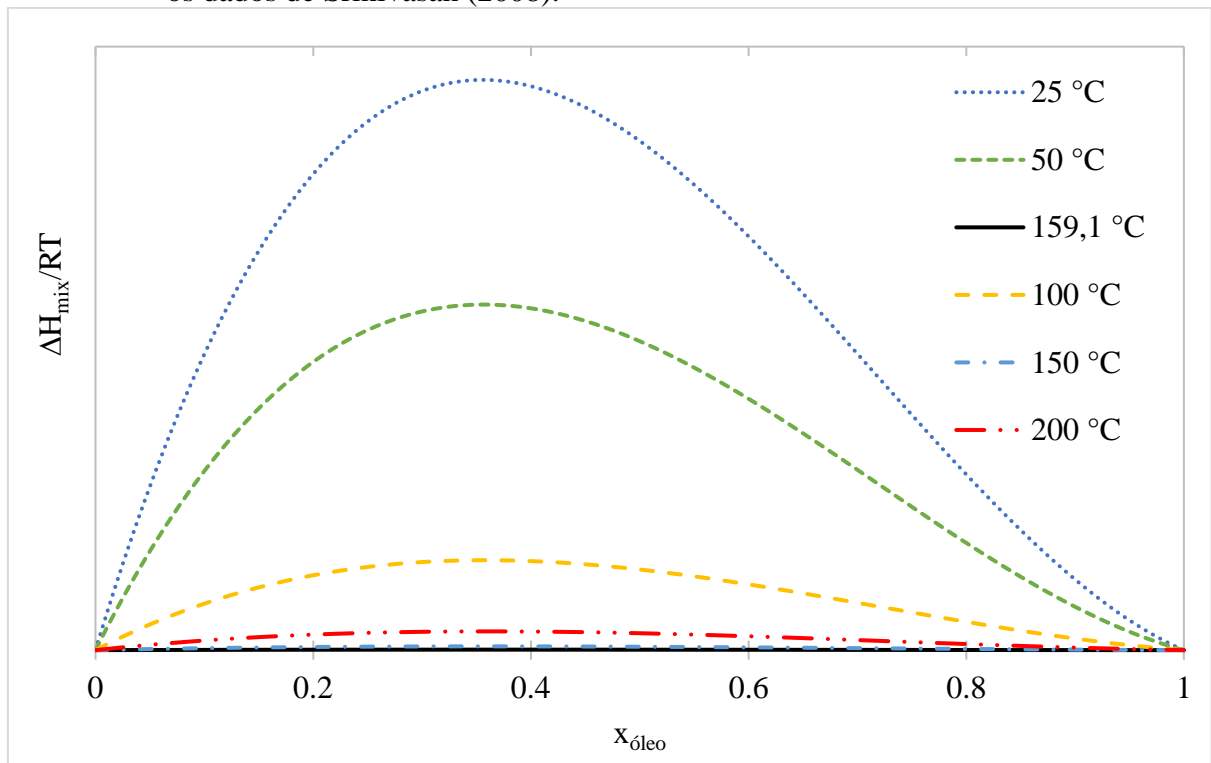
A energia de Gibbs em excesso tem seu menor valor na temperatura de 159,1 °C, conforme a Figura 17 indica. Nessa temperatura, óleo e asfalteno possuem o menor desvio da idealidade, já que a propriedade em excesso expressa o quanto um sistema está desviando de um sistema ideal. É interessante reparar como o valor de G^E começa elevado em 25°C e vai diminuindo conforme a temperatura aumenta até um mínimo na temperatura indicada, após o qual ele volta a crescer e se desviar da idealidade, tornando-se um sistema cada vez mais instável conforme a temperatura aumenta.

Figura 17 – Variação da energia de Gibbs em excesso, de acordo com o modelo de solução regular, com os dados de Srinivasan (2008).



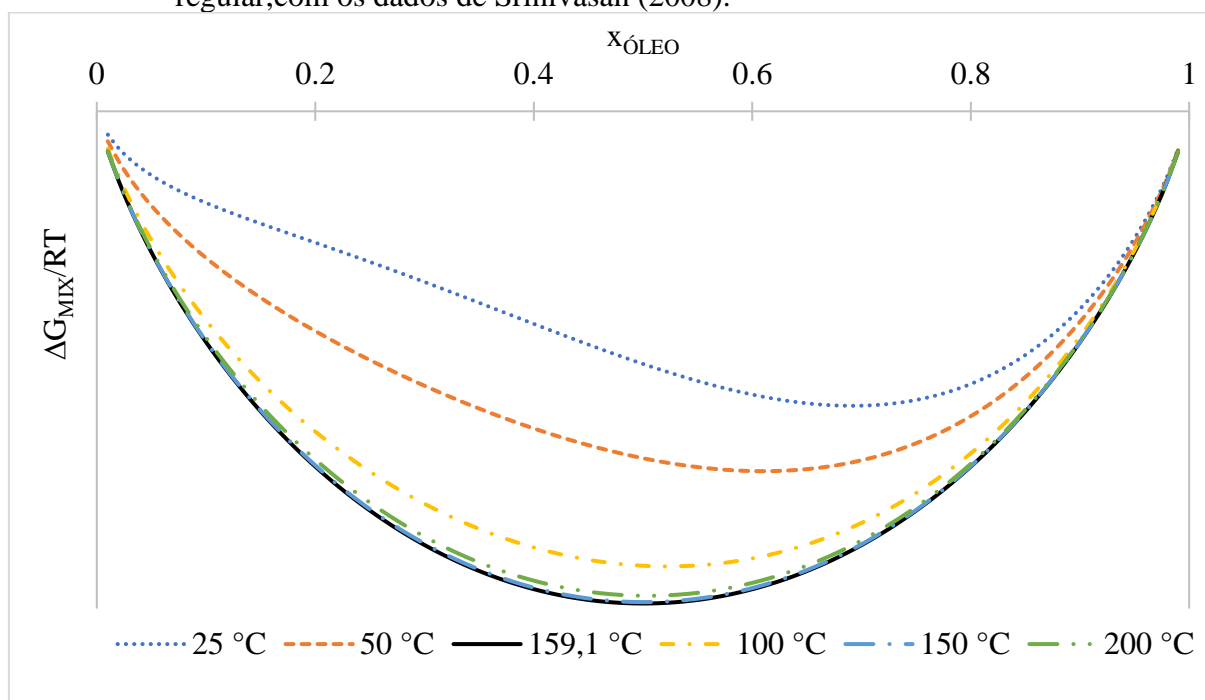
Fonte: O autor, 2022.

Figura 18 – Variação da energia de mistura, de acordo com o modelo de solução regular, com os dados de Srinivasan (2008).



Fonte: O autor, 2022.

Figura 19 – Variação da energia de Gibbs de mistura, de acordo com o modelo de solução regular, com os dados de Srinivasan (2008).



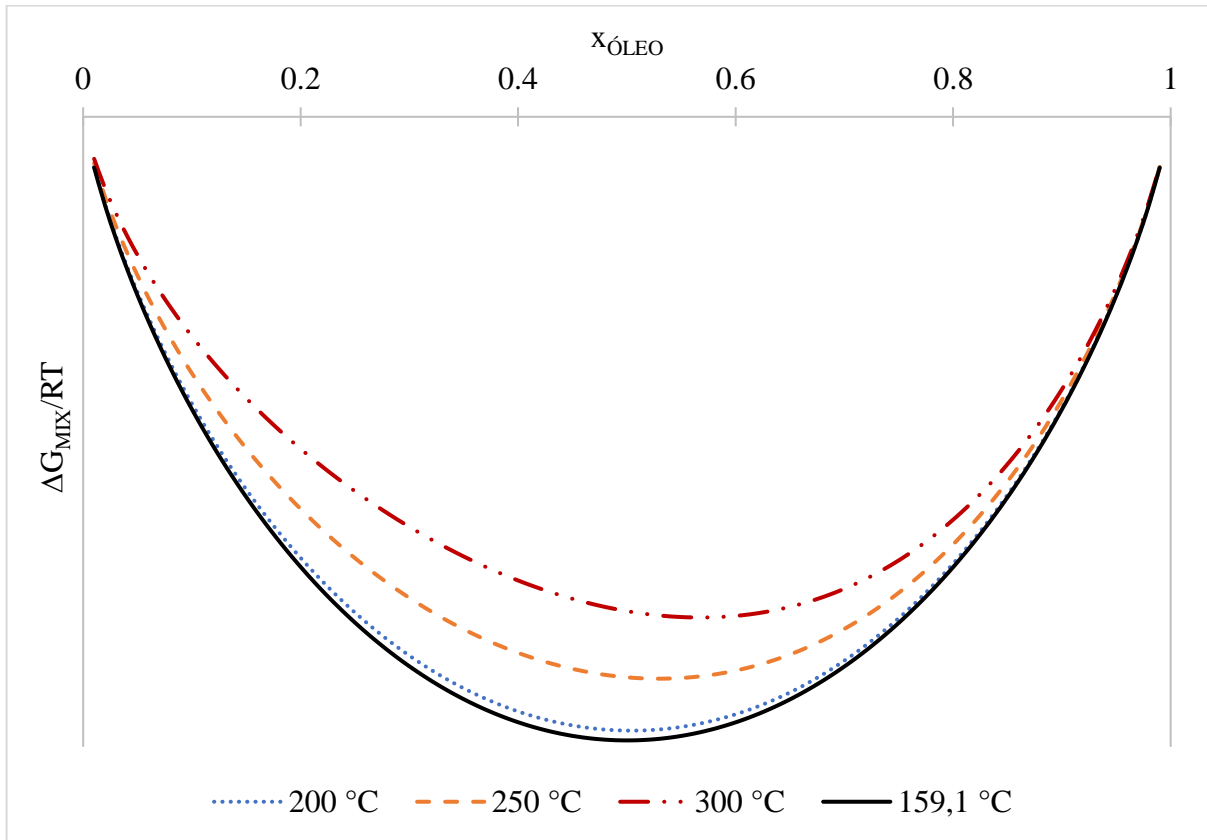
Fonte: O autor, 2022.

O ΔH de mistura segue o mesmo comportamento, reforçando a ideia de que na referida temperatura, as espécies são quimicamente compatíveis pelas condições do sistema e sua interação resulta em um baixo ΔH .

Na Figura 18, o ΔH da mistura em 159,1 °C não é nulo, mas é desprezível comparado às outras curvas. Isso resulta em um ΔG de mistura energeticamente favorável, como mostra a Figura 19, mostrando que em baixas temperaturas, a interação entre óleo e asfalto é favorável, e que ao passar para temperaturas mais altas, essa interação tende a se tornar mais favorável com a diminuição da energia até atingir a temperatura de 159,1 °C.

Considerando que, em todos os cálculos, a fração mássica de asfalto (x_{asph}) é extremamente pequena, podemos dizer que esse óleo e esse asfalto têm uma compatibilidade termodinâmica muito grande em várias temperaturas e que, observando pela ótica do ΔG de mistura, o sistema tende a se tornar desfavorável termodinamicamente em temperaturas maiores que 159,1 °C, para o caso de Srinivasan (2008), como mostra a Figura 20. Do ponto de vista do parâmetro de solubilidade, isso é revelado pelo distanciamento cada vez maior entre as retas, como pode ser projetado pela Figura 16, que é manifestado na C_{eq} fazendo com que ela se torne cada vez menor, chegando a valores baixíssimos, como se observa na Figura 9.

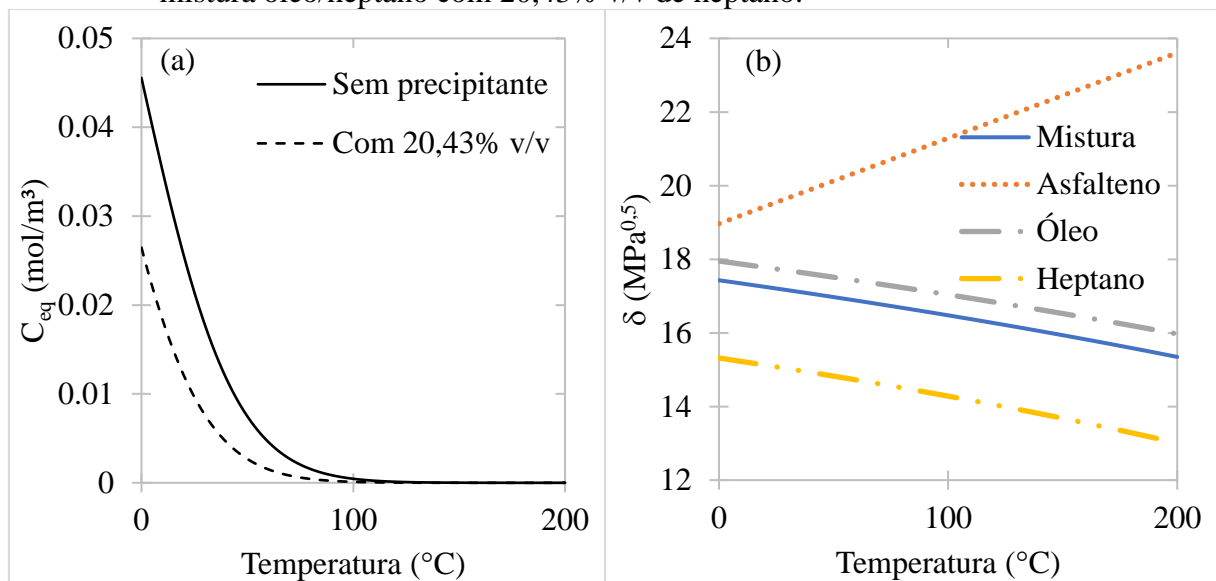
Figura 20 – Variação da energia de Gibbs de mistura para temperaturas altas em Srinivasan 2008.



Fonte: O autor, 2022.

É importante ressaltar que as equações 1.5.14 e 1.5.20 para o cálculo do δ do óleo e do asfalto, respectivamente, em temperaturas diferentes da temperatura de referência, possuem um intervalo de temperatura para os quais elas são válidas que não é extenso, o que faz com que nos resultados apresentados na Figura 20 estejam embutidos um certo grau de extrapolação. Tal aspecto é relevante na equação do δ do asfalto, já que o modelo prevê uma queda do δ do asfalto com o aumento da temperatura, o que, segundo a literatura mais recente, não é um comportamento muito frequente. Por vezes, o δ do asfalto aumenta com o aumento da temperatura e dentro dessa ótica, o aumento da temperatura só levaria a desestabilização do asfalto solubilizado no óleo, como mostra a Figura 21. Além disso, o asfalto precipitado é diferente para cada tipo de precipitante usado, logo, as características do asfalto seriam diferentes – como por exemplo, a razão de fugacidade teria um valor diferente – se fossem usados precipitantes diferentes.

Figura 21 – Projeção de uma curva de equilíbrio usando o óleo de Srinivasan (2008) caso o δ do asfalteno aumentasse com a temperatura, considerando óleo puro e uma mistura óleo/heptano com 20,43% v/v de heptano.



Legenda: Em (a): variação da C_{eq} com a temperatura e em (b): variação do parâmetro de solubilidade com a temperatura. O termo “Mistura” refere-se a óleo + heptano.

Fonte: O autor, 2022.

3.3. Análise da deposição em trocadores de calor

Com os dados obtidos da comparação do modelo com a literatura, apresentados na seção 3.1 e as informações acerca da C_{eq} abordadas na seção 3.2, nesta seção será realizada a estimativa da deposição do asfalteno em um trocador de calor típico. Para isso, foi escolhido o óleo de Srinivasan (2008), que foi usado pelo autor sem a mistura de um agente precipitante, assim as condições de precipitação no trocador de calor vão se manter as mais próximas possíveis das condições de experimento do autor e, com isso pode-se utilizar as constantes já encontradas.

O trocador de calor nessa abordagem é um trocador casco-e-tubo com um passe no casco e dois passes nos tubos (1-2), cujas dimensões são apresentadas na Tabela 15. O óleo passa por dentro dos tubos e a corrente quente passa pelo casco, segundo a Figura 22. Por conta disso, os termos advectivos do balanço de energia possuem sinais diferentes em cada passe, indicando sentido de fluxo oposto. As dimensões do trocador de calor casco tubo foram extraídas do trabalho de Valle (2012), onde o autor apresenta uma série de trocadores casco-e-tubo utilizados

em uma refinaria para o pré-aquecimento de óleo. As dimensões do trocador são informadas na Tabela 15.

Figura 22 – Figura ilustrativa com o modelo de trocador de calor casco tubo usado neste experimento.

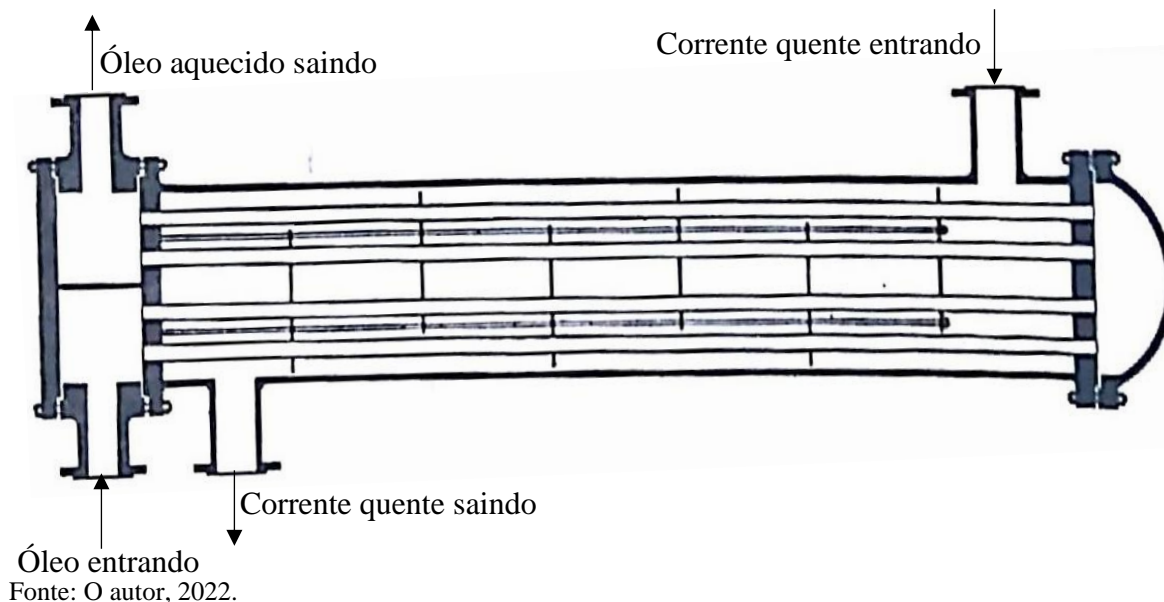


Tabela 15 – Dimensões do trocador de calor casco-tubo.

