

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

CÁLCULO DA TEMPERATURA INICIAL DE APARECIMENTO DE CRISTAIS (TIAC) COM UM MODELO DE WON MODIFICADO

AUTORES:

Tamiris Santos Rocha¹, tam.engquimica@gmail.com
Gloria Meyberg Nunes Costa², gmeeyberg@ufba.br
Marcelo Embiruçu³, embiruçu@ufba.br

INSTITUIÇÃO:

^{1,2,3}Universidade Federal da Bahia, Escola Politécnica.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial.
Salvador-BA, Brasil.

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 8º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 20 a 22 de outubro de 2015, em Curitiba/PR. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 8º PDPETRO.

Cálculo da Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais (TIAC) com Um Modelo de Won Modificado

Abstract

Problems related to paraffin precipitation and crystallization during production, transportation and processing of crude oils cause major difficulties in these processes. The wax appearance temperature (WAT) is an important parameter to evaluate the occurrence of oil fractions precipitation. Among the various methods for WAT prediction it is possible to mention Won method whose conceptual structure is well grounded and has inspired many other authors who have introduced small changes without modifying the original basic concept. In this work improvements of Won model are presented, comprising: i) altering the characterization of the oil with respect to the molecular weight; ii) considering the solubility parameter and molar volume of the fractions as functions of temperature. The evaluation of these changes is performed using a literature database consisting of 18 oils from various geographical regions, and the solid phase is considered as an ideal solution. For the new approach, the average error in the calculation of WAT for the 18 oils is 1.94%. This result demonstrated that the dependence of the properties regarding the molecular weight is as pronounced as with respect to the temperature. It can be seen that good results can be achieved by a simple calculation without the necessity of very detailed characterization, nor many experimental data.

Introdução

A maioria dos petróleos em reservatórios contém compostos parafínicos pesados que podem cristalizar, formando cristais que são em sua maioria hidrocarbonetos com longas cadeias pouco ramificadas, contendo hidrocarbonetos entre C_{20} e C_{50} . A precipitação de parafina pode causar problemas operacionais no transporte de petróleo, quando a temperatura do fluido geralmente é menor do que nos reservatórios. Os cristais de parafina podem se depositar no interior das tubulações formando uma camada sólida que diminui o diâmetro interno, podendo até obstruir inteiramente a tubulação se não forem removidos mecanicamente. Tratamentos térmico, mecânico e com inibidores químicos são algumas técnicas utilizadas para evitar este problema. Os gastos com essas técnicas podem ser consideravelmente menores se for possível prever a temperatura inicial de aparecimento de cristais (TIAC). Existem várias abordagens para descrever modelos termodinâmicos para a formação de parafinas a partir de soluções de hidrocarbonetos superiores. Lira-Galeana *et al.* (1996) sugeriram assumir que os depósitos de parafina consistem de uma mistura de substâncias sólidas puras, abordagem que tem sido desenvolvida em vários estudos, por exemplo, Dalirfate Feyzi (2007), mas apresenta uma complexidade muito grande para aplicação prática. Outra abordagem baseia-se na hipótese de que as parafinas formam uma solução sólida. Aqui, duas vias podem ser distinguidas. Em uma obra clássica desenvolvida por Won (1986), a solução sólida é modelada usando a teoria de solução regular de Hildebrand e Scott (Prausnitz *et al.*, 1999). Won (1986) propôs um modelo para calcular a TIAC através de uma modificação da teoria da solução regular para as fases líquida e sólida. Também Hansen *et al.* (1988) propuseram uma teoria de solução regular modificada que emprega a teoria de Flory de soluções poliméricas multicomponentes para o coeficiente de atividade da fase líquida. Em estudos mais recentes a não idealidade da solução sólida é descrita pelos modelos Wilson, NRTL ou UNIQUAC (Coutinho, 1999). Além disso, vários estudos empíricos podem ser encontrados, por exemplo: Daridon *et al.* (2002) e Vafaie-Sefti *ET al.* (2000). A outra via é uma abordagem completamente diferente e foi utilizada por Moradi *et al.* (2013), que utilizaram uma rede neural artificial para a predição da TIAC.

