

2

Revisão Bibliográfica

Neste capítulo é apresentada uma extensa revisão bibliográfica dos modelos utilizados na simulação de deposição de parafina em dutos de petróleo. O foco desta revisão está direcionado para os trabalhos relacionados com os mecanismos de deposição de parafina. Antes de comentar estes mecanismos é feita uma pequena descrição das características da parafina e dos principais modelos termodinâmicos utilizados, para descrever seu comportamento.

Parte desta revisão é apresentada no trabalho [1].

2.1

Características da parafina

Petróleo consiste de uma mistura complexa de compostos orgânicos, na qual a maioria são alcanos e hidrocarbonetos aromáticos [59], podendo conter parafinas, naftênicos, e aromáticos tão pesados quanto C_{60+} . Além disto, podem estar presente compostos polares (resinas) e asfaltenos [39] e pequenas quantidades de compostos contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre [59]. O primeiro estágio no refino do petróleo é a destilação que visa a separar o petróleo em frações baseadas na volatilidade de seus componentes. Como foi dito por [40], o petróleo consiste de uma mistura de compostos que são normalmente caracterizados pela diferença em seus pontos de ebulição. A separação completa em frações contendo compostos individuais é tecnicamente impossível. Mais de 500 compostos diferentes são contidos no destilado de petróleo com ponto de ebulição abaixo de 200°C e vários têm pontos de ebulição próximos. Desta maneira, as frações obtidas contêm misturas de alcanos de pontos de ebulição similares [59]. (Ver Tabela 2.1)

Nas condições de temperatura ($70 - 150^{\circ}\text{C}$) e pressão (55-103MPa) nas quais o petróleo é encontrado nos reservatórios, as parafinas de alto peso molecular são mantidas em solução pelos componentes mais leves, produzindo um fluido de baixa viscosidade e com comportamento Newtoniano [39, 56, 57].

Tabela 2.1: Frações típicas obtidas pela destilação do petróleo.([59])

Ponto de Ebulição (°C)	Nº de Átomos de Carbono por Molécula	Frações Típicas
Abaixo de 20	C ₁ -C ₄	Gás Natural, GLP, Petroquímicos
20-60	C ₅ -C ₆	Éter de Petróleo, Solventes
60-100	C ₆ -C ₇	Solventes
40-200	C ₅ -C ₁₀	Gasolina
175-325	C ₁₂ -C ₁₈	Querosene, Combustível para aviação
250-400	C ₁₂ e maiores	Gasóleo, Óleo Combustível, Óleo Diesel
Líquidos não voláteis	C ₂₀ e maiores	Óleo Mineral Refinado, Óleo Lubrificante, Graxa
Sólidos não voláteis	C ₂₀ e maiores	Parafina, Asfalteno, Alcatrão

À medida que o petróleo deixa o reservatório e escoar através das linhas, sua temperatura decresce devido à interação com o ambiente mais frio. Como a solubilidade das parafinas de alto peso molecular decresce drasticamente com a temperatura, cristais estáveis de parafina são formados [56, 57]. Os componentes polares e os asfaltenos podem também co-precipitar com os cristais de parafina [39].

Sua baixa reatividade para vários reagentes explica o fato do nome parafina originário do latim *parum affinis*, significando pouca afinidade [59]. As classes de compostos que podem possivelmente tomar parte na deposição são: hidrocarbonetos alifáticos de cadeia linear e ramificada, hidrocarbonetos aromáticos, naftênicos e resinas e asfaltenos. Na realidade, os compostos no petróleo podem estar nesta forma pura ou mistura destas formas [43].

As n-parafinas dão origem a cristais em forma de agulha e lamelas e são reconhecidos como sendo o principal constituinte das parafinas macrocristalinas que correspondem ao grupo das parafinas de cadeia linear com

número de átomos de carbono entre 18 e 36. As parafinas de cadeia ramificada e com número de átomos de carbono entre 30 e 60 constituem a maior porção das parafinas microcristalinas ou amorfas [43, 34].

Como foi observado anteriormente, à medida que o petróleo esfria, cada componente parafínico torna-se menos solúvel até que a cristalização se inicia pelos componentes de mais alto peso molecular. Este começo de cristalização é conhecido como ponto de névoa, ou temperatura inicial de aparecimento de cristais de parafina (TIAC). À medida que o fluido continua sendo resfriado, espécies de peso molecular mais baixos também cristalizam, somando-se à fração sólida. A cristalização da parafina é controlada pela temperatura mas também é dependente da composição do petróleo, especialmente dos compostos leves [34].