Diâmetro interno do casco	1,117 m
Diâmetro externo dos tubos	0,01905 m
Espessura dos tubos	0,00211 m
Número de chicanas	8
Espaçamento entre as chicanas	0,551 m
Número de tubos	1198
Número de passes nos tubos	2
Número de passes no casco	1
Passo dos tubos	0,025 m
Arranjo	45°
Comprimento	4,959 m
Temperatura de entrada do óleo	269 °C
Temperatura de entrada da corrente quente	373 °C

Fonte: VALLE, 2012.

Foi escolhido manter a mesma temperatura do óleo usado por Srinivasan (2008) como temperatura de entrada do óleo no trocador, assim como a temperatura da superfície usada pelo mesmo autor como valor inicial da temperatura da corrente quente. Esta foi considerada uma corrente quente oriunda da coluna de destilação. Os dados dela são apresentados na Tabela 16. Suas propriedades foram calculadas a partir dos dados apresentados por KERN (1999). Para a caracterização energética dos fluidos, foi considerado o cálculo de uma temperatura média, que

se encontrava entre as temperaturas de entrada e uma temperatura estabelecida com uma diferença de 15 °C entre elas. Para o óleo, os dados utilizados foram obtidos a partir das relações desenvolvidas por Polley et al., (2002).

Tabela 16 – Propriedades da corrente quente em 324,65 °C.

k (W/m.K)	0,1009
ρ (kg/m ³)	588,87
c_p (J/kg.K)	3263,8
μ (mPa.s)	0,066
°API	45

Fonte: KERN (1999).

O trocador foi simulado por meio da aplicação da resolução das equações do balanço material e de energia que descrevem o trocador de calor casco tubo do tipo 1-2, visto no tópico 2.2. As equações do balanço de massa e energia foram integradas no tempo concomitantemente, usando o solver “*ode23t*”. Esse *solver* usa o método do trapezoidal, que é um método implícito de segunda ordem derivado da regra trapezoidal usado para calcular integrais. Os dados fornecidos pelo modelo termodinâmico foram obtidos previamente e aproximados por uma equação de 2º grau, usando o método de mínimos quadrados, a fim de diminuir o esforço computacional da simulação.

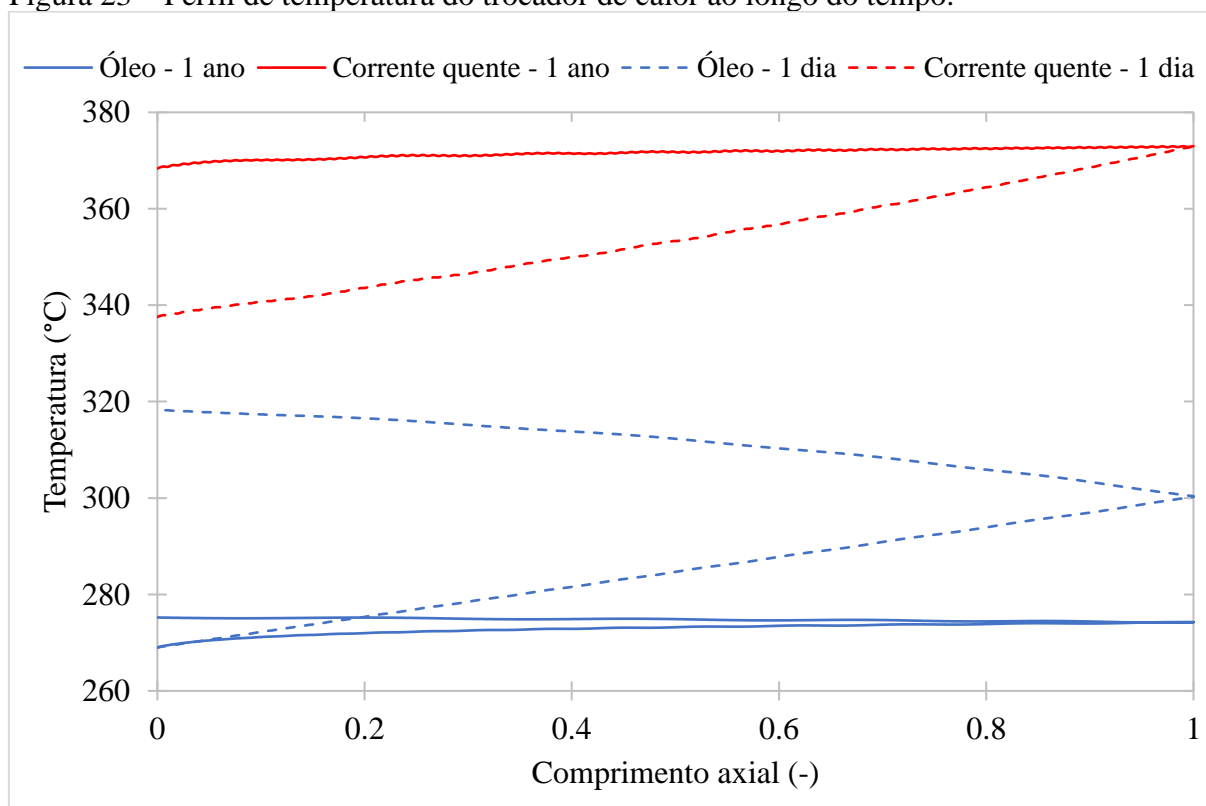
Os resultados são apresentados nas figuras a seguir. Para a resolução, foi considerado que as velocidades do óleo e da corrente quente seriam de 3 m/s e 0,5 m/s, respectivamente. Como a velocidade usada por Srinivasan (2008) foi de 0,75 m/s, gerando um k_d de $2,5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ e aqui a velocidade estabelecida é bem mais alta, é de se esperar que k_d seja menor para uma velocidade maior. Ainda assim, o diâmetro do tubo é diferente do usado pelo autor, não há como garantir que a constante informada pelo autor seja adequada para este estudo. Dessa forma, foi escolhido igualar o fluxo de deposição reportado por Srinivasan (2008) com o fluxo de deposição gerado nesta simulação de um trocador de calor, fazendo com que o valor adotado de k_d tenha sido igual a $3,3546 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Foi estimado um intervalo de tempo de 1 ano e observados os perfis de temperatura, C_{eq} , taxa de deposição, espessura do depósito, resistência térmica da incrustação e variação da temperatura de saída do óleo. Para os cálculos, foram utilizados como condição inicial o óleo entrando limpo no trocador de calor, sem nenhum asfalteno precipitado.

A curva de equilíbrio termodinâmico da Figura 9 mostra que quanto maior a temperatura, menor a C_{eq} , logo mais instável é o equilíbrio entre o óleo e o asfalteno. Com isso,

maior será sua tendência a precipitar. Como a temperatura do óleo aumenta ao longo do trocador, a taxa de deposição também aumenta, fazendo com que mais material seja depositado. Esse material se deposita na superfície, aumentando a resistência à troca de calor entre o óleo e a corrente quente, prejudicando a efetividade do trocador. Após algum tempo, as temperaturas de saída do óleo e da corrente quente passam a não serem as mesmas. Assim, o perfil de temperatura assume a forma da Figura 23, sendo que, após um ano, a temperatura de saída do óleo já não é mais a mesma, devido à camada de depósito.

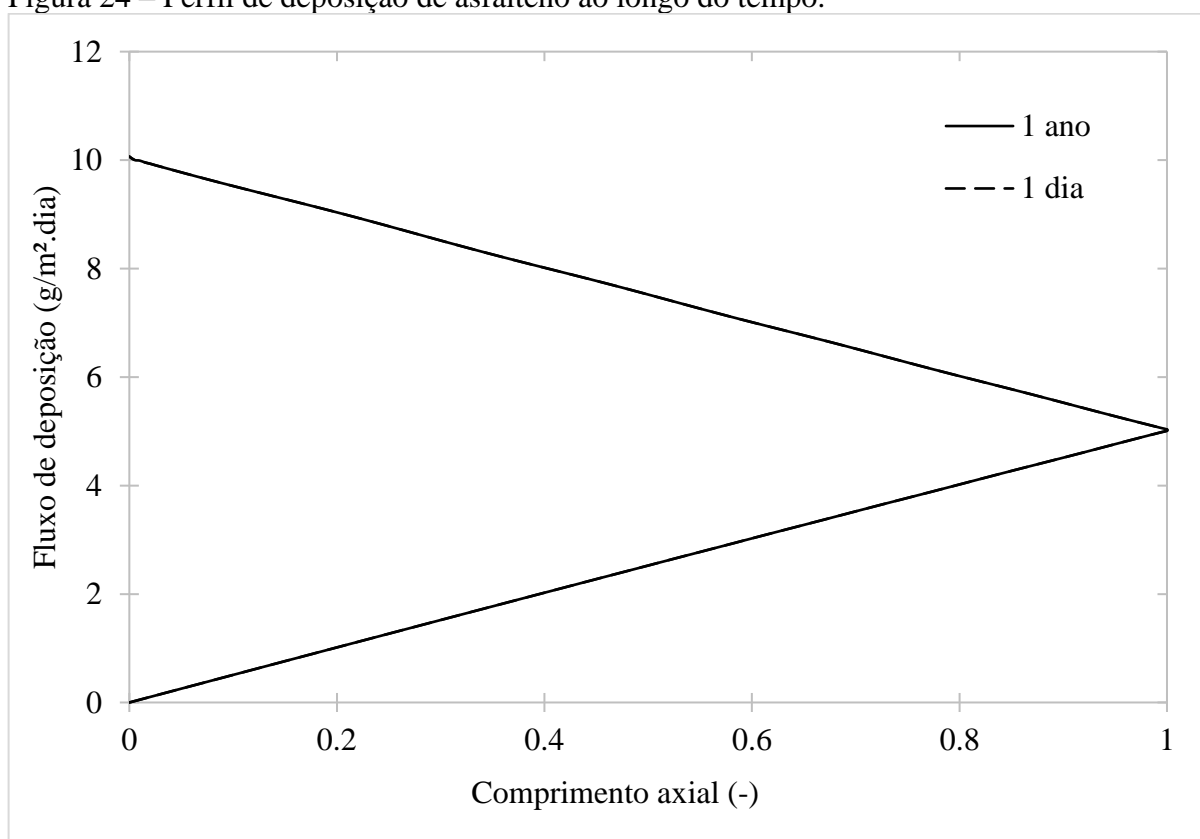
Como a temperatura aumenta ao longo do trocador de calor, o fluxo de deposição é maior na saída do óleo no trocador de calor. Isso leva a ter mais material depositado nas partes finais do trocador. A diminuição da temperatura do óleo ao longo do tempo faz com que a C_{eq} passe a ser cada vez maior, assim, menos asfalto tenderá a precipitar. Isso implica que ao longo do tempo, o fluxo de deposição diminui, acompanhando a mudança de C_{eq} , como visto na Figura 24. Nela, apesar de não ser muito visível, o fluxo de deposição depois de 1 ano é menor que depois de 1 dia.

Figura 23 – Perfil de temperatura do trocador de calor ao longo do tempo.



Fonte: O autor, 2022.

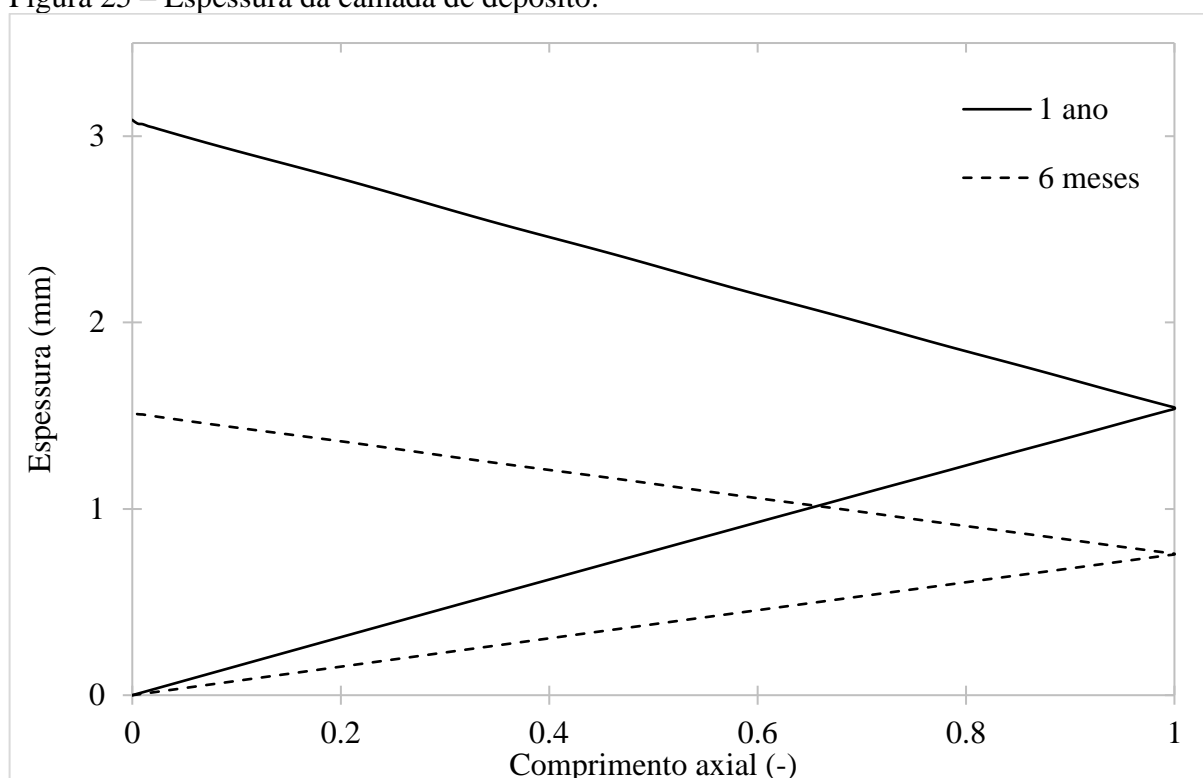
Figura 24 – Perfil de deposição de asfalto ao longo do tempo.



Fonte: O autor, 2022.

Nessa modelagem foi considerada velocidade constante. Assim, a mudança da área de escoamento não é levada em consideração. Se fosse considerada, o fluxo de deposição se mostraria ainda menor com o tempo, já que, como a literatura e este trabalho mostram, a velocidade afeta a deposição. Sabendo disso, a única mudança feita em relação às constantes reportadas por Srinivasam (2008) na seção 3.1 deste trabalho foi k_d . Uma consideração de que a área transversal de escoamento se altera ao longo do tempo, e assim, a velocidade aumenta conforme a deposição poderia trazer uma maior acurácia aos dados de deposição do asfalto, já que, como mostra a Figura 25, a espessura atingiria o tamanho de até 3 mm após um ano, o que representa uma redução de até 78,49 % na área transversal de escoamento.

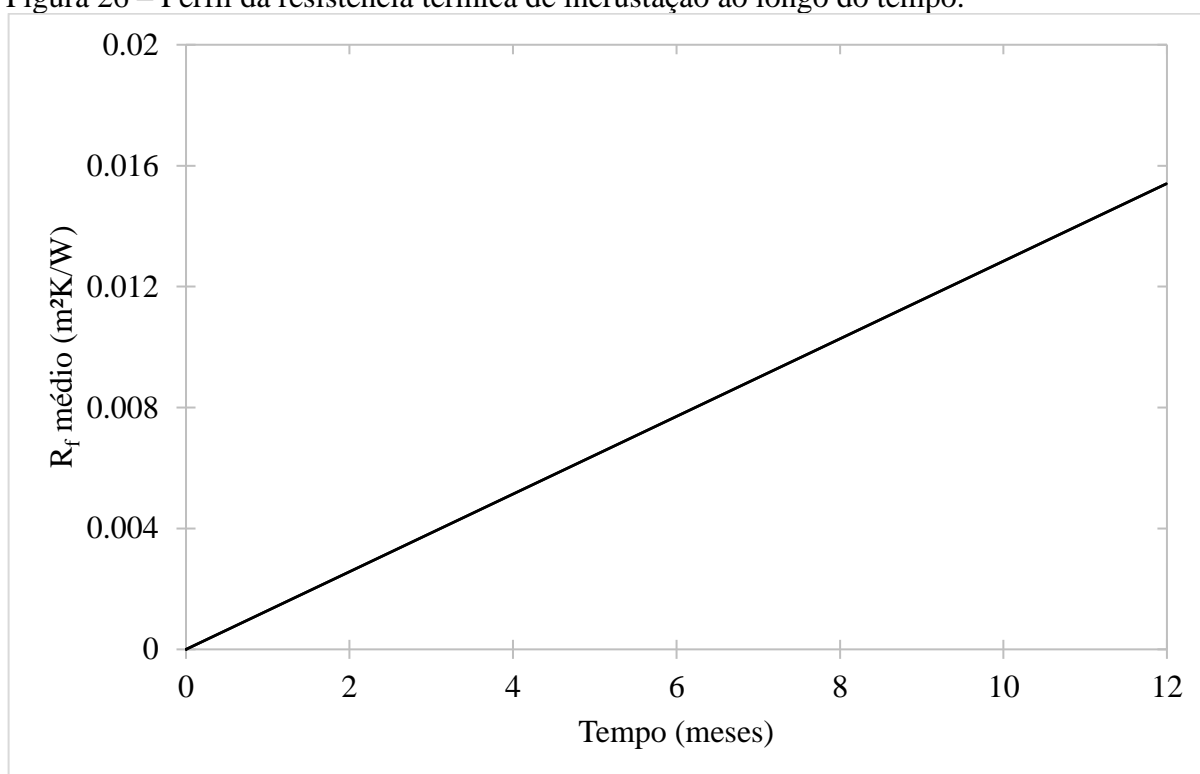
Figura 25 – Espessura da camada de depósito.



Fonte: O autor, 2022.