Apesar das variadas metodologias de abordagem para o cálculo da precipitação de parafinas, e da complexidade envolvida nos inúmeros modelos, é possível destacar o tradicional modelo de Won

(1986), que é um método prático, de fácil compreensão e aplicabilidade, que serviu de inspiração para vários outros autores na busca de aperfeiçoá-lo para melhoria dos seus resultados, por exemplo, Hansen *et al.* (1988) ou de criação de outros modelos. Apesar destes desenvolvimentos já realizados, ainda há espaço para explorá-lo mais, procurando avaliar a possibilidade de uma modificação conceitual básica, porém, mantendo a sua estrutura, bem como modificar o método de caracterização das frações da mistura. Won (1986) utilizou o conceito de teoria da solução regular para a não idealidade, o que significa que os coeficientes de atividade são determinados a partir dos parâmetros de solubilidade dos componentes individuais. Won (1986) forneceu valores de parâmetros de solubilidade, desprezando o efeito da temperatura e calculando o volume molar das frações em função do peso molecular. Neste trabalho são apresentadas modificações do modelo de Won (1986), consistindo em: i) alterar a caracterização do óleo em relação ao peso molecular; ii) considerar o parâmetro de solubilidade e o volume molar das frações como funções da temperatura. Para se obter o parâmetro de solubilidade em função da temperatura foi utilizada a sua própria definição, sendo o cálculo da entalpia de vaporização feito em função da temperatura do sistema e da temperatura crítica e do fator acêntrico de cada fração da mistura. A caracterização das frações do óleo foi realizada pelo método de Pedersen *et al.* (1989). O teste desta nova abordagem foi realizado utilizando um banco de dados da literatura constituído de 18 óleos de várias regiões geográficas diferentes, tendo sido considerada a fase sólida como solução ideal. Para a nova abordagem o erro médio no cálculo da TIAC para os 18 óleos foi de 1,94%, não tendo sido utilizado nenhum software comercial.

Metodologia

A partir da igualdade das fugacidades no equilíbrio termodinâmico entre uma fase líquida (óleo) e uma fase sólida (parafina), e assumindo que o calor específico da fase sólida é o mesmo da fase líquida, obtém-se:

$$\frac{x_i^S}{x_i^L} = \frac{\gamma_i^L}{\gamma_i^S} \cdot \exp \left[\frac{\Delta H_i^f}{R \cdot T} \cdot \left(1 - \frac{T}{T_i^f} \right) \right] \quad (1)$$

onde x_i é a fração molar do componente i na fase líquida (L) ou fase sólida (S), γ_i é o coeficiente de atividade do componente i na fase líquida (L) ou sólida (S), ΔH_i^f é a entalpia de fusão do componente i e T_i^f é a temperatura de fusão. Won (1986) usou a teoria da solução regular para a descrição da não idealidade das fases, o que significa que os coeficientes de atividade são determinados a partir dos parâmetros de solubilidade δ_i dos componentes individuais. Considerando uma fase sólida ideal, constituída de sólido puro, a Eq. (1) torna-se:

$$T = \frac{V_i^L \cdot (\bar{\delta}^L - \delta_i^L)^2 + \Delta H_i^f}{-R \cdot \ln x_i^L + \frac{\Delta H_i^f}{T_i^f}} \quad (2)$$

onde δ_i^L é o parâmetro de solubilidade do componente i na fase líquida (L), V_i^L é o volume molar do componente i na fase líquida (L) e $\bar{\delta}^L$ é o parâmetro de solubilidade médio da mistura na fase líquida (L). A TIAC é a mais alta temperatura resultante da aplicação da Eq. (2) a cada componente individualmente. De acordo com o modelo original de Won (1986), V_i^L , ΔH_i^f e T_i^f são funções somente do peso molecular MW_i do componente i e os δ_i^L são valores tabelados até C_{40} . A temperatura e a entalpia de fusão de cada componente i são calculadas através das seguintes equações (Won, 1986):

$$T_i^f = 374,5 + 0,0261 \cdot MW_i - \frac{20172}{MW_i} \quad (3)$$

$$\Delta H_i^f = 0,1426 \cdot MW_i \cdot T_i^f \quad (4)$$

onde MW_i é o peso molecular do componente i e T_i^f é a temperatura de fusão em K.