A taxa de cristalização é uma função complexa da temperatura, da taxa de resfriamento, do local onde ocorrem as supersaturações, das forças de cisalhamento geradas pelo escoamento, do tipo de solvente, do número de átomos de carbono nas parafinas, e impurezas modificadoras do cristal. A morfologia dos cristais de parafina depende fortemente da taxa de resfriamento e tensão cisalhante aplicada à mistura. Por um lado, cristais monoclinicos e triclinicos (forma de agulha) são observados quando a mistura parafina-petróleo é resfriada lentamente sob condições estáticas. Por outro lado, o depósito de gel formado sob condições de escoamento é uma mistura de cristais ortorrômbicos (forma de plaquetas ou lamelas) com um sólido amorfo [56].

De acordo com [4], a distribuição de temperatura ao longo do duto, a qual é dependente das condições do escoamento, irá determinar a localização onde a precipitação de cristais ocorrerá. Caso a região de subresfriamento esteja localizada na parede do duto, os depósitos irão se formar neste local. Normalmente, estes são os depósitos mais duros pois os maiores graus de subresfriamento devem ocorrer na parede fria. A TIAC pode também ocorrer na região central do duto. Neste caso, os cristais formados podem migrar para a parede formando depósitos com consistência mais macia. Os cristais formados no centro do duto podem também ser carregados pelo escoamento para regiões onde a concentração da solução estaria abaixo do ponto de saturação onde seriam re-dissolvidos [4]. A formação de cristais pode ser auxiliada por sítios de nucleação como impurezas sólidas em suspensão na solução ou sítios nas paredes.

Como foi dito anteriormente, um parâmetro importante é a temperatura de precipitação de cristais de parafina tradicionalmente conhecido como ponto de névoa, no qual a cristalização visível começa, e abaixo da

qual o surgimento de problemas de deposição são prováveis [53].

2.2

Modelo Termodinâmico

Vários modelos termodinâmicos têm sido propostos para prever o início da cristalização (isto é, o ponto de névoa), e o comportamento de fases de misturas binárias de parafinas (equilíbrio de fases sistema sólido-líquido). Estes modelos têm produzido resultados satisfatórios, como pode ser verificado na literatura disponível (por exemplo [7, 64, 69, 66, 22, 48, 49, 53, 61, 15, 8, 10, 46, 11, 12, 14, 36]).

As equações básicas para o desenvolvimento desses modelos foram obtidas assumindo-se equilíbrio de fugacidades nas diferentes fases, junto com expressões para coeficiente de atividade, temperatura de fusão, calor latente de fusão e calor específico das fases sólida e líquida. Won [64, 69] e Hansen et al. [22] assumiram que o calor específico das substâncias no estado líquido e no estado sólido eram iguais, sendo então o coeficiente de equilíbrio sólido-líquido, K_i^{SL} , dado por

$$K_i^{SL} = \frac{x_i^S}{x_i^L} = \frac{\gamma_i^L}{\gamma_i^S} \cdot \exp\left[\frac{\Delta H_i^f}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_i^f}\right)\right] \quad (2-1)$$

na qual x_i^S e x_i^L são as frações molares do componente i na fase sólida e líquida, γ_i^S e γ_i^L são os coeficientes de atividade do componente i na fase sólida e líquida, ΔH é o calor latente de fusão, T é a temperatura, T_i^f é a temperatura de fusão do componente i e R é a constante dos gases.

Algumas diferenças puderam ser observadas entre os modelos de Won [64, 69] e Hansen et al. [22]. Won [64, 69] utilizou a teoria de solução regular para descrever as não idealidades nas fases líquidas e sólida, o que significa que os coeficientes de atividade foram determinados a partir de parâmetros de solubilidade de cada componente. Além disto, propôs expressões para o calor latente de fusão como função do peso molecular e da temperatura de fusão, e para a temperatura de fusão como função do peso molecular.

Pedersen et al. [48] compararam os modelos desenvolvidos por [64, 69] e [22] com dados experimentais, demonstrando que ambos superestimaram a quantidade de parafina precipitada abaixo do ponto de névoa. Eles propuseram uma modificação no modelo proposto por [64, 69] através do ajuste dos parâmetros de solubilidade e do calor latente de fusão para explicar a presença de outros componentes além da parafina. Vale ainda ressaltar que, a diferença entre os calores específicos das fases líquida e

a sólida devem ser levados em consideração. Entretanto este termo tem sido desprezado na maioria dos modelos termodinâmicos desenvolvidos anteriormente. O modelo foi consistente com as observações experimentais.