Como na entrada do trocador o óleo está livre de asfaltenos precipitados, os perfis de deposição e espessura começam do zero, já que a partir disso que ele começará a se tornar instável, conforme sua temperatura aumenta. Isso se reflete no perfil do R_f médio. Na Figura 26, é calculada uma média dos R_f de cada ponto discretizado, segundo a equação 2.2.21. Para resolver a integral, foi utilizado o método de integração numérica trapezoidal. O perfil de R_f pode ser visto na Figura 26. A curva possui formato linear devido ao modo como a deposição se dá nesse modelo. Como visto anteriormente na comparação entre o modelo e o R_f experimental de Srinivasan (2008), a curva experimental possuía um formato assintótico leve. Assim se imagina que o R_f verdadeiro seja menor que o mostrado aqui.

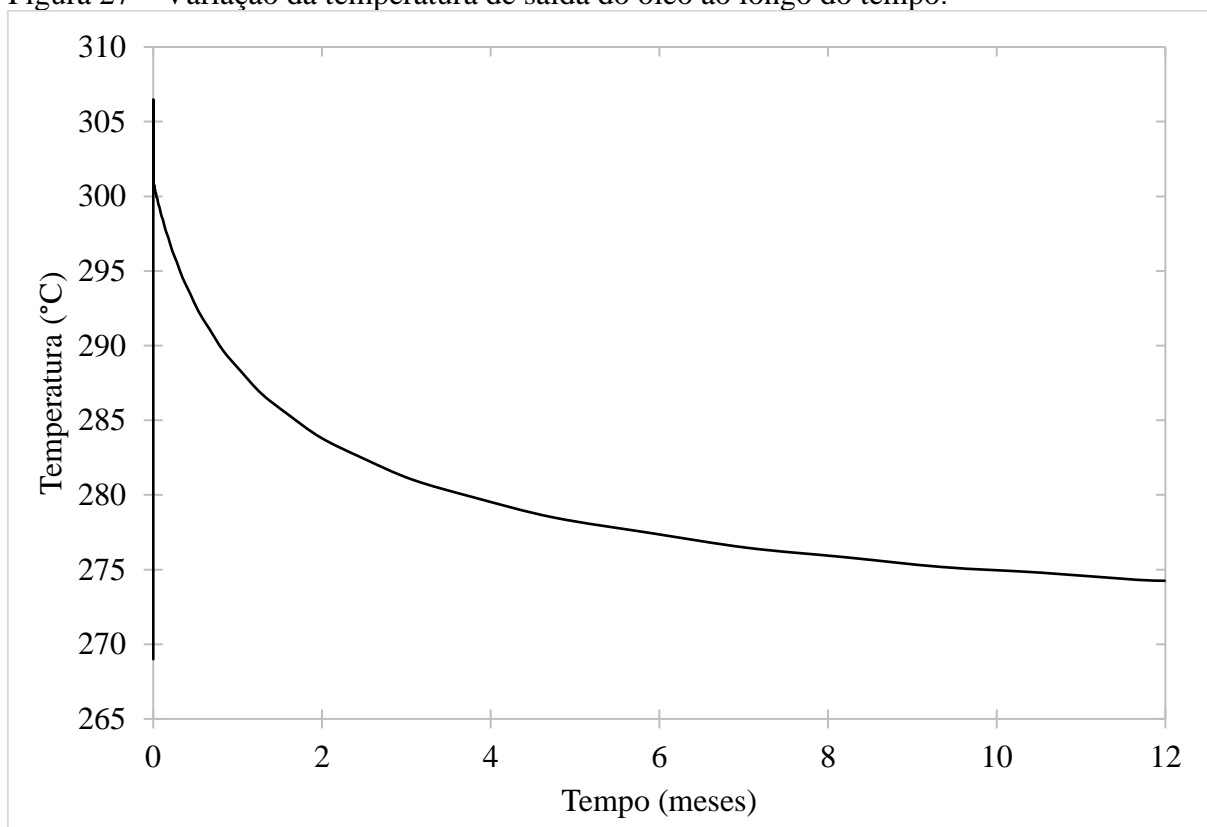
Figura 26 – Perfil da resistência térmica de incrustação ao longo do tempo.



Fonte: O autor, 2022.

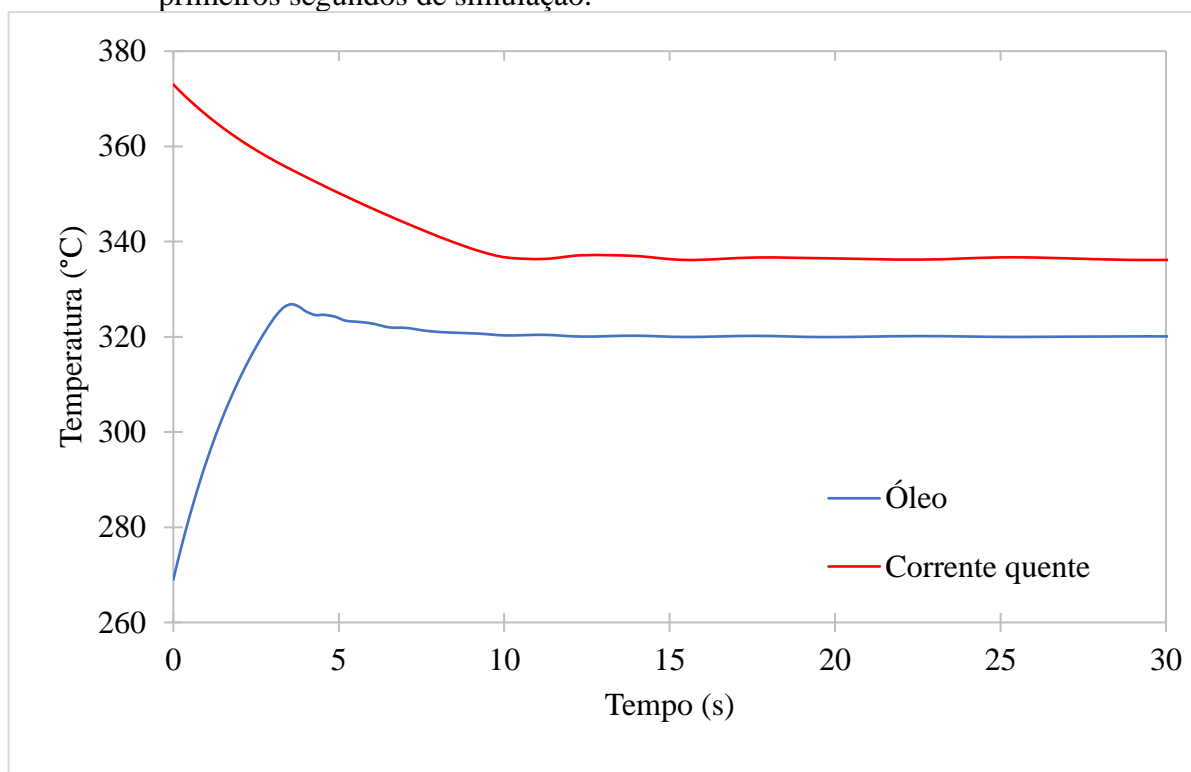
Como mostra a Figura 27, o óleo passa muito pouco tempo na temperatura de saída inicial, tendo uma queda brusca nos primeiros meses, devido à alta taxa de deposição, porém tendo sua queda amenizada no meio e final por conta da diminuição da taxa de deposição. Observando a Figura 27 mais de perto, pode-se perceber que há um pico próximo do tempo inicial. Esse salto, que se encontra pequeno demais para a escala de tempo nesse gráfico, revela o período de tempo em que a temperatura de saída, tanto do óleo, como da corrente quente, oscila – as equações usadas neste modelo consideram regime transiente o tempo todo. Essa curva pode ser vista na Figura 28.

Figura 27 – Variação da temperatura de saída do óleo ao longo do tempo.



Fonte: O autor, 2022

Figura 28 – Temperaturas na saída de cada fluido ao longo do tempo, considerando apenas os primeiros segundos de simulação.



Fonte: O autor, 2022.

Para ter uma medida de referência para a perda de carga e uma correta aplicação da velocidade de escoamento no trocador de calor casco-tubo, foi considerado que

$$\rho v_{ns}^2 \leq 2232 \text{ kg/m} \cdot \text{s}^2$$

Além disso, foi considerado que a perda de carga disponível para este trocador é de 0,5 kgf/cm² e que a perda de carga nos bocais não ultrapasse 20% da perda de carga disponível. As velocidades também foram ajustadas para que estejam entre 1 m/s e 3 m/s nos tubos e entre 0,5 m/s e 2 m/s nos cascos. Um resumo dos resultados pode ser visto na Tabela 17. A perda de carga ficou dentro da margem estabelecida para uma velocidade constante.

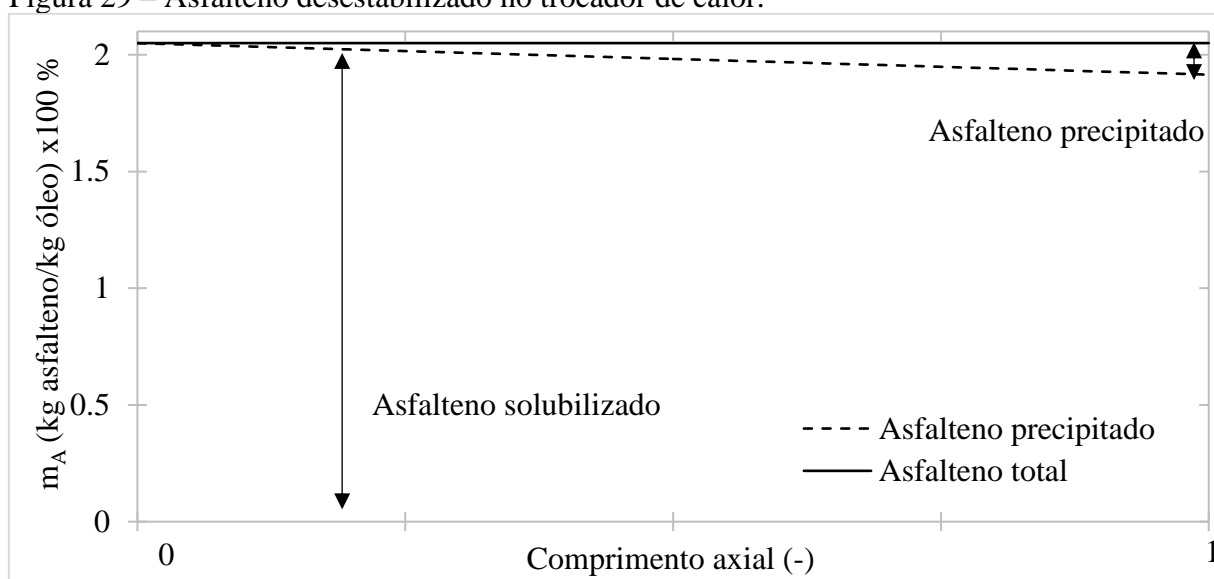
Tabela 17 – Resultados finais do trocador de calor casco tubo do tipo 1-2.

Velocidade do óleo	~3 m/s
Velocidade da corrente quente	~0,5 m/s
Temperatura de entrada do óleo	269 °C
Temperatura intermediária do óleo após 1 dia	308 °C
Temperatura de saída do óleo após 1 dia	318,3 °C
Temperatura intermediária do óleo após 1 ano	274,2 °C
Temperatura de saída do óleo após 1 ano	275,2 °C
Temperatura de entrada da corrente quente	373 °C
Temperatura de saída do óleo após 1 dia	337,5 °C
Temperatura de saída do óleo após 1 ano	368,3 °C
Coefficiente de troca térmica do óleo	4278,52 W/(m ² K)
Coefficiente de troca térmica da corrente quente	2994,24 W/(m ² K)
Queda de pressão no casco	0,052745 kgf/cm ²
Queda de pressão nos tubos	0,32003 kgf/cm ²

Fonte: O autor, 2022.

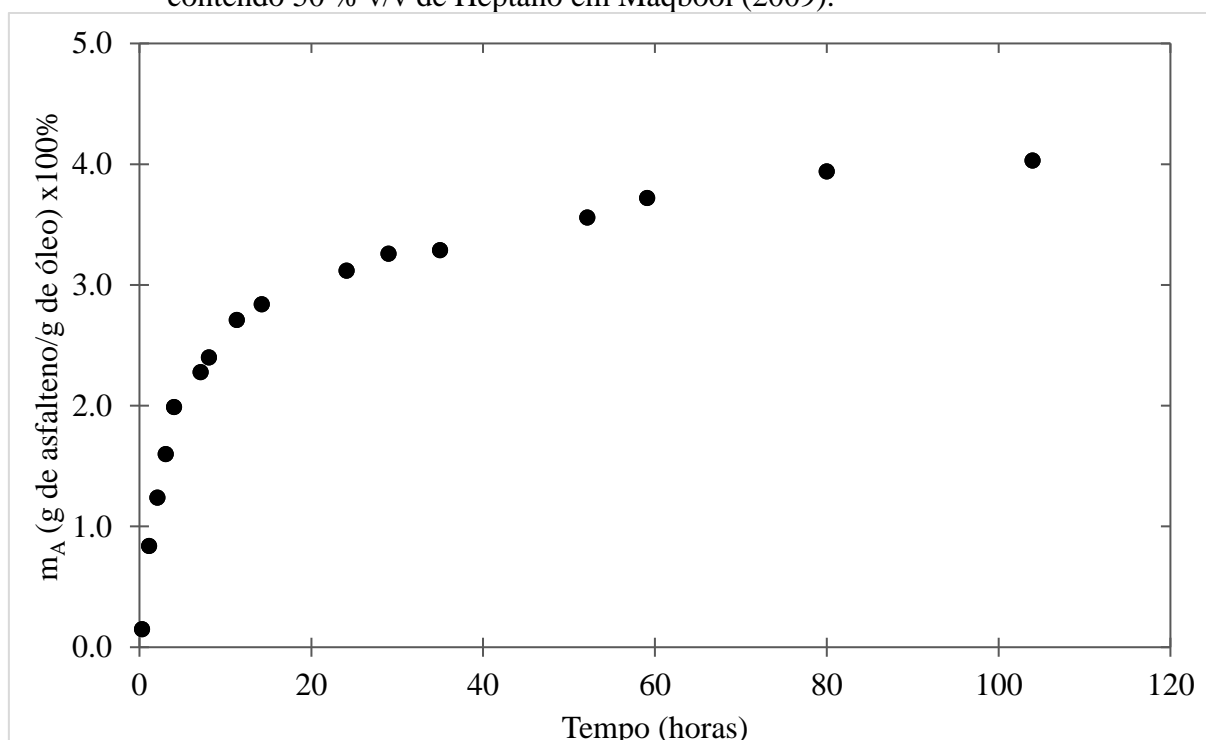
A Figura 29 mostra a quantidade de asfalto que é precipitado ao longo do comprimento do trocador de calor. Ela revela o nível de precipitação a que é submetido o óleo quando escoar ao longo do trocador. Ao se observar o final, onde a temperatura é maior, o óleo sai ainda com 1,8 % de asfalto solubilizado, o que significa uma diminuição de 12,19% da quantidade de asfalto que entrou. Comparando com resultados de Maqbool, Balgoa e Fogler (2009), apresentados na Figura 30, que estimularam a precipitação de asfalto em um óleo a partir da adição de 50% v/v de heptano em temperatura ambiente, o nível de precipitante que geraria esse nível de precipitação é extremamente pequeno. Em seus experimentos, seu óleo possuía 10,7 % de asfalto e teve quase metade precipitado.

Figura 29 – Asfalto desestabilizado no trocador de calor.



Fonte: O autor, 2022.

Figura 30 – Quantidade de asfaltos precipitados em função do tempo para óleo cru contendo 50 % v/v de Heptano em Maqbool (2009).

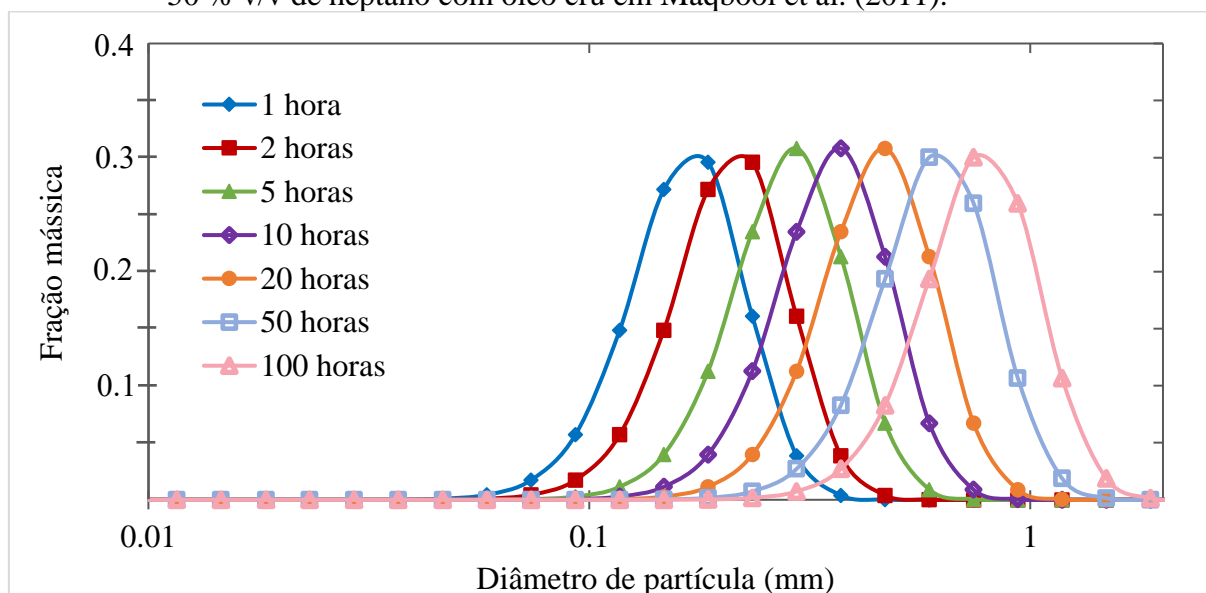


Fonte: Adaptado com permissão de MAQBOOL; BALGOA; FOGLER, (2009). Copyright 2022 AMERICAN CHEMICAL SOCIETY.