Uma nova abordagem para o cálculo da TIAC consiste em considerar o parâmetro de solubilidade e o volume molar das frações como funções da temperatura. O critério de estabilidade de fase expresso em termos de fugacidade permite escrever a Eq. (3) como critério para a existência da fase sólida:

$$f_i^S < f_i^L \quad (5)$$

onde f_i^S é a fugacidade do componente i na fase sólida e f_i^L é a fugacidade do componente i na fase líquida. Mantendo a utilização do conceito de solução regular, e ainda considerando a fase sólida como ideal e constituída por um sólido puro, é possível rescrever a Eq. (5) como:

$$-\ln x_i^L - \frac{V_i^L \cdot (\bar{\delta}^L - \delta_i^L)^2}{R \cdot T} < \frac{\Delta H_i^f}{R \cdot T_i^f} \cdot \left(\frac{T_i^f}{T} - 1 \right) \quad (6)$$

Para o cálculo da TIAC através desse novo método, o volume molar foi calculado a partir das Eqs. (7) e (8) (Spencer e Danner, 1972):

$$V_i^L = \frac{R \cdot T_{ci}}{P_{ci}} \cdot Z_{RA_i}^{[1+(1-T_{ri})^{2/7}]} \quad (7)$$

onde:

$$Z_{RA_i} = 0,309816 - 0,00632518 \cdot v_{ci}^{1/3} \quad (8)$$

onde T_{ci} é a temperatura crítica do componente i , em K, v_{ci} é o volume crítico do componente i , em cm^3/mol , P_{ci} é a pressão crítica do componente i , em atm, e T_{ri} é a temperatura reduzida do componente i , logo $T_{ri} = T/T_{ci}$. A constante 0,00632518 foi utilizada pois considera-se que o componente que se precipita é parafínico.

Para se obter o parâmetro de solubilidade em função da temperatura foi utilizada a sua própria definição, expressa por (Prausnitz *et al.*, 1999):

$$\delta_i^L = \left(\frac{\Delta H_i^V - R \cdot T}{V_i^L} \right)^{1/2} \quad (9)$$

onde ΔH_i^V é a entalpia de vaporização do componente i , calculada como função da temperatura através das Eqs. (10)-(14) (Morgan e Kobayashi, 1994):

$$\Delta H_i^V / R \cdot T_{ci} = \Delta H_i^{(0)} + \omega_i \cdot \Delta H_i^{(1)} + \omega_i^2 \cdot \Delta H_i^{(2)} \quad (10)$$

onde ω_i é o fator acêntrico do componente i , sendo:

$$\Delta H_i^{(0)} = 5,2804 \cdot X_i^{0,3333} + 12,865 \cdot X_i^{0,8333} + 1,171 \cdot X_i^{1,2083} - 13,116 \cdot X_i + 0,4858 \cdot X_i^2 - 1,088 \cdot X_i^3 \quad (11)$$

$$\Delta H_i^{(1)} = 0,80022 \cdot X_i^{0,3333} + 273,23 \cdot X_i^{0,8333} + 465,08 \cdot X_i^{1,2083} - 638,51 \cdot X_i - 145,12 \cdot X_i^2 + 74,049 \cdot X_i^3 \quad (12)$$

$$\Delta H_i^{(2)} = 7,2543 \cdot X_i^{0,3333} - 346,45 \cdot X_i^{0,8333} - 610,48 \cdot X_i^{1,2083} + 839,89 \cdot X_i + 160,05 \cdot X_i^2 - 50,711 \cdot X_i^3 \quad (13)$$

$$X_i = \left(1 - \frac{T}{T_{ci}} \right) \quad (14)$$

O parâmetro de solubilidade do óleo foi calculado a partir dos valores dos parâmetros de solubilidade dos componentes seguindo a seguinte relação (Prausnitz *et al.*, 1999):

$$\bar{\delta}^L = \sum_{i=1}^n \Phi_i \cdot \delta_i^L \quad (15)$$

onde Φ_i é a fração volumétrica do componente i no óleo definida como (Prausnitz *et al.*, 1999):

$$\Phi_i = \frac{x_i \cdot V_i^L}{\sum_{i=1}^n x_i \cdot V_i^L} \quad (16)$$

A temperatura e a entalpia de fusão de cada componente foram calculadas usando as Eqs. (3) e (4). Neste caso, tendo como base a desigualdade expressa pela Eq.(6), a TIAC é a maior temperatura na qual esta desigualdade é satisfeita, aplicada a cada componente separadamente.

Não é possível uma descrição completa do petróleo identificando todos os seus componentes. Embora os seus constituintes mais leves sejam componentes individuais bem definidos, as frações mais pesadas (C^+), o resíduo, são misturas de diferentes componentes. Como pode ser observado através das Eqs. (2) e (6), o cálculo da TIAC está intimamente relacionado à fração molar do componente i e ao respectivo peso molecular MW_i . Portanto, é muito importante caracterizar a composição da fração mais pesada (resíduo) concomitantemente, tanto em relação às composições quanto em relação aos respectivos pesos moleculares de cada fração (“componente”) gerada pela caracterização. Com esta finalidade duas relações, Eq. (14) e Eq.(15), podem ser usadas, ambas desenvolvidas por Pedersen *et al.* (1989):

$$\ln z_i = A + B \cdot NC_i \quad (17)$$

$$MW_i = C + D \cdot NC_i \quad (18)$$

onde z_i é a fração molar do componente i e MW_i e NC_i são seus peso molecular e número de carbonos, respectivamente.

Resultados e Discussão

Dois métodos foram utilizados para a avaliação da TIAC. Em ambos os métodos o cálculo do peso molecular das frações estendidas foi realizado através do ajuste dos dados experimentais dos pesos moleculares das frações através da Eq.(18). É importante ressaltar que esta abordagem é diferente da apresentada por Won (1986), que utilizou a fração molar expressa em termos de peso molecular e não em termos de número de átomos de carbono.

- Método A - É o método proposto neste trabalho no qual a TIAC é obtida pela resolução da Eq. (6), considerando o volume molar, Eqs. (7) e (8), e o parâmetro de solubilidade, Eqs. (9)-(16), como funções da temperatura. A temperatura de fusão, Eq.(3), e a entalpia de fusão, Eq.(4), são mantidas como originalmente apresentadas por Won (1986). A caracterização é realizada através as Eqs. (17) e (18);
- Método B (B1) - É o método tradicional de Won (1986) sendo utilizada, na caracterização, a Eq. (17) para a correlação da fração molar. Para a correlação do peso molecular da fração, MW_i , é utilizada a Eq. (19), ao invés da Eq.(18), que corresponde ao ajuste de Rodrigues *et al.* (2006) dos dados de MW_i com o respectivo número de átomos de carbono (NC_i) fornecidos por Won (1986):

$$MW_i = 15.953 \cdot NC_i^{0.938} \quad (19)$$

Uma variante do método B (B2) consiste em manter a mesma estrutura do método B1, porém utilizando a relação entre o peso molecular e o número de átomos de carbono dada pela Eq. (18), ao invés da Eq.(19).

Para efeito de observação qualitativa do método foi realizada uma comparação entre os dois métodos (A e B, nas variantes B1 e B2) usando um banco de dados da literatura, constituído de 18

óleos de várias regiões geográficas. Os dados experimentais relevantes destes óleos são apresentados na Tabela 1. As composições detalhadas de todos os óleos podem ser encontradas nas respectivas referências. Para uma padronização do procedimento no cálculo da TIAC, a fim de excluir a influência da caracterização, mantendo o cálculo da TIAC na mesma fração para todos os óleos, o resíduo destes óleos foi estendido até a fração C_{38}^+ .