Do ponto de vista do experimento dos autores, o asfalto precipitado não é detectável, levando muito tempo até que agregasse e gerasse tamanhos de escala micrométrica, como mostra a Figura 31, referente ao trabalho de Maqbool et al. (2011), no qual esses autores usaram a equação de Smoluchowski para prever o tempo de detecção dos agregados para um óleo com

a mesma quantidade de heptano. Por esse ponto de vista, levando em conta a condição inicial do trabalho realizado aqui, a deposição do asfalto em trocadores de calor ocorre essencialmente por partículas de escala nanométrica, já que para um comprimento de 4,96 m, o tempo de residência do óleo é de menos de 5 segundos a uma velocidade de 1,6 m/s. 60 trocadores em série levariam 5 minutos para serem percorridos. Dado o nível de instabilidade apresentado e trazendo a argumentação dos experimentos de Maqbool, Balgoa e Fogler (2009) e Maqbool et al. (2011), isso nos leva à conclusão de que os asfaltenos que precipitam em trocadores de calor possuem majoritariamente de tamanho nanométrico.

Figura 31 – Distribuição de tamanho de partículas de asfalto em função do tempo contendo 50 % v/v de heptano com óleo cru em Maqbool et al. (2011).

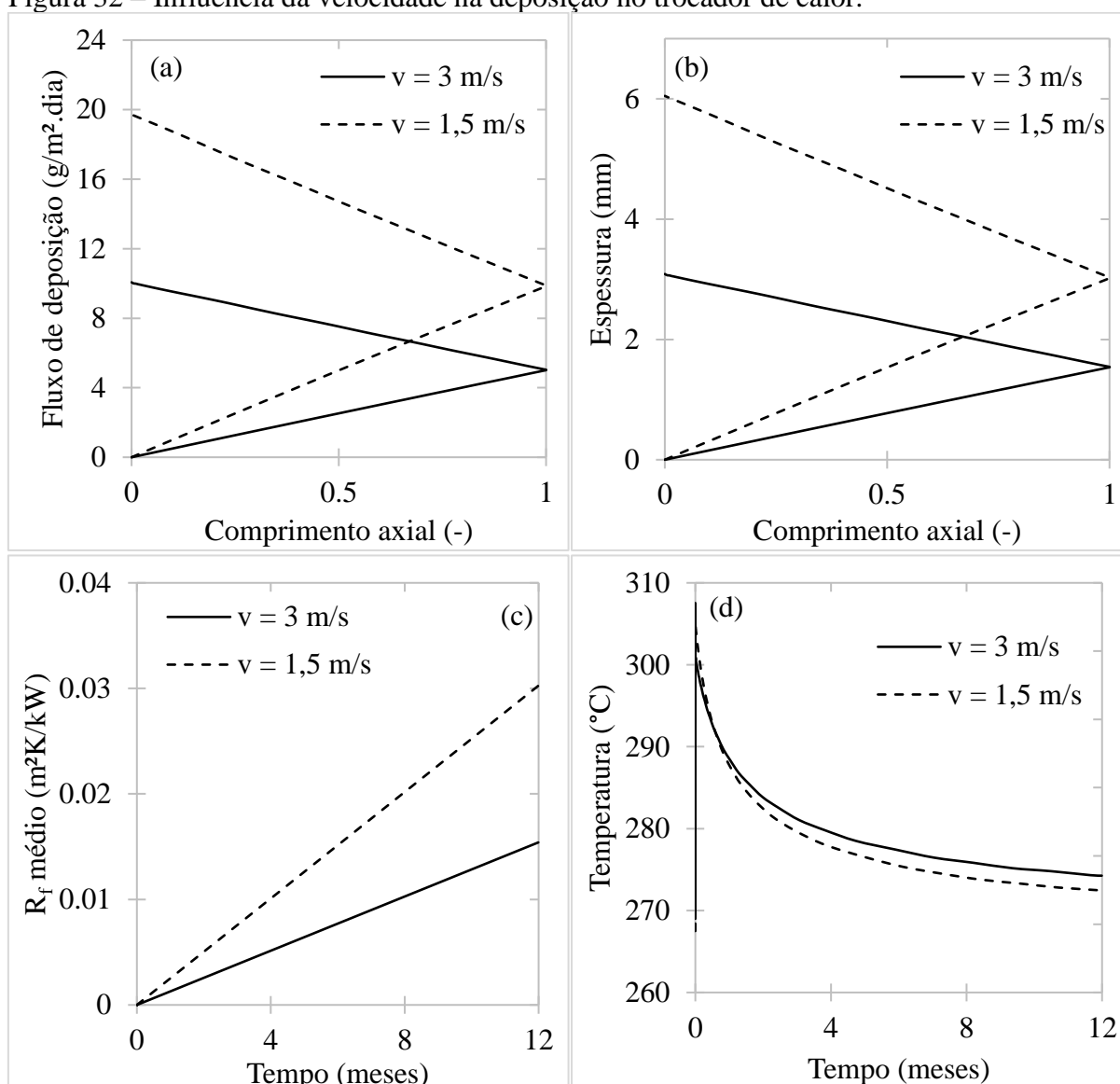


Legenda: A distribuição de tamanho das partículas são plotadas em uma base de fração mássica. À medida que as partículas maiores são formadas, a fração de massa dessas partículas supera a das partículas menores, o que leva a uma mudança na distribuição para tamanhos maiores com base na fração mássica. Com base na contagem ou concentração de números, o modelo prevê que a distribuição se torna mais ampla com o tempo.

Fonte: Adaptado com permissão de MAQBOOL et al. (2011). Copyright 2022 AMERICAN CHEMICAL SOCIETY.

Uma outra análise interessante de se observar é a influência de certas propriedades do sistema na deposição. A velocidade de escoamento do óleo é outro fator que influencia a deposição, sendo que o aumento da velocidade diminui a deposição. Assim, como a velocidade já era alta (~3m/s), foi usada uma velocidade abaixo desta para comparar, com o diâmetro do tubo interno, voltando ao tubo de $\frac{3}{4}$ de polegada. Os resultados estão na Figura 31.

Figura 32 – Influência da velocidade na deposição no trocador de calor.



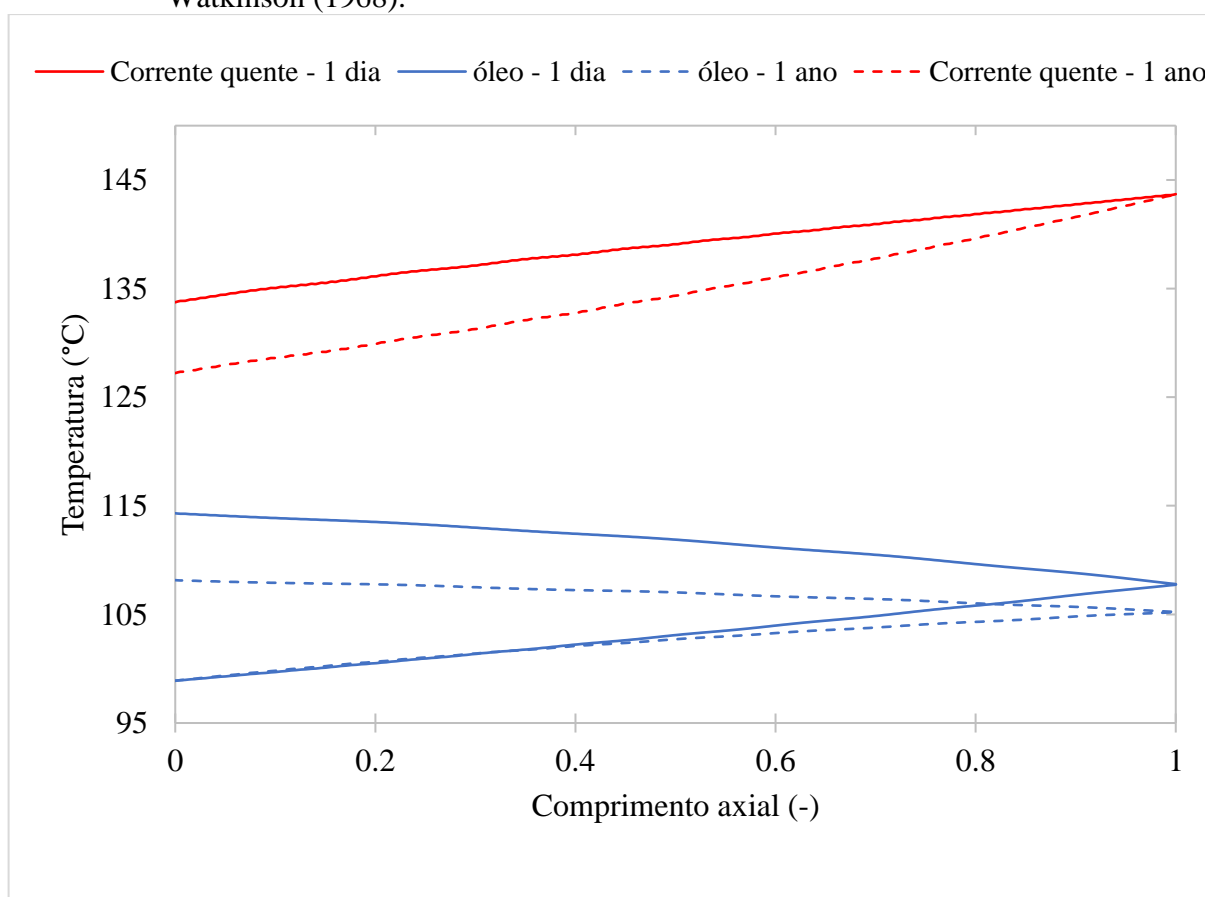
Legenda: Variação do fluxo de deposição em (a), espessura da camada de depósito em (b), Variação da resistência térmica média em (c) e variação da temperatura de saída do óleo ao longo do tempo em (d).
Fonte: O autor, 2022.

A diminuição da velocidade pela metade fez com que o fluxo de deposição dobrasse, assim como a espessura. Para essa situação, a espessura de 6 mm no final do tubo implica em praticamente um bloqueio dos tubos internos do trocador após 1 ano do início do funcionamento. Numa situação real, seria necessário fazer a manutenção deste trocador muito antes ou um redimensionamento do trocador para considerar a deposição do óleo. O R_f com velocidade mais baixa foi maior que com velocidade mais alta. Mas essa diferença não se manifesta tão fortemente em termos de perda de efetividade do trocador, já que a curva da temperatura de saída do óleo na velocidade mais baixa, na Figura 30(d), não apresenta queda mais acentuada que a com velocidade mais alta. É evidente que, dada a perda de área de

escoamento por conta da deposição, na magnitude desses gráficos, a velocidade de escoamento seria bem maior na saída do tubo em comparação à entrada, fazendo com que o fluxo de deposição fosse menor que na condição de partida. No caso da Figura 31, teríamos uma velocidade 27 vezes maior. O crescente aumento da velocidade impactaria na deposição, fazendo ela diminuir conforme mais massa fosse depositada (possivelmente chegando a um equilíbrio onde a deposição cessaria).

Usando as mesmas considerações que foram usadas para o óleo de Srinivasan (2008) em um trocador de calor casco tubo do tipo 1-2, também é possível considerar o óleo de Watkinson (1968). Foi escolhida a fração de asfalteno de 2,5 %. Para não ficar repetitiva a argumentação já feita acerca do óleo anterior, é interessante notar que na faixa de temperatura dessa simulação, a deposição é muito menos expressiva.

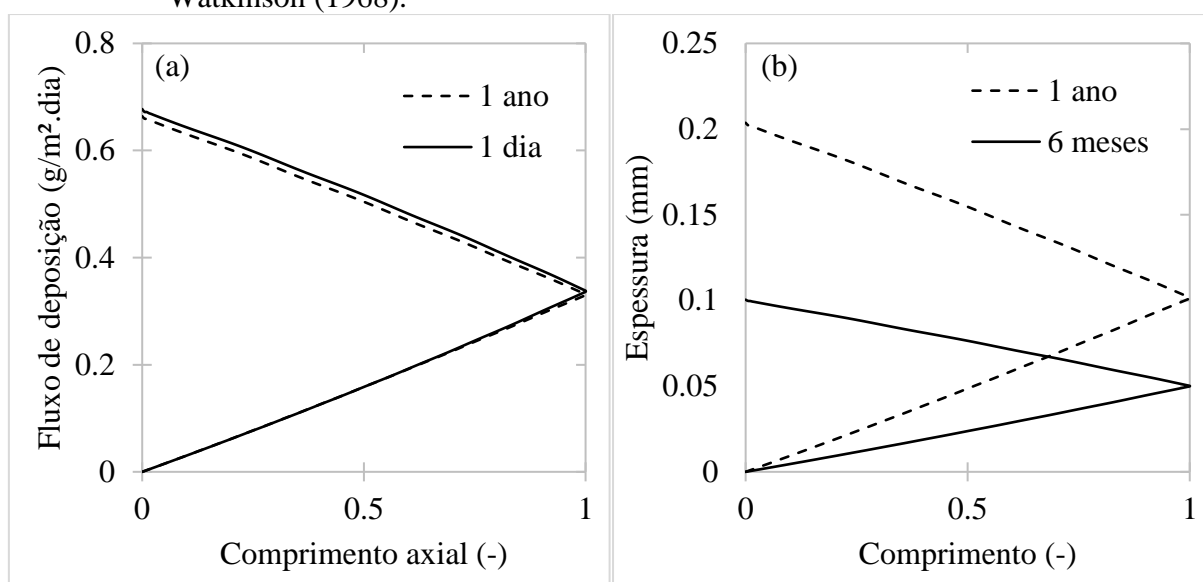
Figura 33 – Perfil de temperatura do trocador de calor ao longo do tempo, usando o óleo de Watkinson (1968).



Fonte: O autor, 2022.

O fluxo de deposição no modelo anterior possuía um valor baixo que foi mantido. Por isso, k_d foi fixado em $4,3345 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Na Figura 33 fica mais claro o comportamento do fluxo de deposição, diminuindo com o tempo.

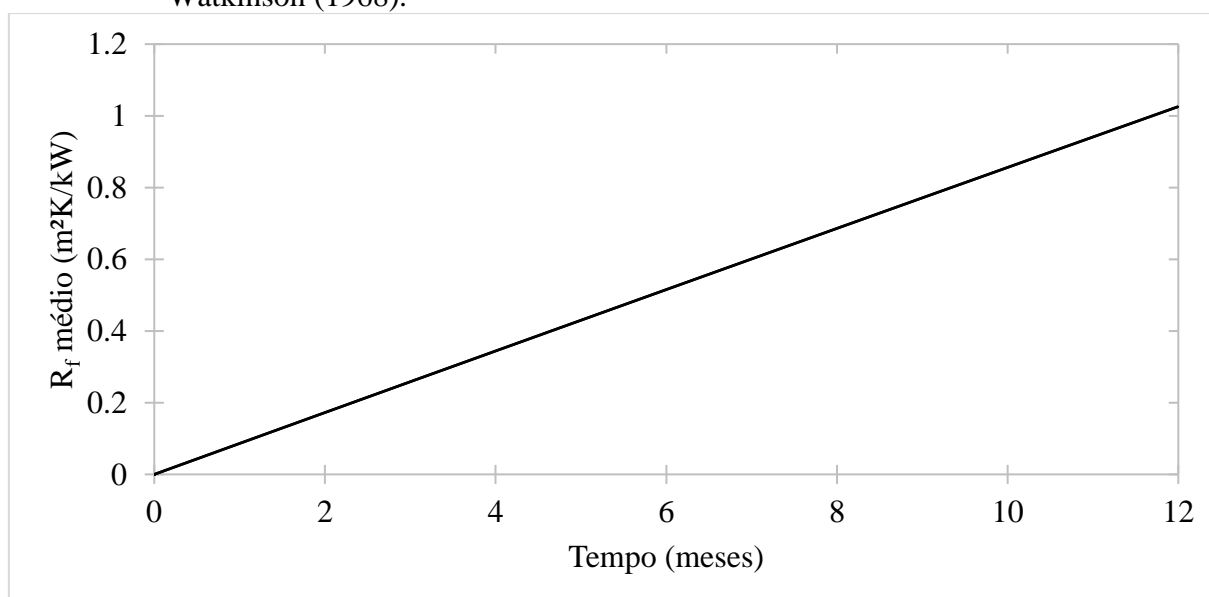
Figura 34 – Variação da deposição e da espessura da camada de depósito usando o óleo de Watkinson (1968).



Fonte: O autor, 2022.

A espessura alcança 0,2 mm após um ano, o que é um valor bem menor que o encontrado usando o óleo anterior. A resistência de depósito é 10 vezes menor que a da simulação anterior, como mostrado na Figura 34.

Figura 3530 – Variação da resistência térmica da camada de depósito usando o óleo de Watkinson (1968).



Fonte: O autor, 2022.

A Tabela 18 apresenta os resultados obtidos para este caso.

Tabela 18 – Resultados da simulação do trocador de calor casco tubo do tipo 1-2.

Velocidade do óleo	~3 m/s
Velocidade da corrente quente	~0,5 m/s
Temperatura de entrada do óleo	98,8 °C
Temperatura intermediária do óleo após 1 dia	107,7 °C
Temperatura de saída do óleo após 1 dia	114,3 °C
Temperatura intermediária do óleo após 1 ano	105,2 °C
Temperatura de saída do óleo após 1 ano	108,1 °C
Temperatura de entrada da corrente quente	143,7 °C
Temperatura de saída do óleo após 1 dia	127,2 °C
Temperatura de saída do óleo após 1 ano	133,7 °C
Coefficiente de troca térmica do óleo	3149,14 W/m ² K
Coefficiente de troca térmica da corrente quente	2439,8 W/m ² K
Perda de carga no casco	0,10408 kgf/cm ²
Perda de carga no tubo	0,37434 kgf/cm ²

Fonte: O autor, 2022.

Por fim, ao longo dessa seção de resultados, vimos que este modelo fenomenológico se mostrou eficiente em responder pela deposição de asfalto, além de poder mostrar a concentração de asfalto floculado e agregado ao longo do tempo. Ao comparar com resultados experimentais da literatura, o modelo se comportou como esperado, prevendo a deposição quando esta possuía um perfil linear no tempo, porém não conseguindo responder pelo comportamento assintótico que muitas vezes é observado.