Tabela 1 – Características dos óleos usados na comparação entre os métodos A, B1 e B2

Nº do óleo	Resíduo	Peso Molecular do Resíduo	Fração Molar do Resíduo	Referência
1	C_{20}^+	446,0	0,3492	Pedersen <i>et al.</i> (1989)
2	C_{10}^+	326,6*	0,6284	Elsharkawy <i>et al.</i> (2000)
3	C_{10}^+	325,4*	0,6428	Elsharkawy <i>et al.</i> (2000)
4	C_{10}^+	269,6*	0,6516	Elsharkawy <i>et al.</i> (2000)
5	C_{10}^+	449,3*	0,7084	Elsharkawy <i>et al.</i> (2000)
6	C_{10}^+	362,1*	0,6982	Elsharkawy <i>et al.</i> (2000)
7	C_{10}^+	333,9*	0,6792	Elsharkawy <i>et al.</i> (2000)
8	C_{10}^+	356,9*	0,6915	Elsharkawy <i>et al.</i> (2000)
9	C_{40}^+	700,0	0,0313	Pan <i>et al.</i> (1997)
10	C_{30}^+	578,0	0,3113	Pan <i>et al.</i> (1997)
11	C_{20}^+	489,0	0,5383	Hansen <i>et al.</i> (1988)
12	C_{40}^+	800,0	0,0478	Hansen <i>et al.</i> (1988)
13	C_{10}^+	282,0	0,6589	Pan <i>et al.</i> (1997)
14	C_{10}^+	346,0	0,6073	Pan <i>et al.</i> (1997)
15	C_{30}^+	612,0	0,0843	Lira - Galeana <i>et al.</i> (1996)
16	C_{20}^+	423,0	0,3852	Lira - Galeana <i>et al.</i> (1996)
17	C_{20}^+	544,0	0,1701	Lira - Galeana <i>et al.</i> (1996)
18	C_{20}^+	473,0	0,3881	Lira - Galeana <i>et al.</i> (1996)

*Na referência é fornecido somente o peso molecular da fração C_7^+ .

Para uma melhor visualização da aplicação da Eq. (6) no cálculo da TIAC, o seguinte rearranjo foi efetuado:

$$A = -\ln x_i^L - \frac{V_i^L \cdot (\bar{\delta}^L - \delta_i^L)^2}{R \cdot T} \quad (20)$$

$$B = \frac{\Delta H_i^f}{R \cdot T_i^f} \cdot \left(\frac{T_i^f}{T} - 1 \right) \quad (21)$$

Calculando A e B para diversas temperaturas, para as frações mais pesadas do óleo, a temperatura mais alta para a qual $B > A$ corresponde à TIAC. Para uma apreciação desta dependência da temperatura, expressa pelas Eq. (20) e (21), alguns gráficos foram elaborados. Observou-se uma quase independência do termo A , expresso pela Eq. (20), em relação à temperatura. Este comportamento se deve à compensação observada entre o efeito da temperatura no numerador e no denominador de A , ambos funções da temperatura. É importante ressaltar que, ao utilizar esta desigualdade, é possível encontrar a temperatura de aparecimento da fase sólida resolvendo apenas uma inequação, sem a necessidade da realização de um teste de estabilidade, como é normalmente realizado.

A Tabela 2 apresenta a comparação entre os resultados experimentais e os obtidos utilizando os métodos A, B1 e B2. O primeiro fato relevante diz respeito à boa qualidade da simulação, a despeito de ser utilizado um método muito simples e para o qual não é necessária uma caracterização muito detalhada para a sua implementação.