A partir da modelagem aqui proposta, foi possível caracterizar termodinamicamente o equilíbrio entre o asfalto e o óleo, sendo possível determinar a concentração de equilíbrio termodinâmico (C_{eq}). Esse valor expressa a capacidade quantitativa do óleo de manter os asfaltos presente nele em equilíbrio. Foi visto que o uso do modelo de solução regular, utilizando o parâmetro de solubilidade de Hildebrand para a caracterização do óleo e do asfalto se mostrou eficiente na descrição de tal equilíbrio, descrevendo a relação entre óleo e asfalto para diferentes temperaturas.

Sabendo a C_{eq} , foi possível estimar o perfil de deposição de asfalto em um trocador casco-tubo do tipo 1-2 ao longo de 1 ano, observando-se a perda da eficiência da troca de calor entre a corrente quente e o óleo cru, manifestado na queda da temperatura na saída do óleo. Observou-se também a importância da velocidade para o fenômeno da deposição, assim como o diâmetro do tubo de escoamento.

CONCLUSÃO

A utilização do modelo proposto se mostrou potencialmente promissora. A abordagem de deposição aliada a um balanço material, balanço energético e uma modelagem termodinâmica pode contribuir para uma melhor compreensão do fenômeno. Nos casos em que o perfil de deposição experimental possuía um comportamento assintótico, o modelo não conseguiu prever a curva assintótica, ainda que a tendência dele esteja caminhando na mesma direção que os dados experimentais.

O modelo termodinâmico, já estudado experimentalmente por Santos et al. (2017) se mostrou útil na aplicação de simulação, caracterizando com muita clareza o comportamento de equilíbrio entre o asfalteno e o óleo. A curva de equilíbrio apresentou um formato não-linear que aumenta conforme o aumento de temperatura até um ponto máximo. Esse ponto máximo é o onde óleo e asfalteno possuem a melhor relação de equilíbrio, sendo o mais solúvel possível um no outro. Tal comportamento se revelou pela igualdade dos parâmetros de solubilidade naquela temperatura. O comportamento não-linear da curva com um ponto de máximo é ocasionado pelo comportamento dos parâmetros de solubilidade individuais do óleo e do asfalteno. Se, ao invés de diminuir, o parâmetro de solubilidade do asfalteno aumentasse com a temperatura, isto levaria apenas a um desequilíbrio entre óleo e asfalteno, já que o parâmetro de solubilidade do óleo aumenta com a temperatura. Ainda assim, o modelo pode ser aperfeiçoado, já que modelos empíricos do parâmetro de solubilidade do asfalteno são predominantemente lineares e tendem a prever sua diminuição com a temperatura. Há estudos onde o parâmetro de solubilidade do asfalteno aumentou com a temperatura, o que implica que não é regra geral o decaimento do parâmetro de solubilidade com a temperatura, nem o caráter linear dessa correlação.

Na aplicação em trocadores de calor casco-tubo, modelo mostrou um gradual aumento na camada de depósito, sendo ela mais espessa na parte final do trocador. A partir das informações da previsão, é possível estimar um tempo de limpeza para o trocador, além de prever a perda de efetividade ao longo do tempo e fazer possíveis ajustes operacionais. Os modelos de caracterização levaram a resultados plausíveis, apesar da simplicidade do modelo de balanço de massa. Algumas modificações podem ser feitas em trabalhos futuros para uma melhora na previsão da deposição:

- A inclusão de um modelo de remoção de depósito pode permitir a representação dos comportamentos assintóticos observados na literatura.
- Como o aumento da camada de depósito diminui a área de escoamento, o que representa um aumento na velocidade, e conhecendo a influência da velocidade na deposição, um modelo matemático que conta pela diminuição da velocidade ao longo do eixo axial e do tempo também pode gerar bons resultados.
- Uma caracterização bidimensional (r,z) trará resultados mais precisos, já que a ausência de uma modelagem na coordenada radial não permite contabilizar a influência que a temperatura da superfície tem no fenômeno da deposição. Como a literatura mostra, a temperatura da superfície afeta diretamente a deposição, acelerando a formação dos depósitos (JAMIALAHMADI et al., 2009).
- Considerar a agregação como um modelo matemático semelhante a uma reação de segundo grau pode não necessariamente levar a resultados melhores. Dado o tempo de residência do óleo em um trocador de calor, a agregação das moléculas não afeta a deposição de forma considerável a ponto de as moléculas não aderirem à superfície devido aos seus tamanhos.
- As dificuldades encontradas sobre a caracterização de óleos brutos sempre serão uma problemática para estudos do petróleo. Uma caracterização mais precisa do comportamento do parâmetro de solubilidade do óleo e do asfalteno em temperaturas diferentes da temperatura ambiente e o uso do modelo FHK ao invés do modelo de solução regular trarão uma maior acurácia ao modelo termodinâmico. Como o óleo bruto é uma mistura complexa, um modelo que caracterize o parâmetro de solubilidade com o uso da metodologia de Hansen ao invés de Hildebrand e em temperaturas diferentes da temperatura ambiente certamente resultará em melhores resultados.
- Considerar maior detalhamento do ponto de vista físico-químico requer mais dados sobre as características do óleo e do asfalteno, o que nem sempre está disponível na indústria, dificultando sua aplicação direta em ambientes industriais. Para considerar outros componentes o mesmo tipo de tratamento teria que ser feito para estes. Uma saída para tornar o modelo mais aplicável seria caminhar no sentido de modelos semiempíricos.

REFERÊNCIAS

- AGUIAR, J. I. S. et al. Microcalorimetry as a New Technique for Experimental Study of Solubility Parameters of Crude Oil and Asphaltenes. **Energy Fuels**, v. 28, p. 409 - 416, 2014.
- AKBARZADEH, K. et al. A generalized regular solution model for asphaltene precipitation from n-alkane diluted heavy oils and bitumens. **Fluid Phase Equilibria**, v. 232, p. 159 - 170, 2005.
- ALHOSANI, A.; DARABOINA, N. Unified Model to Predict Asphaltene Deposition in Production. **Energy Fuels**, v. 34, p. 1720-1727, 2020.
- ALOMAIR, O. et al. Heavy oil viscosity and density prediction at normal and elevated temperatures. **J Petrol Explor Prod Technol**, v. 6, p. 253 - 263, 2016.
- AMINIAN, J.; SHAHHOSSEINI, S. Evaluation of ANN modeling for prediction of crude oil fouling behavior. **Applied Thermal Engineering**, v. 28, p. 668 - 674, 2007.
- AMJAD-IRANAGH, S. et al. Asphaltene Solubility in Common Solvents: A Molecular Dynamics Simulation Study. **The Canadian Journal of chemical engineering**, v. 93, p. 2222 - 2232, Dezembro 2015.
- ANJUSHRI S. KURUP, *. J. W. H. J. S. J. B. J. L. C. W. G. C. Revisiting Asphaltene Deposition Tool (ADEPT): Field Application. **Energy Fuels**, v. 26, p. 5702–5710, 2012.
- ARAY, Y. et al. **The journal of the Physical Chemistry**, v. 115, p. 11495 - 11507, 2011.
- ASHOORI, S. et al. Determining the Particle Size of Asphaltenes. **Petroleum Science and Technology**, v. 30, p. 1639 - 1646, 2012.
- ASLAN, S.; FIROOZABADI, A. Effect of Water on Deposition, Aggregate Size, and Viscosity of Asphaltenes. **Langmuir**, v. 30, p. 3658 - 3664, 2014.
- ASOMANING, S. **Heat exchangers fouling by petroleum asphaltenes**. the university of british columbia. Vancouver, p. 246. 1997.
- ASOMANING, S. **The role of olefins in fouling of heat exchangers**. The university of british columbia. Vancouver, p. 226. 1990.
- B. MOREIRA, L. F.; GONZALEZ, G.; F. LUCAS, E. Estudo da Interatividade entre Macromoléculas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 46-54, 1998.
- BANERJEE, D. K. et al. Kinetic studies of coke formation in hydrocarbon fractions of heavy crudes. **Fuel**, v. 65, p. 480 - 484, Abril 1986.
- BARRERA, D. M.; ORTIZ, D. P.; YARRANTON, H. W. Molecular Weight and Density Distributions of Asphaltenes from Crude Oils. **Energy Fuels**, v. 27, p. 2474 - 2487, 2013.

BARTON, A. F. M. **CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters**. [S.l.]: CRC Press, 1991.

BENNETT, C. A. et al. Industry-Recommended Procedures for Experimental Crude Oil Preheat Fouling Research. **Heat Transfer Engineering**, v. 27, p. 28 - 35, 2006.

BETANCOURT, S. S. et al. Nanoaggregates of Asphaltenes in a Reservoir Crude Oil and Reservoir Connectivity. **Energy Fuels**, v. 23, p. 1178 - 1188, 2009.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Transport Phenomena**. 2ª. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2002.

BRASIL, N. Í et al. **Processamento de Petróleo e Gás**. 2ª. ed. Rio de Janeiro: LTC, v. 1, 2012.

BURKE, J. The Book and Paper Group Annual. **Conservation OnLine**, 1984. Disponível em: <<https://cool.culturalheritage.org/coolaic/sg/bpg/annual/v03/bp03-04.html>>. Acesso em: 16 jun. 2022.

CHAPMAN, W. G. et al. New Reference Equation of State for Associating Liquids. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 29, p. 1709 - 1721, 1990.

CHAVES, A. C. Crise energética na Europa expõe complexidade da transição energética. **Instituto de Estudos Estratégicos de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis Zé Eduardo Dutra**, 2021. Disponível em: <<https://ineep.org.br/crise-energetica-na-europa-expoe-complexidade-da-transicao-energetica/>>. Acesso em: 7 junho 2022.

CLEAVER, J. W.; YATES, B. A sub layer model for the deposition of particles from a turbulent flow. **Chemical Engineering Science**, v. 30, p. 983 - 992, 1975.

CORRERA, S. et al. Estimation of the Solvent Power of Crude Oil from Density and Viscosity Measurements. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 44, p. 9307 - 9315, 2005.

CRITTENDEN, B. D.; HOUT, S. A.; ALDERMAN, N. J. Model Experiments of Chemical Reaction Fouling. **Chem. Eng. Res. Design**, v. 65, p. 165 - 170, 1987.

CRITTENDEN, B. D.; KOLACZKOWSKI, S. T.; HOUT, S. A. Modelling Hydrocarbon Fouling. **Chem. Eng. Res. Design**, v. 65, p. 171 - 179, 1987.

DONOHUE, M. D.; PRAUSNI, J. M. Combinatorial Entropy of Mixing Molecules that Differ in Size and Shape. A Simple Approximation for Binary and Multicomponent Mixtures. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 53, p. 1586 - 1592, 1975.

EBERT, W.; PANCHAL, C. B. **Anaçysis of Exxon crude-oil-slip stream coking data**. [S.l.]: [s.n.]. 1995. p. 451 - 460.

EPSTEIN, N. Elements of Particle Deposition onto Nonporous Solid Surfaces Parallel to Suspension Flows. **Elsevier**, p. 323-334, 1997.

EPSTEIN, N. **A model of the initial chemical reaction fouling rate for flow within a heated tube, and its verification.** International heat transfer conference. Brighton: [s.n.]. 1994. p. 225 - 229.

EPSTEIN, N. Thinking about Heat Transfer Fouling: A 5 x 5 Matrix. **Heat Transfer Engineering**, Vancouver, v. 4, p. 43 - 56, 1983.

ESKIN, D. et al. Modelling Asphaltene Deposition In Turbulent Pipeline Flows. **The canadian journal of chemical engineering**, v. 89, p. 421 - 441, Junho 2011.

FEIZ, G. **Annular Heating Probes in oil fouling: Effects of wall shear.** The university of British Columbia. Vancouver, p. 126. 2015.

FRANCISCO M. VARGAS, J. L. C. A. W. G. C. On the Development of an Asphaltene Deposition Simulator. **Energy Fuels**, v. 24, p. 2294-2299, 2010.

GONZALEZ, D. L. et al. Modeling of Asphaltene Precipitation Due to Changes in Composition Using the Perturbed Chain Statistical Associating Fluid Theory Equation of State. **Energy Fuels**, v. 21, p. 1231 - 1242, 2007.

GONZALEZ, D. L. et al. Prediction of Asphaltene Instability under Gas Injection with the PC-SAFT Equation of State. **Energy Fuels**, v. 19, p. 1230 - 1234, 2005.

GROSS, J.; SADOWSKI, G. Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 40, p. 1244 - 1260, 2001.

GRUPO VISION. Área de atuação. Disponível em:
<<http://www.grupovision.com.br/petroleo-e-derivados/>>. Acesso em: 7 junho 2022.

HANSEN, C. M. **Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook.** 2^a. ed. [S.l.]: CRC, 2007.

HILDEBRAND, J. H. A critique of the theory of solubility of non-electrolytes, p. 37 - 45, Outubro 1948.

HILDEBRAND, J. H. Thermodynamic aspects of the theory of non-electrolytic solutions, p. 315 - 323, Outubro 1935.

HIRSCHBERG, A. et al. Influence of Temperature and Pressure on Asphaltene Flocculation. **Society of Petroleum Engineers Journal**, p. 283 - 293, 1984.

HUANG, Z. et al. Wax Deposition Modeling of Oil/Water Stratified Channel Flow. **AIChE Journal**, v. 57, p. 841 - 851, 2011.

IEA. World Energy Statistics and Balances. **IEA**, 2022. Disponível em:
<<https://www.iea.org/data-and-statistics/data-browser?country=WORLD&fuel=Energy%20supply&indicator=TESbySource>>. Acesso em: 07 junho 2022.

INDO, K. et al. Asphaltene Nanoaggregates Measured in a Live Crude Oil by Centrifugation. **Energy Fuels**, v. 23, p. 4460 - 4469, 2009.

JAMIALAHMADI, M. et al. Measurement and prediction of the rate of deposition of flocculated asphaltene particles from oil. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 52, p. 4624–4634, Maio 2009.

JUNIOR, A. R. M. **Análise comparativa de desempenho de modelos semi empíricos na predição de deposição em baterias de trocadores de calor de refinarias de petróleo**. Centro Universitário SENAI CIMATEC. Salvador, p. 93. 2020.

KERN, D. Q. **Processos de transferência de calor**. [S.l.]: McGraw-Hill, 1999.

KIKIC, I. et al. On the Combinatorial Part of the UNIFAC and UNIQUAC Models. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 58, p. 253-258, 1980.

KURUP, A. S. et al. Development and Application of an Asphaltene Deposition Tool (ADEPT) for Well Bores. **Energy Fuels**, v. 25, p. 4506-4516, 2011.

KURUP, A. S. et al. Revisiting Asphaltene Deposition Tool (ADEPT): Field Application. **Energy Fuels**, v. 26, p. 5702–5710, 2012.

LEONTARITIS, K. J.; KAWANAKA, S.; MANSOORI, G. A. **Descriptive Accounts of Thermodynamic and Colloidal Models of Asphaltene Flocculation**. Proceedings of the Symposium on Thermodynamic and Transport Properties of Fluids. Houston: [s.n.]. 1988. p. 196 - 204.

LEONTARITIS, K. J.; MANSOORI, G. A. Asphaltene deposition: a survey of field Experiences and research approaches. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 1, p. 229 - 239, 1988.

LINSTROM, P. J.; MALLARD, W. G. (Eds.). **NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69**. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899: [s.n.], 2022.

MANSOORI, G. A. Structures of asphaltene molecule, asphaltene steric-colloid and asphaltene micelles & vesicles, 2001? Disponível em: <<https://mansoori.people.uic.edu/>>. Acesso em: 15 jun. 2022.

MAQBOOL, T. et al. Modeling the Aggregation of Asphaltene Nanoaggregates in Crude Oil-Precipitant Systems. **Energy Fuels**, v. 25, p. 1585-1596, 2011.

MAQBOOL, T.; BALGOA, A. T.; FOGLER, H. S. Revisiting Asphaltene Precipitation from Crude Oils: A Case of. **Energy & Fuels**, v. 23, 6 Dezembro 2009.

MOHAMMED, I. et al. Asphaltene precipitation and deposition: A critical review. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, 2020.

MOREIRA, L. F. B.; GONZÁLEZ, G.; LUCAS, E. F. Estudo da Interatividade entre Macromoléculas Asfálticas e Compostos Estabilizantes: LCC e Cardanol. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 46 - 54, Julho 1998.

MOSTOWFI, F. et al. Asphaltene Nanoaggregates Studied by Centrifugation. **Energy Fuels**, v. 23, p. 1194 - 2000, 2009.

MTZNER, A. B.; FRIEND, W. L. Theoretical Analogies Between heat, mass and momentum transfer and modifications for fluid of high Prandtl or Schmidt numbers. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, p. 235 - 240, 1958.

MURPHY, G.; CAMPBELL, J. **Fouling in Refinery Heat Exchangers: Causes, Effects, Measurement and Control**. Grenoble: [s.n.]. 1992. p. 249 - 261.

NAUMAN, E. B. **Chemical reactor design, optimization and scaleup**. [S.l.]: McGraw-Hill, 2002.

NWANKWO, D. P.; NWANKWO, K. O. Improved Characterization of Heptane Plus Fraction of Niger Delta Light Crudes. **International Journal of Engineering and Management Research**, v. 10, p. 66 - 76, Junho 2020.

PANCHAL, C. B.; HUANGFU, E.-P. Effects of Mitigating Fouling on the Energy Efficiency of Crude-Oil Distillation. **Heat Transfer Engineering**, v. 21, p. 3 - 9, 2000.

PATERSON, W. R.; FRYER, P. J. A reaction engineering approach to the analysis of fouling. **Chemical Engineering Science**, v. 43, p. 1714 - 1717, 1988.

PETROBRÁS. **Site da Larco Comercial de Produtos de Petróleo Ltda**, [ca. 2014]. Disponível em: <<http://www.larcopetroleo.com.br/noticias/40-de-um-barril-de-petroleo-viram-diesel-e-18-gasolina-apos-o-refino/>>. Acesso em: 28 Setembro 2022.

POLLEY, G. T. et al. Evaluation of laboratory crude oil threshold fouling data for application to refinery pre-heat trains. **Applied Thermal Engineering**, v. 22, p. 777-788, 2002.

POWERS, D. P. et al. Regular solution based approach to modeling asphaltene precipitation from native and reacted oils: Part 1, molecular weight, density, and solubility parameter distributions of asphaltenes. **Elsevier**, p. 2016, Março 2016.