Outro ponto importante é que a consideração de solução ideal e componente puro na fase sólida fornece resultados muito bons. Não há necessidade de considerar a fase sólida como solução real, diferente do que é normalmente empregado na literatura. Apesar de terem sido utilizadas correlações para o volume molar e para o parâmetro de solubilidade em função da temperatura, os

resultados apresentados na Tabela 2 demonstram que esta consideração não é tão relevante. Ou seja, a sua influência é da mesma ordem de grandeza quando se considera, como originalmente proposto por Won (1986), sua dependência restrita ao peso molecular. Como pode ser observado, os erros médios para todas as abordagens são bastante pequenos. Uma das razões para este bom desempenho diz respeito à nova sistemática de utilizar a caracterização de Pedersen *et al.* (1989), na qual a estimativa do peso molecular das frações é realizada pelo ajuste da Eq. (18) utilizando dados experimentais. Como a TIAC corresponde à maior temperatura na qual a igualdade expressa pela Eq. (2) ou desigualdade expressa pela Eq. (6) são satisfeitas, e este valor corresponde à fração de maior peso molecular, os resultados indicam que não é necessária uma extensão muito grande do resíduo, já que a maior fração utilizada no cálculo para todos os óleos foi a C₃₈, o que não pode ser considerada uma extensão muito grande do resíduo. Quando são analisados os erros individuais de cada método também se observa uma variação equitativa entre eles: para o método A, 5 óleos apresentaram o menor erro, 6 óleos para o método B1 e 7 óleos para o método B2. Para os óleos com a menor TIAC experimental, óleos 12 e 18, os melhores resultados foram obtidos pelo método B1. Neste caso observa-se que uma relação aparentemente generalizada em termos de peso molecular e número de átomos de carbono, como é o caso da Eq. (19), descreve melhor o comportamento de sistemas nos quais a TIAC é menor, a despeito do ajuste do peso molecular realizado pela Eq. (18) ser conceitualmente mais embasado, haja vista que ele é característico de cada óleo.

Tabela 2 – Comparação entre os resultados experimental e dos métodos A, B1 e B2

Óleo nº	Referência	TIAC experimental	Erro % Método A	Erro % Método B1	Erro% Método B2
1	Pedersen <i>et al.</i> (1989)	298,15 K	4,65%	1,68%	3,93%
2	Elsharkawyet <i>al.</i> (2000)	309,15 K	1,25%	2,07%	0,41%
3	Elsharkawyet <i>al.</i> (2000)	306,15 K	2,24%	1,38%	1,14%
4	Elsharkawyet <i>al.</i> (2000)	311,15 K	0,92%	3,13%	0,54%
5	Elsharkawyet <i>al.</i> (2000)	309,15 K	1,25%	1,9%	0,56%
6	Elsharkawyet <i>al.</i> (2000)	310,15 K	0,60%	2,53%	0,08%
7	Elsharkawyet <i>al.</i> (2000)	305,15 K	2,57%	0,97%	1,56%
8	Elsharkawyet <i>al.</i> (2000)	306,15 K	1,91%	1,39%	1,10%
9	Pan <i>et al.</i> (1997)	318,9 k	1,22%	4,73%	2,11%
10	Hansen <i>et al.</i> (1988)	308,15 k	1,57%	0,9%	1,26%
11	Hansen <i>et al.</i> (1988)	314,15 K	0,37%	3,4%	1,16%
12	Pan <i>et al.</i> (1997)	295,90 K	6,12%	2,3%	5,03%
13	Pan <i>et al.</i> (1997)	313,2 K	0,06%	3,3%	1,01%
14	Pan <i>et al.</i> (1997)	313,1 K	0,67%	3,3%	1,43%
15	Lira-Galeanaet <i>al.</i> (1996)	304,15 K	1,92%	0,25%	1,06%
16	Lira-Galeanaet <i>al.</i> (1996)	313,15 K	1,01%	3,27%	1,80%
17	Lira-Galeanaet <i>al.</i> (1996)	311,15 K	0,92%	2,86%	0,47%
18	Lira-Galeanaet <i>al.</i> (1996)	295,15 K	5,37%	3,1%	4,74%
Erro Médio Percentual			1,94%	2,36%	1,63%