RAMASAMY, M. et al. **Heat Exchanger Performance Prediction Modeling using NARX-type Neural Networks**. WSEAS Int. Conf. on Waste Management, Water Pollution, Air Pollution, Indoor Climate. Arcachon, France: [s.n.]. 2007. p. 202 - 207.

RAMOS-PALLARES, F. et al. Prediction of the liquid viscosity of characterized crude oils by use of the generalized walther model. **Society of petroleum Engineers**, Outubro 2017.

RAMOS-PALLARES, F.; YARRANTON, H. W. Extending the Modified Regular Solution Model To Predict Component Partitioning to the Asphaltene-Rich Phase. **Energy Fuels**, 2019.

ROGEL, E. Effect of Inhibitors on Asphaltene Aggregation: A Theoretical Framework. **Energy Fuels**, v. 24, p. 472 - 481, 2011.

SABBAH, H. et al. Comparing Laser Desorption/Laser Ionization Mass Spectra of Asphaltenes and Model Compounds. **Energy Fuels**, v. 24, p. 3589 - 3594, 2010.

SANTOS, D. C. **Estudo de Estabilidade de Petróleos e Modelagem do Parâmetro de Solubilidade de Petróleos e Asfaltenos**. 2017. 262f. Tese (doutorado em engenharia química). Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, p. 290. 2017

SANTOS, D. C. et al. Asphaltene flocculation parameter in Brazilian crude oils and synthetic polar and nonpolar mixtures: Experimental and modeling. **Fuel**, v. 199, p. 606-615, Março 2017.

SARYAZDI, F. et al. Density of Hydrocarbon Mixtures and Bitumen Diluted with Solvents. **Energy & Fuels**, v. 27, 2013.

SCHULER, B. et al. Heavy Oil Based Mixtures of Different Origins and Treatments Studied by Atomic Force Microscopy. **Energy Fuels**, v. 31, p. 6856 - 6861, 2017.

SCOTT, R. L. The solubility of Fluorocarbons, v. 70, p. 4090 - 4093, 1948.

SRINIVASAN, M. **Heat exchanger fouling of some canadian crude oils**. 2008. 135f. Dissertação. (Mestrado em ciencias aplicadas). The university of British Columbia. Vancouver, p. 135. 2008.

SUNDARAM, B. N. **The effects of oxigen on synthetic crude oil fouling**. 1998. 189f. Dissertação. (Mestrado em ciencias aplicadas). The british columbia. Vancouver, p. 200. 1998.

THARANIVASAN, A. K.; SVRCEK, W. Y.; YARRANTON, A. H. W. Measurement and Modeling of Asphaltene Precipitation from Crude Oil Blends. **Energy Fuels**, v. 23, p. 3971 - 3980, 2009.

TORKAMAN, M.; BAHRAMI, M.; DEHGHANI, M. Influence of Temperature on Aggregation and Stability of Asphaltenes. I. Perikinetik Aggregation. **Energy Fuels**, v. 31, p. 11169 - 11180, 2017.

VALLE, R. O. D. **Determinação da taxa de Incrustação em trocadores de calor com o auxílio de métodos de otimização**. 2012. 116f. UFRJ/ COPPE/ Programa de engenharia mecânica. Rio de Janeiro, p. 116. 2012.

VARGAS, F. M.; CHAPMAN, W. G. Application of the One-Third rule in hydrocarbon and crude oil systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 290, p. 103-108, 2010.

VARGAS, F. M. et al. Development of a General Method for Modeling Asphaltene. **Energy & Fuels**, v. 23, p. 1147-1154, 2009.

WANG, J. X.; BUCKLEY, J. S. A Two-Component Solubility Model of the Onset of Asphaltene Flocculation in Crude Oils. **Energy Fuels**, v. 15, p. 1004 - 1012, 2001.

WATKINSON, A. P. **Deposition from crude oils in heat exchangers**. 6th International Conference on Heat Exchanger Fouling and Cleaning -. Kloster Irsee, Alemanha: [s.n.]. 2005.

WATKINSON, A. P. **Particulate fouling of sensible heat exchangers**. The university of british columbia. Vancouver, p. 198. 1968.

WATKINSON, A. P.; WILSON, D. I. Chemical Reaction Fouling: A Review. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v. 14, p. 361 - 374, 1997.

WERTHEIM, M. S. Fluids with highly directional attractive forces. I. Statistical thermodynamics. **Journal of Statistical Physics**, v. 35, p. 19-34, 1984.

WERTHEIM, M. S. Fluids with highly directional attractive forces. II. Thermodynamic perturbation theory and integral equations. **Journal of Statistical Physics**, v. 35, p. 35 – 47, 1984.

WIEHE, I. A. A Phase-Separation Kinetic Model for Coke Formation. **Ind. Eng. Chem. Res**, n. 32, p. 2447 - 2454, 1993.

WILSON, D. I. **Model experiments of autoxidation reaction fouling**. The university of british columbia. Vancouver, p. 339. 1994.

YARRANTON, H. W.; MASLIYAH, J. H. Molar Mass Distribution and Solubility Modeling of Asphaltenes. **AIChE Journal**, v. 42, p. 3533 - 3543, 1996.

YEAP, B. L. et al. Mitigation of crude oil refinery heat exchanger fouling through retrofits based on thermo-hydraulic fouling models. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 82, p. 53 - 71, 2004.

ZAJAC, G. W.; SETHI, N. K.; JOSEPH, J. T. Molecular Imaging of petroleum asphaltenes by scanning tunneling microscopy: verification of structure from C and proton nuclear magnetic resonance data. **Scanning microscopy**, Chicago, v. 8, p. 463 - 470, 1994.

APÊNDICE A – Desenvolvimento do balanço de massa

A modelagem de Kurup et al. (2011) faz a manipulação da equação da continuidade aplicada para o asfalto precipitado. Isso se dá alterando o termo de fluxo total da equação, usando a equação de fluxo total pra uma substância:

Eq. Da continuidade

$$\frac{\partial \rho_p}{\partial t} + \nabla j_p = r'' \quad (\text{A.1})$$

Sendo o fluxo total a soma do fluxo difusivo mais o fluxo advectivo:

$$j_p^d = -D\nabla\rho_p \quad (\text{A.2})$$

$$j_p^c = \rho_p v = \omega_p \sum \rho_p v = \omega_p j_T \quad (\text{A.3})$$

$$j_p = j_p^d + j_p^c = -D\nabla\rho_p + \omega_p j_T \quad (\text{A.4})$$

Aplicando na eq. da continuidade:

$$\frac{\partial \rho_p}{\partial t} + \nabla(-D\nabla\rho_p + \omega_p j_T) = r'' \quad (\text{A.5})$$

$$\frac{\partial \rho_p}{\partial t} - \nabla D\nabla\rho_p + \nabla\omega_p j_T = r'' \quad (\text{A.6})$$

$$\frac{\partial \rho_p}{\partial t} + \nabla(\rho_p v) = D\nabla^2\rho_p + r'' \quad (\text{A.7})$$

$$\frac{\partial \rho_p}{\partial t} + v\nabla\rho_p + \rho_p \nabla v = D\nabla^2\rho_p + r'' \quad (\text{A.8})$$

dividindo pelo peso molecular do precipitado:

$$\frac{\partial C_p}{\partial t} + v\nabla C_p + C_p \nabla v = D\nabla^2 C_p + R'' \quad (\text{A.9})$$

O autor considera a transferência de massa apenas no sentido axial porque, segundo ele, é bem conhecido que, para escoamentos turbulentos em furos de poços, a difusão turbulenta

(*eddy diffusion*) devido aos componentes de velocidade flutuantes domina a difusão molecular; a difusividade efetiva é aumentada e quase elimina gradientes radiais e causa mistura significativa na direção axial. Assim, aplicando coordenadas cilíndricas:

$$\frac{\partial C_p}{\partial t} + v_z \frac{\partial C_p}{\partial z} + C_p \frac{\partial v_z}{\partial z} = D \frac{\partial^2 C_p}{\partial z^2} + R'' \quad (\text{A.10})$$

Considerando velocidade constante ao longo de z :

$$\frac{\partial C_p}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_p}{\partial z^2} - v_z \frac{\partial C_p}{\partial z} + R'' \quad (\text{A.11})$$

$$R'' = k_p(C_s - C_{eq}) - k_{ag}C - k_dC \quad (\text{A.12})$$

$$R'' = R_p - R_{ag} - R_d \quad (\text{A.13})$$

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = -v_z \frac{\partial C_s}{\partial z} - k_p(C_s - C_{eq}) \quad (\text{A.14})$$

Condições iniciais:

$$t = 0 \rightarrow C_p = 0, C_s = C_0$$

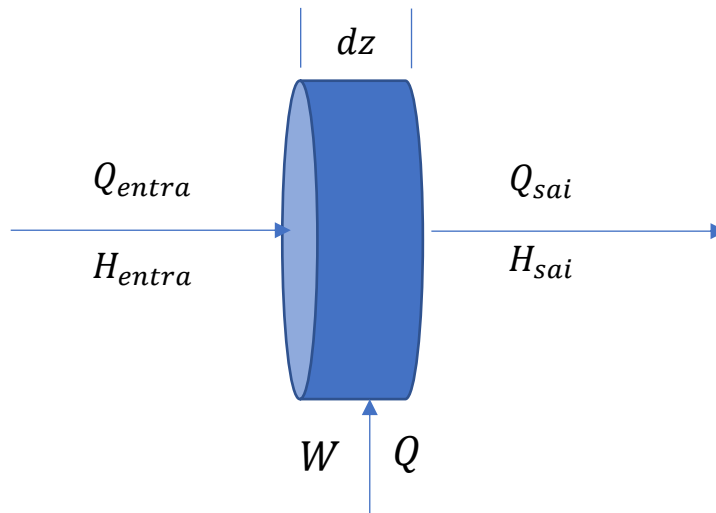
Condições de contorno:

$$z = 0 \rightarrow C_p = 0, C_s = C_0$$

$$z = L \rightarrow \frac{\partial C_p}{\partial z} = 0, \frac{\partial C_s}{\partial z} = 0$$

APÊNDICE B – Desenvolvimento do balanço de energia

Para modelar a variação de temperatura, será necessário fazer um balanço de energia no óleo, no fluido aquecedor e nas paredes da tubulação. Seguindo o mesmo processo de Bird, Stewart e Lightfoot (2002):



O balanço de energia será a soma das energias condutivas e advectivas que entram e saem do volume de controle mais o trabalho feito pelas vizinhanças do volume de controle e o fluxo de calor que entra vindo do fluido que está aquecendo o óleo. Matematicamente:

$$\Delta E = E_{entra} - E_{sai} + \sum Q + \sum W_{vizinhanças} \quad (\text{B.1})$$

Para um trocador de calor casco-tubo, as equações se tornam diferentes das equações utilizadas no trocador de calor de tubo duplo. Fazendo o balanço de energia em um trocador com um passe no casco e no tubo:

Balanço de energia – para os tubos internos

$$\Delta E_{Total} = \Delta E_{cond} + \Delta E_{adv} + dq \quad (\text{B.2})$$

Sendo:

$$\Delta E_{Total} = V \frac{\partial}{\partial t} (\rho U) \quad (\text{B.3})$$

$$\Delta E_{cond} = q'_z - q'_{z+dz} = \left(-kA_T \frac{\partial T}{\partial z}\right)_z - \left(-kA_T \frac{\partial T}{\partial z}\right)_{z+dz} \quad (\text{B.4})$$

$$\Delta E_{adv} = (q\rho_e H_e)_z - (q\rho H)_{z+dz} \quad (\text{B.5})$$

$$dq = UA\Delta T \quad (\text{B.6})$$

Aplicando:

$$V \frac{\partial}{\partial t}(\rho U) = \left(q\rho_e H_e - kA_T \frac{\partial T}{\partial z}\right)_z - \left(q\rho H - kA_T \frac{\partial T}{\partial z}\right)_{z+dz} + UA\Delta T \quad (\text{B.7})$$

$$V \frac{\partial}{\partial t}(\rho U) = (q\rho_e H_e - q\rho H)_{z+dz} - \left(kA_T \frac{\partial T}{\partial z} - kA_T \frac{\partial T}{\partial z}\right)_{z+dz} + UA\Delta T \quad (\text{B.8})$$

Como:

$$U = H - pV, \quad \frac{dU}{dt} = \frac{dH}{dt} - \frac{d(pV)}{dt} \quad (\text{B.9})$$

$$pV \ll U \text{ em líquidos} \rightarrow U = H \quad (\text{B.10})$$

$$\frac{dU}{dt} = \frac{dH}{dt} \quad (\text{B.11})$$

Então:

$$V \frac{\partial}{\partial t}(\rho H) = (q\rho_e H_e - q\rho H)_{z+dz} - \left(kA_T \frac{\partial T}{\partial z} - kA_T \frac{\partial T}{\partial z}\right)_{z+dz} + UA\Delta T \quad (\text{B.12})$$

$$V \left[\rho \frac{\partial H}{\partial t} + H \frac{\partial \rho}{\partial t} \right] = (q\rho_e H_e - q\rho H)_{z+dz} - \left(kA_T \frac{\partial T}{\partial z} - kA_T \frac{\partial T}{\partial z}\right)_{z+dz} + UA\Delta T \quad (\text{B.13})$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp = c_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right] dp \quad (\text{B.14})$$

Se a pressão for constante ou a variação de pressão for pequena:

$$dH = c_p dT \rightarrow \int_H^{H^*} dH = \int_T^{T^*} c_p dT \quad (\text{B.15})$$

Com propriedades constantes:

$$V\rho \frac{\partial H}{\partial t} = V\rho c_p \frac{dT}{dt} \quad (\text{B.16})$$

Dessa forma:

$$\left[q\rho(H_e - H) - kA_T \frac{\partial T}{\partial z} \right]_{z+dz}^z = \left[qc_p\rho(T_e - T) - kA_T \frac{\partial T}{\partial z} \right]_{z+dz}^z \quad (\text{B.17})$$

$$\rho V c_p \frac{dT}{dt} = \left[qc_p\rho(T_e - T) - kn_t A_T \frac{\partial T}{\partial z} \right]_{z+dz}^z + UA\Delta T \quad (\text{B.18})$$

Considerando:

$$V = n_t \times A_{Ti} \times dz, \quad \frac{q}{n_t} = A_{Ti} \times v_z, \quad A = n_t \times \pi D_{Te} \times dz \quad (\text{B.19})$$

Ficamos com:

$$n_t A_{Ti} dz \rho c_p \frac{dT}{dt} = \left[n_t A_{Ti} v_z c_p \rho (T_e - T) - n_t k A_{Ti} \frac{\partial T}{\partial z} \right]_{z+dz}^z + U n_t \pi D_{Te} dz \Delta T \quad (\text{B.20})$$

Dividindo por $n_t A_{Ti} dz$

$$\rho c_p \frac{dT}{dt} = \left[\frac{n_t A_{Ti} v_z c_p \rho (T_e - T) - n_t k A_{Ti} \frac{\partial T}{\partial z}}{n_t A_{Ti} dz} \right]_{z+dz}^z + \frac{U n_t \pi D_{Te} dz \Delta T}{n_t A_{Ti} dz} \quad (\text{B.21})$$

$$\rho c_p \frac{dT}{dt} = \left[\frac{v_z c_p \rho (T_e - T) - k \frac{\partial T}{\partial z}}{dz} \right]_{z+dz}^z + \frac{U \pi D_{Te} \Delta T}{A_{Ti}} \quad (\text{B.22})$$

$$\rho c_p \frac{dT}{dt} = k \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - v_z c_p \rho \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{U \pi D_{Te} \Delta T}{A_{Ti}} \quad (\text{B.23})$$

Como:

$$A_{Ti} = \frac{\pi D_{Ti}^2}{4} \quad (\text{B.24})$$

$$\rho c_p \frac{dT}{dt} = k \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - v_z c_p \rho \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{4U n_t D_{Te} \Delta T}{D_{Ti}^2} \quad (\text{B.25})$$

Divide por ρc_p :

$$\frac{dT}{dt} = \frac{k}{\rho c_p} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - v_z \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{4U D_{Te} \Delta T}{\rho c_p D_{Ti}^2} \quad (\text{B.26})$$

Balço de energia – para o casco

$$\Delta E_{Total} = \Delta E_{cond} + \Delta E_{adv} + dq \quad (\text{B.27})$$

Sendo:

$$\Delta E_{Total} = V \frac{\partial}{\partial t} (\rho U) \quad (\text{B.28})$$

$$\Delta E_{cond} = q'_z - q'_{z+dz} = \left(-k A_T \frac{\partial T}{\partial z} \right)_z - \left(-k A_T \frac{\partial T}{\partial z} \right)_{z+dz} \quad (\text{B.29})$$

$$\Delta E_{adv} = (q \rho_e H_e)_z - (q \rho H)_{z+dz} \quad (\text{B.30})$$

$$dq = U \Delta T \quad (\text{B.31})$$

Aplicando:

$$V \frac{\partial}{\partial t} (\rho U) = \left(q \rho_e H_e - k A_T \frac{\partial T}{\partial z} \right)_z - \left(q \rho H - k A_T \frac{\partial T}{\partial z} \right)_{z+dz} + U \Delta T \quad (\text{B.32})$$

$$V \frac{\partial}{\partial t} (\rho U) = (q \rho_e H_e - q \rho H)_{z+dz} - \left(k A_T \frac{\partial T}{\partial z} - k A_T \frac{\partial T}{\partial z} \right)_{z+dz} + U \Delta T \quad (\text{B.33})$$

Como:

$$U = H - pV, \quad \frac{dU}{dt} = \frac{dH}{dt} - \frac{d(pV)}{dt} \quad (\text{B.34})$$

$$pV \ll U \text{ em líquidos} \rightarrow U = H \quad (\text{B.35})$$

$$\frac{dU}{dt} = \frac{dH}{dt} \quad (\text{B.36})$$

Então:

$$V \frac{\partial}{\partial t} (\rho H) = (q\rho_e H_e - q\rho H)_{z+dz}^z - \left(kA_T \frac{\partial T}{\partial z} - kA_T \frac{\partial T}{\partial z} \right)_{z+dz}^z + UA\Delta T \quad (\text{B.37})$$

$$V \left[\rho \frac{\partial H}{\partial t} + H \frac{\partial \rho}{\partial t} \right] = (q\rho_e H_e - q\rho H)_{z+dz}^z - \left(kA_T \frac{\partial T}{\partial z} - kA_T \frac{\partial T}{\partial z} \right)_{z+dz}^z + UA\Delta T \quad (\text{B.38})$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp = c_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp \quad (\text{B.39})$$

Se a pressão for constante ou a variação de pressão for pequena:

$$dH = c_p dT \rightarrow \int_H^{H^*} dH = \int_T^{T^*} c_p dT \quad (\text{B.40})$$

Com propriedades constantes:

$$V\rho \frac{\partial H}{\partial t} = V\rho c_p \frac{dT}{dt} \quad (\text{B.41})$$

Dessa forma:

$$\left[q\rho(H_e - H) - kA_T \frac{\partial T}{\partial z} \right]_{z+dz}^z = \left[qc_p\rho(T_e - T) - kA_T \frac{\partial T}{\partial z} \right]_{z+dz}^z \quad (\text{B.42})$$

$$\rho V c_p \frac{dT}{dt} = \left[qc_p\rho(T_e - T) - kn_t A_T \frac{\partial T}{\partial z} \right]_{z+dz}^z + UA\Delta T \quad (\text{B.43})$$

Considerando que:

$$V = V_c - n_t V_T = (A_C - n_t \times A_{Ti}) \times dz \quad (\text{B.44})$$

$$q = (A_C - n_t A_{Ti}) \times v_z \quad (\text{B.45})$$

$$A = n_t \times \pi D_{Te} \times dz \quad (\text{B.46})$$

$$A_T = A_C - n_t A_{Ti} \quad (\text{B.47})$$

Ficamos com:

$$(A_C - n_t A_{Ti}) dz \rho c_p \frac{dT}{dt} = \left[(A_C - n_t A_{Ti}) v_z c_p \rho (T_e - T) - k (A_C - n_t A_{Ti}) \frac{\partial T}{\partial z} \right]_{z+z dz}^z - U n_t \pi D_{Te} dz \Delta T \quad (\text{B.48})$$

Dividindo por $(A_C - n_t A_{Ti}) dz$:

$$\rho c_p \frac{dT}{dt} = \left[\frac{(A_C - n_t A_{Ti}) v_z c_p \rho (T_e - T) - k (A_C - n_t A_{Ti}) \frac{\partial T}{\partial z}}{(A_C - n_t A_{Ti}) dz} \right]_{z+z dz}^z - \frac{U n_t \pi D_{Te} dz \Delta T}{(A_C - n_t A_{Ti}) dz} \quad (\text{B.49})$$

$$\rho c_p \frac{dT}{dt} = \left[\frac{v_z c_p \rho (T_e - T) - k \frac{\partial T}{\partial z}}{dz} \right]_{z+z dz}^z - \frac{U n_t \pi D_{Te} \Delta T}{(A_C - n_t A_{Ti})} \quad (\text{B.50})$$

Aplicando o limite:

$$\rho c_p \frac{dT}{dt} = k \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - v_z c_p \rho \frac{\partial T}{\partial z} - \frac{U n_t \pi D_{Te} \Delta T}{(A_C - n_t A_{Ti})} \quad (\text{B.51})$$

Dividindo por ρc_p

$$\frac{dT}{dt} = \frac{k}{\rho c_p} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - v_z \frac{\partial T}{\partial z} - \frac{U n_t \pi D_{Te} \Delta T}{\rho c_p (A_C - n_t A_{Ti})} \quad (\text{B.52})$$

$$A_C - n_t A_{Ti} = \frac{\pi D_s^2}{4} - n_t \times \frac{\pi D_{Ti}^2}{4} = \frac{\pi}{4} (D_s^2 - n_t D_{Ti}^2) \quad (\text{B.53})$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{k}{\rho c_p} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - v_z \frac{\partial T}{\partial z} - \frac{4 U n_t D_{Te} \Delta T}{\rho c_p (D_s^2 - n_t D_{Ti}^2)} \quad (\text{B.54})$$

Chegamos no seguinte sistema de equações

$$\begin{cases} \frac{dT_{\acute{o}leo}}{dt} = \alpha_{\acute{o}leo} \frac{\partial^2 T_{\acute{o}leo}}{\partial z^2} - v_{z\acute{o}leo} \frac{\partial T_{\acute{o}leo}}{\partial z} + \frac{4UD_{Te}}{\rho_{\acute{o}leo} c_{p\acute{o}leo} D_{Ti}^2} (T_{aq} - T_{\acute{o}leo}) \\ \frac{dT_{aq}}{dt} = \alpha_{aq} \frac{\partial^2 T_{aq}}{\partial z^2} + v_{zaq} \frac{\partial T_{aq}}{\partial z} - \frac{4Un_t D_{Te}}{\rho_{aq} c_{p_{aq}} (D_s^2 - n_t D_{Ti}^2)} (T_{aq} - T_{\acute{o}leo}) \end{cases} \quad (B.55)$$

Condição inicial:

$$t = 0 \rightarrow T_{\acute{o}leo} = T_{\acute{o}leo_{entrada}}, T_{aq} = T_{aq_{entrada}}$$

Condições de contorno:

$$z = 0 \rightarrow T_{\acute{o}leo} = T_{\acute{o}leo_{entrada}} \quad \frac{\partial T_{aq}}{\partial z} = 0$$

$$z = L \rightarrow \frac{\partial T_{\acute{o}leo}}{\partial z} = 0, T_{aq} = T_{aq_{entrada}}$$

D_{Te} = Diâmetro externo do tubo interno (m)

D_{Ti} = Diâmetro interno do tubo interno (m)

D_s = Diâmetro do casco (m)

n_t = número de tubos

$T_{\acute{o}leo_{entrada}}$ = Temperatura do óleo na entrada do trocador(K)

$T_{aq_{entrada}}$ = Temperatura do fluido aquecedor na entrada do trocador(K)

Múltiplos passes

Balço de energia – para os tubos internos

Partindo da equação B.18:

$$\rho V c_p \frac{dT}{dt} = \left[q c_p \rho (T_e - T) - k n_t A_{Ti} \frac{\partial T}{\partial z} \right]_{z+dz}^z + UA \Delta T \quad (B.56)$$

O número de tubos agora é o número de passes dos tubos internos dividido pelo número de tubos total, tanto para o casco como para o tubo

$$n_{tp_{tubo}} = \frac{n_t}{n_{pt}} \quad (B.57)$$

$$n_{tp_{casco}} = \frac{n_t}{n_{pc}} \quad (B.58)$$

n_{pt} = Número de passes nos tubos

n_{pc} = Número de passes no casco

n_t = Número total de tubos

Colocando em função do número total de tubos, o volume agora é proporcional ao número de tubos que contem nos passes, assim como a vazão. A área de troca térmica depende da quantidade de passes que contem no casco.

$$V = n_{tp_{tubo}} \times A_{Ti} \times dz \quad (\text{B.59})$$

$$V = \frac{n_t \times A_{Ti} \times dz}{n_{pt}} \quad (\text{B.60})$$

$$\frac{q}{n_{tp_{tubo}}} = A_{Ti} \times v_z \quad (\text{B.61})$$

$$q = \frac{n_t \times A_{Ti} \times v_z}{n_{pt}} \quad (\text{B.62})$$

$$A = n_{tp_{tubo}} \times \pi D_{Te} \times dz \quad (\text{B.63})$$

$$A = \frac{n_t \times \pi D_{Te} \times dz}{n_{pt}} \quad (\text{B.64})$$

Aplicando no equacionamento:

$$\rho \frac{n_t A_{Ti} dz}{n_{pt}} c_p \frac{dT}{dt} = \left[\frac{n_t A_{Ti} v_z}{n_{pt}} c_p \rho (T_e - T) - \frac{k n_t A_{Ti}}{n_{pt}} \frac{\partial T}{\partial z} \right]_{z+dz}^z + \frac{U n_t \pi D_{Te} dz}{n_{pt}} \Delta T \quad (\text{B.65})$$

Divide por $\frac{n_t A_{Ti} dz}{n_{pt}}$

$$\rho c_p \frac{dT}{dt} = \left[\frac{\frac{n_t A_{Ti} v_z}{n_{pt}} c_p \rho (T_e - T) - \frac{k n_t A_{Ti}}{n_{pt}} \frac{\partial T}{\partial z}}{\frac{n_t A_{Ti} dz}{n_{pt}}} \right]_{z+dz}^z + \frac{\frac{U n_t \pi D_{Te} dz}{n_{pt}}}{\frac{n_t A_{Ti} dz}{n_{pt}} c_p} \Delta T \quad (\text{B.66})$$

$$\rho c_p \frac{dT}{dt} = \left[\frac{n_t A_{Ti} v_z}{n_{pt}} c_p \rho (T_e - T) - \frac{k n_t A_{Ti}}{n_{pt}} \frac{\partial T}{\partial z} \frac{n_{pt}}{n_t A_{Ti} dz} \right]_{z+dz}^z + \frac{U n_t \pi D_{Te} dz}{n_{pt}} \frac{n_{pt}}{n_t A_{Ti} dz} \Delta T \quad (\text{B.67})$$

$$\rho c_p \frac{dT}{dt} = \left[\frac{v_z \rho c_p (T_e - T) - k \frac{\partial T}{\partial z}}{dz} \right]_{z+dz}^z + \frac{U \pi D_{Te}}{A_{Ti}} \Delta T \quad (\text{B.68})$$

$$\rho c_p \frac{dT}{dt} = k \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - (-1)^m v_z \rho c_p \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{U \pi D_{Te}}{A_{Ti}} \Delta T \quad (\text{B.69})$$

$$A_{Ti} = \frac{\pi D_{Ti}^2}{4} \quad (\text{B.70})$$

$$\rho c_p \frac{dT}{dt} = k \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - (-1)^m v_z \rho c_p \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{4 U D_{Te}}{D_{Ti}^2} \Delta T \quad (\text{B.71})$$

Onde a inclusão do termo $(-1)^m$ serve para explicitar a mudança de sentido do fluxo, com m podendo ser 1 ou 2.

Balanco de energia – para o casco

Para o casco, o fluido aquecedor se relaciona com diferentes temperaturas no tubo para um mesmo volume de controle. A quantidade de calor perdida pelo fluido aquecedor no volume de controle será a soma das quantidades perdidas por passe do tubo que houver. Modificando a equação B.31:

$$dQ = UA\Delta T_1 + UA\Delta T_2 + \dots + UA\Delta T_{n_{pt}} = A \sum_{i=1}^{n_{pt}} U\Delta T_i \quad (\text{B.72})$$

Para a quantidade de tubos, as mesmas considerações já feitas estão sendo consideradas. O volume do casco é calculado para cada passo do casco, assim como a vazão e a área de troca térmica:

$$V = V_c - n_t V_T = (A_c - n_t \times A_{Ti}) \times dz \quad (\text{B.73})$$

$$V = \left(\frac{A_C}{n_{pc}} - \frac{n_t}{n_{pc}} \times A_{Ti} \right) \times dz \quad (\text{B.74})$$

$$q = (A_C - n_t A_{Ti}) \times v_z \quad (\text{B.75})$$

$$q = \left(\frac{A_C}{n_{pc}} - \frac{n_t}{n_{pc}} A_{Ti} \right) \times v_z \quad (\text{B.76})$$

$$A = n_t \times \pi D_{Te} \times dz \quad (\text{B.77})$$

$$A = \frac{n_t}{n_{pt}} \times \pi D_{Te} \times dz \quad (\text{B.78})$$

$$A_T = A_C - n_t A_{Ti} \quad (\text{B.79})$$

$$A_T = \frac{A_C}{n_{pc}} - \frac{n_t}{n_{pc}} A_{Ti} \quad (\text{B.80})$$

Aplicando ao equacionamento:

$$\rho V c_p \frac{dT}{dt} = \left[q c_p \rho (T_e - T) - k A_{Ti} \frac{\partial T}{\partial z} \right]_{z+dz}^z - A \sum_{i=1}^{n_{pt}} U \Delta T_i \quad (\text{B.81})$$

$$\begin{aligned} & \left(\frac{A_C}{n_{pc}} - \frac{n_t}{n_{pc}} A_{Ti} \right) dz \rho c_p \frac{dT}{dt} \\ &= \left[\left(\frac{A_C}{n_{pc}} - \frac{n_t}{n_{pc}} A_{Ti} \right) v_z c_p \rho (T_e - T) - k \left(\frac{A_C}{n_{pc}} - \frac{n_t}{n_{pc}} A_{Ti} \right) \frac{\partial T}{\partial z} \right]_{z+dz}^z \\ & \quad - \frac{n_t \pi D_{Te} dz}{n_{pt}} \sum_{i=1}^{n_{pt}} U \Delta T_i \end{aligned} \quad (\text{B.82})$$

Dividindo por $\left(\frac{A_C}{n_{pc}} - \frac{n_t}{n_{pc}} A_{Ti} \right)$

$$\begin{aligned} \rho dz c_p \frac{dT}{dt} &= \left[\frac{\left(\frac{A_C}{n_{pc}} - \frac{n_t}{n_{pc}} A_{Ti} \right) v_z c_p \rho (T_e - T) - k \left(\frac{A_C}{n_{pc}} - \frac{n_t}{n_{pc}} A_{Ti} \right) \frac{\partial T}{\partial z}}{\left(\frac{A_C}{n_{pc}} - \frac{n_t}{n_{pc}} A_{Ti} \right)} \right]_{z+dz}^z \\ & \quad - \frac{\frac{n_t \pi D_{Te} dz}{n_{pt}} \sum_{i=1}^{n_{pt}} U \Delta T_i}{\left(\frac{A_C}{n_{pc}} - \frac{n_t}{n_{pc}} A_{Ti} \right)} \end{aligned} \quad (\text{B.83})$$

$$\rho dz c_p \frac{dT}{dt} = \left[v_z c_p \rho (T_e - T) - k \frac{\partial T}{\partial z} \right]_{z+dz}^z - \left(\frac{n_t \pi D_{Te} dz}{n_{pt}} \frac{n_{pc}}{A_C - n_t A_{Ti}} \right) \sum_{i=1}^{n_{pt}} U \Delta T_i \quad (\text{B.84})$$

Dividindo por dz:

$$\rho c_p \frac{dT}{dt} = \left[\frac{v_z c_p \rho (T_e - T) - k \frac{\partial T}{\partial z}}{dz} \right]_{z+dz}^z - \left(\frac{n_t \pi D_{Te}}{n_{pt}} \frac{n_{pc}}{A_C - n_t A_{Ti}} \right) \sum_{i=1}^{n_{pt}} U \Delta T_i \quad (\text{B.85})$$

$$\rho c_p \frac{dT}{dt} = k \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + (-1)^m v_z c_p \rho \frac{\partial T}{\partial z} - \left(\frac{n_t \pi D_{Te}}{n_{pt}} \frac{n_{pc}}{A_C - n_t A_{Ti}} \right) \sum_{i=1}^{n_{pt}} U \Delta T_i \quad (\text{B.86})$$

$$A_C = \frac{\pi D_s^2}{4}, \quad A_{Ti} = \frac{\pi D_{Ti}^2}{4} \quad (\text{B.87})$$

$$\rho c_p \frac{dT}{dt} = k \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + (-1)^m v_z c_p \rho \frac{\partial T}{\partial z} - \left(\frac{n_t D_{Te}}{n_{pt}} \frac{4 n_{pc}}{(D_s^2 - n_t D_{Ti}^2)} \right) \sum_{i=1}^{n_{pt}} U \Delta T_i \quad (\text{B.88})$$

Chegamos, assim, no seguinte sistema de equações

$$\begin{cases} \left(\frac{dT_{\acute{o}leo}}{dt} \right)_{n_{pt}} = \alpha_{\acute{o}leo} \frac{\partial^2 T_{\acute{o}leo}}{\partial z^2} - (-1)^m v_{z\acute{o}leo} \frac{\partial T_{\acute{o}leo}}{\partial z} + \frac{4UD_{Te}}{\rho_{\acute{o}leo} c_{p\acute{o}leo} D_{Ti}^2} (T_{aq} - T_{\acute{o}leo}) \\ \left(\frac{dT_{aq}}{dt} \right)_{n_{pc}} = \alpha_{aq} \frac{\partial^2 T_{aq}}{\partial z^2} + (-1)^m v_{zaq} \frac{\partial T_{aq}}{\partial z} - \frac{4n_t D_{Te} n_{pc}}{\rho_{aq} c_{p_{aq}} n_{pt} (D_s^2 - n_t D_{Ti}^2)} \sum_{i=1}^{n_{pt}} U \Delta T_i \end{cases} \quad (\text{B.89})$$

Onde m indicará o sentido em que os fluidos percorrem. Para fluidos no mesmo sentido, o valor de m será igual, para fluidos correndo em sentidos opostos, m será diferente em cada equação. Por definição, será considerado m = 1 para fluxo no sentido axial (da esquerda para a direita) e m = 2 para fluxo no sentido contrário ao axial.

A partir do momento que consideramos uma equação por passe, precisamos saber quantos passes temos no trocador. Para um trocador 1 – 2, teremos uma equação de óleo para cada passe de tubo

APÊNDICE C – Adimensionamento das equações

As equações do balanço de massa foram adimensionadas em relação a concentração inicial de asfalto no óleo, que é um valor fixo e constante. Já para as equações do balanço de energia, nos programas comparativos entre o modelo e dados da literatura as equações foram adimensionadas em relação a temperatura de entrada do óleo no trocador de calor. A seguir estão as equações de adimensionamento utilizadas.