Conclusão

Utilizando-se um banco de dados da literatura constituído de dezoito óleos de várias regiões geográficas, o cálculo da TIAC foi realizado e comparado com dados experimentais, considerando-se um método de Won (1986) modificado. Foi constatado que não existe melhoria significativa no resultado final quando se considera o parâmetro de solubilidade e o volume molar como sendo funções da temperatura e do peso molecular da fração, ao invés da consideração original da dependência apenas do peso molecular. Este estudo indica que a consideração de idealidade para a fase sólida,

diferentemente do que é apresentado em boa parte da literatura, se constitui em uma boa aproximação para o cálculo da TIAC, obtendo-se resultados muito próximos dos valores experimentais. Outro resultado importante é a boa qualidade do resultado da simulação da TIAC mesmo quando se considera um detalhamento do resíduo apenas até a fração C_{38} . Foi possível verificar que bons resultados podem ser atingidos através de cálculos simples e sem a necessidade de uma caracterização muito detalhada nem de muitos dados experimentais. Foi possível encontrar a temperatura de aparecimento da fase sólida resolvendo apenas uma inequação, sem a necessidade da realização de um teste de estabilidade e sem a necessidade de utilização de software comercial.

Referências Bibliográficas

- COUTINHO, J. A. P. Predictive Local Composition Models: NRTL and UNIQUAC and Their Application to Model Solid-Liquid Equilibrium of n-Alkanes. *Fluid Phase Equilibria*, vol. 158-160, p. 447-457, 1999.
- DALIRSEFAT, R.; FEYZI, F. A Thermodynamic Model for Wax Deposition Phenomena. *Fuel*, v. 86, p. 1402-1408, 2007.
- DARIDON, J. L.; PAULY, J.; MILHET, M. High Pressure Solid-Liquid Phase Equilibria in Synthetic Waxes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 4, n. 18, p. 4458-4461, 2002.
- ELSHARKAWY, A. M.; AL-SAHAF, T.A.; FAHIM, M.A. Wax Deposition from Middle East Crudes. *Fuel*, v. 79, p.1047-1055, 2000.
- HANSEN, J. H.; FREDENSLUND, A.; PEDERSEN, K. S.; RONNINGSEN, H. P. A Thermodynamic Model for Predicting Wax Formation in Crude Oils. *AIChEJ*, v.34, p.1937-1942, 1988.
- LIRA-GALEANA, C.; FIROOZABADI, A.; PRAUSNITZ, J. M. Thermodynamics of Wax Precipitation in Petroleum Mixtures. *AIChE J.*,v. 42, p. 239 – 248, 1996.
- MORADI, G.; MOHADESI, M.; MORADI, M. R. Prediction of wax disappearance temperature using artificial neural networks. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. v. 108, p. 74-81, 2013.
- MORGAN, D. L.; KOBAYASHI, R. Extension of Pitzer CSP Models for Vapor Pressures and Heats of Vaporization to Long-Chain Hydrocarbons. *Fluid Phase Equilibria*, v. 94, p. 51-87, 1994.
- PAN, H.; FIROOZABADI, A.; FOTLAND, P. Pressure and Composition Effect on Wax Precipitation Experimental Data and Model Results. *SPE production facilities*, 1997.
- PEDERSEN, K.S., FREDENSLUND, A. A., THOMASSEN, P. Properties of Oils and Natural Gases. *Gulf Publishing Company*, 1989.
- PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria. 3ed., *Prentice-Hall*. 1999.
- RODRIGUES E. A.; TEIXEIRA R. A.; COSTA G. M. N. Influência da Caracterização do Óleo no Cálculo da TIAC Utilizando o Método de Won. *XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química*. 2006.
- SPENCER, C. F.; DANNER, R. P. Improved Equation for Prediction of Saturated Liquid Density. *J. Chem. Eng. Data*, v.17, p. 236-241, 1972.
- VAFAIE-SEFTI, M.; MOUSAVI-DEGHANI, S. A.; BAHAR, M. M. Modification of Multi- Solid Phase Model for Prediction of Wax Precipitation: a New and Effective Solution Method. *Fluid Phase Equilib.*, v.173, p.65-80, 2000.
- WON, K. W. Thermodynamic for Solid Solution-Liquid-Vapor Equilibria: Wax Phase Formation from Heavy Hydrocarbon Mixtures. *Fluid Phase Equilibria*,v. 30, p. 265-279, 1986.