Balanço de massa:

$$C = \frac{C_p}{C_0} \rightarrow C_p = C C_0 \quad (C.1)$$

$$Z = \frac{z}{L} \quad (C.2)$$

$$\tau = \frac{t v_{z\acute{o}leo}}{L} \quad (C.3)$$

$$\frac{\partial C_p}{\partial t} = \frac{\partial C_p}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial t} = C_0 \frac{\partial C}{\partial t} \quad (C.4)$$

$$\frac{\partial C_p}{\partial z} = \frac{\partial C_p}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial z} = C_0 \frac{\partial C}{\partial z} \quad (C.5)$$

$$\frac{\partial^2 C_p}{\partial z^2} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial C_p}{\partial z} \right) = \frac{\partial}{\partial z} \left[C_0 \frac{\partial C}{\partial z} \right] = C_0 \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (C.6)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial \tau}{\partial t} \frac{\partial C}{\partial \tau} = \frac{v_{z\acute{o}leo}}{L} \frac{\partial C}{\partial \tau} \quad (C.7)$$

$$\frac{\partial C}{\partial z} = \frac{\partial Z}{\partial z} \frac{\partial C}{\partial Z} = \frac{1}{L} \frac{\partial C}{\partial Z} \quad (C.8)$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right) = \frac{\partial Z}{\partial z} \frac{\partial}{\partial Z} \left[\frac{1}{L} \frac{\partial C}{\partial Z} \right] = \frac{1}{L} \frac{\partial}{\partial Z} \left[\frac{1}{L} \frac{\partial C}{\partial Z} \right] = \frac{1}{L^2} \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} \quad (C.9)$$

Balanço de energia:

$$\Phi = \frac{T}{T_{\acute{o}leo\ entrada}} \rightarrow T = \Phi T_{\acute{o}leo\ entrada} \quad (C.10)$$

$$Z = \frac{z}{L} \quad (C.11)$$

$$\tau = \frac{t v_{z\acute{o}leo}}{L} \quad (C.12)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial T}{\partial \Phi} \frac{\partial \Phi}{\partial t} = (T_{\acute{o}leo\ entrada}) \frac{\partial \Phi}{\partial t} \quad (C.13)$$

$$\frac{\partial T}{\partial z} = \frac{\partial T}{\partial \Phi} \frac{\partial \Phi}{\partial z} = (T_{\acute{o}leo\ entrada}) \frac{\partial \Phi}{\partial z} \quad (C.14)$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right) = \frac{\partial}{\partial z} \left[(T_{\acute{o}leo\ entrada}) \frac{\partial \Phi}{\partial z} \right] = (T_{\acute{o}leo\ entrada}) \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} \quad (C.15)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = \frac{\partial \tau}{\partial t} \frac{\partial \Phi}{\partial \tau} = \frac{v_{z\acute{o}leo}}{L} \frac{\partial \Phi}{\partial \tau} \quad (C.16)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial z} = \frac{\partial Z}{\partial z} \frac{\partial \Phi}{\partial Z} = \frac{1}{L} \frac{\partial \Phi}{\partial Z} \quad (C.17)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial z} \right) = \frac{\partial Z}{\partial z} \frac{\partial}{\partial Z} \left[\frac{1}{L} \frac{\partial \Phi}{\partial Z} \right] = \frac{1}{L} \frac{\partial}{\partial Z} \left[\frac{1}{L} \frac{\partial \Phi}{\partial Z} \right] = \frac{1}{L^2} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial Z^2} \quad (C.18)$$

Já para programas de simulação de um trocador de calor casco-tubo, os programas foram modelados em relação à temperatura de entrada do fluido aquecedor para otimizar o tempo de resolução do sistema de equações.

$$C = \frac{C_p}{C_0} \rightarrow C_p = C C_0 \quad (C.19)$$

$$Z = \frac{z}{L} \quad (C.20)$$

$$\tau = \frac{t v_{z\text{aquecedor}}}{L} \quad (C.21)$$

$$\Phi = \frac{T}{T_{\text{aquecedor entrada}}} \rightarrow T = \Phi T_{\text{aquecedor entrada}} \quad (C.22)$$

$$\tau = \frac{t v_{z\text{aquecedor}}}{L} \quad (C.23)$$

APÊNDICE D – Discretização das equações

As equações foram discretizadas usando a técnica de diferenças finitas. A discretização foi feita apenas no sentido axial, no espaço. A seguir segue o passo-a-passo da discretização das equações.

Equações de massa

$$\frac{\partial C_s}{\partial \theta} = -\frac{\partial C_s}{\partial Z} - R_p \quad (\text{D.1})$$

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - \frac{\partial C}{\partial Z} + R_p - Da_{ag}C - Da_dC \quad (\text{D.2})$$

Usando diferenças finitas centrais:

$$\frac{\partial C}{\partial Z} = \frac{C_{i+1} - C_{i-1}}{2\Delta Z} \quad (\text{D.3})$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} = \frac{C_{i-1} - 2C_i + C_{i+1}}{\Delta Z^2} \quad (\text{D.4})$$

Assim:

$$\frac{\partial C_i}{\partial \theta} = \frac{1}{Pe} \frac{C_{i-1} - 2C_i + C_{i+1}}{\Delta Z^2} - \frac{C_{i+1} - C_{i-1}}{2\Delta Z} + R_p - Da_{ag}C_i - Da_dC_i \quad (\text{D.5})$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial \theta} = \frac{1}{Pe\Delta Z^2} (C_{i-1} - 2C_i + C_{i+1}) - \frac{1}{2\Delta Z} (C_{i+1} - C_{i-1}) + R_p - Da_{ag}C_i - Da_dC_i \quad (\text{D.6})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_i}{\partial \theta} = & \frac{1}{Pe\Delta Z^2} C_{i-1} + \frac{1}{2\Delta Z} C_{i-1} - Da_{ag}C_i - Da_dC_i - \frac{2}{Pe\Delta Z^2} C_i + \frac{1}{Pe\Delta Z^2} C_{i+1} \\ & - \frac{1}{2\Delta Z} C_{i+1} + R_p \end{aligned} \quad (\text{D.7})$$

$$\frac{\partial C_s}{\partial \theta} = -\frac{\partial C_s}{\partial Z} - R_p \quad (\text{D.8})$$

$$\frac{\partial C_s}{\partial \theta} = -\frac{C_{s_{i+1}} - C_{s_{i-1}}}{2\Delta Z} - R_p \quad (\text{D.9})$$

$$\frac{\partial C_{s_i}}{\partial \theta} = -\frac{1}{2\Delta Z} (C_{s_{i+1}} - C_{s_{i-1}}) - R_p \quad (\text{D.10})$$

$$\frac{\partial C_{s_i}}{\partial \theta} = \frac{1}{2\Delta Z} C_{s_{i-1}} - \frac{1}{2\Delta Z} C_{s_{i+1}} - R_p \quad (\text{D.11})$$

Condição inicial e de contorno:

$$C_{i,1} = 0$$

$$C_{1,j} = 0$$

$$\frac{\partial C_{Nz}}{\partial Z} = \frac{C_{Nz+1} - C_{Nz}}{2\Delta Z} = 0 \rightarrow C_{Nz+1} = C_{Nz}$$

$$C_{s_{i,1}} = 0$$

$$C_{s_{1,j}} = 1$$

$$\frac{\partial C_{s_{Nz}}}{\partial Z} = \frac{C_{s_{Nz+1}} - C_{s_{Nz}}}{2\Delta Z} = 0 \rightarrow C_{s_{Nz+1}} = C_{s_{Nz}}$$

Aplicando:

$$\frac{\partial C_1}{\partial \theta} = 0 \quad (\text{D.12})$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial \theta} = - \left(Da_{ag} + Da_d + \frac{2}{Pe\Delta Z^2} \right) C_2 + \left(\frac{1}{Pe\Delta Z^2} - \frac{1}{2\Delta Z} \right) C_3 + R_p \quad (\text{D.13})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_i}{\partial \theta} = & \left(\frac{1}{Pe\Delta Z^2} + \frac{1}{2\Delta Z} \right) C_{i-1} - \left(Da_{ag} + Da_d + \frac{2}{Pe\Delta Z^2} \right) C_i \\ & + \left(\frac{1}{Pe\Delta Z^2} - \frac{1}{2\Delta Z} \right) C_{i+1} + R_p \end{aligned} \quad (\text{D.14})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{Nz}}{\partial \theta} = & \left(\frac{1}{Pe\Delta Z^2} + \frac{1}{2\Delta Z} \right) C_{Nz-1} \left[- \left(Da_{ag} + Da_d + \frac{2}{Pe\Delta Z^2} \right) \right. \\ & \left. + \left(\frac{1}{Pe\Delta Z^2} - \frac{1}{2\Delta Z} \right) \right] C_{Nz} + R_p \end{aligned} \quad (\text{D.15})$$

$$\frac{\partial C_{s_1}}{\partial \theta} = 0 \quad (\text{D.16})$$

$$\frac{\partial C_{s_i}}{\partial \theta} = \frac{1}{2\Delta Z} C_{s_{i-1}} - \frac{1}{2\Delta Z} C_{s_{i+1}} - R_p \quad (\text{D.17})$$

$$\frac{\partial C_{s_{Nz}}}{\partial \theta} = \frac{1}{2\Delta Z} C_{s_{Nz-1}} - \frac{1}{2\Delta Z} C_{s_{Nz}} - R_p \quad (\text{D.18})$$

Se $C_s > C_{eq}$, então:

$$R_p = Da_p(C_{s_i} - C_{eq}) \quad (D.19)$$

Assim:

$$\frac{\partial C_1}{\partial \theta} = 0 \quad (D.20)$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial \theta} = -\left(Da_{ag} + Da_d + \frac{2}{\Delta Z^2 Pe}\right)C_2 + \left(\frac{1}{\Delta Z^2 Pe} - \frac{1}{2\Delta Z}\right)C_3 + Da_p(C_{s_2} - C_{eq}) \quad (D.21)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_i}{\partial \theta} = & \left(\frac{1}{Pe\Delta Z^2} + \frac{1}{2\Delta Z}\right)C_{i-1} - \left(Da_{ag} + Da_d + \frac{2}{Pe\Delta Z^2}\right)C_i \\ & + \left(\frac{1}{Pe\Delta Z^2} - \frac{1}{2\Delta Z}\right)C_{i+1} + Da_p(C_{s_i} - C_{eq}) \end{aligned} \quad (D.22)$$

$$\frac{\partial C_{Nz}}{\partial \theta} = \frac{2}{\Delta Z^2 Pe}C_{Nz-1} - \left(\frac{2}{\Delta Z^2 Pe} + Da_{ag} + Da_d\right)C_{Nz} + Da_p(C_{s_{Nz}} - C_{eq}) \quad (D.23)$$

$$\frac{\partial C_{s_1}}{\partial \theta} = 0 \quad (D.24)$$

$$\frac{\partial C_{s_2}}{\partial \theta} = \frac{1}{2\Delta Z} - \frac{1}{2\Delta Z}C_{s_{i+1}} - Da_p(C_{s_i} - C_{eq}) \quad (D.25)$$

$$\frac{\partial C_{s_i}}{\partial \theta} = \frac{1}{2\Delta Z}C_{s_{i-1}} - \frac{1}{2\Delta Z}C_{s_{i+1}} - Da_p(C_{s_i} - C_{eq}) \quad (D.26)$$

$$\frac{\partial C_{s_N}}{\partial \theta} = -Da_p(C_{s_N} - C_{eq}) \quad (D.27)$$

Sendo a condição inicial e as condições de contorno das outras EDO as mesmas:

$$\frac{\partial C_{AG}}{\partial \theta} = -\frac{\partial C_{AG}}{\partial Z} + Da_{ag}C \quad (D.28)$$

$$C_{AG} = \frac{C_{ag}}{c_0} \quad (D.29)$$

Discretizando:

$$\frac{\partial C_{AG_i}}{\partial \theta} = -\frac{C_{AG_{i+1}} - C_{AG_{i-1}}}{2\Delta Z} + Da_{ag}C_i \quad (D.30)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{AG_i}}{\partial \theta} = & -\frac{1}{2\Delta Z}(C_{AG_{i+1}} - C_{AG_{i-1}}) \\ & + Da_{ag}C_i \end{aligned} \quad (D.31)$$

Aplicando as condições iniciais:

$$\frac{\partial C_{AG1}}{\partial \theta} = 0 \quad (D.32)$$

$$\frac{\partial C_{AG2}}{\partial \theta} = -\frac{1}{2\Delta Z} C_{AG3} + D\alpha_{ag} C_2 \quad (D.33)$$

$$\frac{\partial C_{AGNz}}{\partial \theta} = D\alpha_{ag} C_{Nz} \quad (D.34)$$

$$\frac{\partial M_{ai}}{\partial \theta} = \frac{D\alpha_d C_i}{4} \quad (D.35)$$

Balço de energia

A discretização foi realizada apenas no sentido axial, no espaço, usando diferenças finitas centrais:

$$\frac{\partial \Phi_i}{\partial Z} = \frac{\Phi_{i+1} - \Phi_{i-1}}{2\Delta Z} \quad (D.36)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi_i}{\partial Z^2} = \frac{\Phi_{i+1} - 2\Phi_i + \Phi_{i-1}}{\Delta Z^2} \quad (D.37)$$

Após discretização, as equações ficam:

$$\left\{ \begin{aligned}
& \left(\frac{\partial \Phi_{1\delta leo}}{\partial \theta} \right)_1 = 0 \\
& \left(\frac{\partial \Phi_{2\delta leo}}{\partial \theta} \right)_1 = \left(\frac{1}{Pe_{\delta leo} \Delta Z^2} + \frac{\omega}{2\Delta Z} \right) \frac{T_{\delta leo} entrada}{T_{aq} entrada} - \left(\frac{1}{Pe_{\delta leo} \Delta Z^2} + H_{\delta leo} \right) \Phi_{2\delta leo} + \left(\frac{1}{Pe_{\delta leo} \Delta Z^2} - \frac{\omega}{2\Delta Z} \right) \Phi_{3\delta leo} + H_{\delta leo} \Phi_{2n+2aq} \\
& \left(\frac{\partial \Phi_{i\delta leo}}{\partial \theta} \right)_1 = \left(\frac{1}{Pe_{\delta leo} \Delta Z^2} + \frac{\omega}{2\Delta Z} \right) \Phi_{i-1\delta leo} - \left(\frac{2}{Pe_{\delta leo} \Delta Z^2} + H_{\delta leo} \right) \Phi_{i\delta leo} + \left(\frac{1}{Pe_{\delta leo} \Delta Z^2} - \frac{\omega}{2\Delta Z} \right) \Phi_{i+1\delta leo} + H_{\delta leo} \Phi_{2n+i aq} \\
& \left(\frac{\partial \Phi_{n\delta leo}}{\partial \theta} \right)_1 = \left(\frac{1}{Pe_{\delta leo} \Delta Z^2} + \frac{\omega}{2\Delta Z} \right) \Phi_{n-1\delta leo} - \left(\frac{2}{Pe_{\delta leo} \Delta Z^2} + H_{\delta leo} \right) \Phi_{n\delta leo} + \left(\frac{1}{Pe_{\delta leo} \Delta Z^2} - \frac{\omega}{2\Delta Z} \right) \Phi_{2n\delta leo} + H_{\delta leo} \\
& \left(\frac{\partial \Phi_{n+1\delta leo}}{\partial \theta} \right)_2 = \left[\left(\frac{1}{Pe_{\delta leo} \Delta Z^2} + \frac{\omega}{2\Delta Z} \right) - \left(\frac{2}{Pe_{\delta leo} \Delta Z^2} + H_{\delta leo} \right) \right] \Phi_{n+1\delta leo} + \left(\frac{1}{Pe_{\delta leo} \Delta Z^2} - \frac{\omega}{2\Delta Z} \right) \Phi_{n+2\delta leo} + H_{\delta leo} \Phi_{2n+1 aq} \\
& \left(\frac{\partial \Phi_{n+i\delta leo}}{\partial \theta} \right)_2 = \left(\frac{1}{Pe_{\delta leo} \Delta Z^2} - \frac{\omega}{2\Delta Z} \right) \Phi_{n+(i-1)\delta leo} - \left(\frac{2}{Pe_{\delta leo} \Delta Z^2} + H_{\delta leo} \right) \Phi_{n+i\delta leo} + \left(\frac{1}{Pe_{\delta leo} \Delta Z^2} + \frac{\omega}{2\Delta Z} \right) \Phi_{n+(i+1)\delta leo} + H_{\delta leo} \Phi_{2n+i aq} \\
& \left(\frac{\partial \Phi_{2n\delta leo}}{\partial \theta} \right)_2 = \left(\frac{1}{Pe_{\delta leo} \Delta Z^2} - \frac{\omega}{2\Delta Z} \right) \Phi_{2n-1\delta leo} - \left(\frac{2}{Pe_{\delta leo} \Delta Z^2} + H_{\delta leo} \right) \Phi_{2n\delta leo} + \left(\frac{1}{Pe_{\delta leo} \Delta Z^2} + \frac{\omega}{2\Delta Z} \right) \Phi_{n\delta leo} + H_{\delta leo} \\
& \frac{\partial \Phi_{2n+1aq}}{\partial \theta} = \left[\left(\frac{1}{Pe_{aq} \Delta Z^2} - \frac{1}{2\Delta Z} \right) - \left(\frac{2}{Pe_{aq} \Delta Z^2} + H_{aq1} + H_{aq2} \right) \right] \Phi_{2n+1aq} + \left(\frac{1}{Pe_{aq} \Delta Z^2} + \frac{1}{2\Delta Z} \right) \Phi_{2n+2aq} + H_{aq1} \frac{T_{\delta leo} entrada}{T_{aq} entrada} + H_{aq2} \Phi_{\delta leo n+1} \\
& \frac{\partial \Phi_{2n+iaq}}{\partial \theta} = \left(\frac{1}{Pe_{aq} \Delta Z^2} - \frac{1}{2\Delta Z} \right) \Phi_{2n+(i-1)aq} - \left(\frac{2}{Pe_{aq} \Delta Z^2} + H_{aq1} + H_{aq2} \right) \Phi_{2n+iaq} + \left(\frac{1}{Pe_{aq} \Delta Z^2} + \frac{1}{2\Delta Z} \right) \Phi_{2n+(i+1)aq} + H_{aq1} \Phi_{\delta leo i} + H_{aq2} \Phi_{\delta leo n+i} \\
& \frac{\partial \Phi_{3n-1aq}}{\partial \theta} = \left(\frac{1}{Pe_{aq} \Delta Z^2} - \frac{1}{2\Delta Z} \right) \Phi_{3n-2aq} - \left(\frac{2}{Pe_{aq} \Delta Z^2} + H_{aq1} + H_{aq2} \right) \Phi_{3n-1aq} + \left(\frac{1}{Pe_{aq} \Delta Z^2} + \frac{1}{2\Delta Z} \right) \Phi_{3n\delta leo} + H_{aq1} \Phi_{\delta leo n-1} + H_{aq2} \Phi_{\delta leo 2n-1} \\
& \frac{\partial \Phi_{3naq}}{\partial \theta} = 0
\end{aligned} \right.$$