Algumas modificações também foram propostas por Erickson et al. [15] para o modelo termodinâmico proposto por Won [64, 69] sendo a mais crítica delas, a identificação da necessidade de diferenciar entre n-parafinas e iso-parafinas, já que o ponto de fusão muda significativamente quando uma ramificação é adicionada a uma n-parafina. Este modelo não utiliza o coeficiente de atividade. Como argumento para tal fato, utilizaram o efeito dominante do calor e da temperatura de fusão baseados em resultados experimentais.

Como um exemplo da capacidade de previsão dos modelos termodinâmicos, a Figura 2.2 mostra uma comparação entre os valores medidos e os previstos para o equilíbrio sólido-líquido, apresentados no trabalho de [15]. Nesta figura, a percentagem em peso de parafina sólida é apresentada como uma função da temperatura para três diferentes petróleos. A interseção de cada curva com a abscissa representa o valor do ponto de névoa para um petróleo em particular.

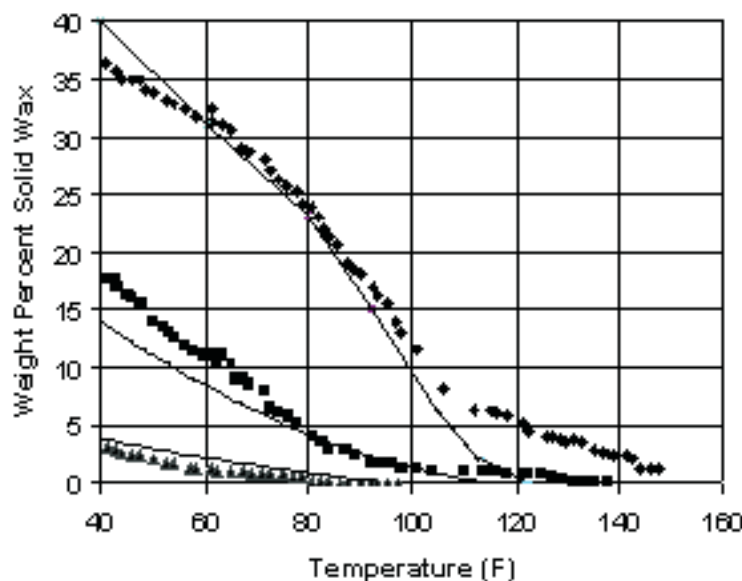


Figura 2.1: Comparação entre Valores Medidos e Previstos para o Equilíbrio Sólido-Líquido[48]: \blacklozenge Óleo 1 (microscópio); \blacksquare Óleo 2 (microscópio); \blacktriangle Óleo 3 (microscópio); — Modelo.

Através de um novo modelo para prever a precipitação de parafinas, Pedersen [49] assumiu ser a fase sólida uma mistura ideal e mostrou que somente parte dos hidrocarbonetos pesados foram considerados potencial-

mente capazes de entrar na fase sólida. Conseguiu reproduzir com exatidão os dados experimentais de precipitação .

Pan et al. [46] estudaram os efeitos da composição e da pressão sobre a temperatura do ponto de névoa e a quantidade de parafina precipitada. Concluíram que as n-parafinas precipitam facilmente, seguida pelos naftenos e iso-parafinas enquanto que os aromáticos permanecem na fase líquida e não estão presentes na parafina. Além disto, mostraram que o ponto de névoa era fortemente influenciado pelas n-parafinas pesadas enquanto que a quantidade de parafina precipitada dependia da concentração de n-parafina assim como iso-parafinas e naftenos.

Alguns destes modelos propostos na última década apresentam diferentes graus de sucesso. Embora alguns destes sejam utilizados atualmente na indústria do petróleo, eles ainda não são satisfatórios. Segundo Coutinho et al. [10], do ponto de vista teórico, a maioria dos modelos foi baseada em hipóteses erradas no que diz respeito à natureza da fase sólida. Alguns autores trataram a solução sólida como uma fase sólida ideal ([15]). Alguns modelos consideraram a co-precipitação de aromáticos e naftênicos ajustando as propriedades termofísicas do componente puro ([48]) e todos os modelos falharam claramente quanto ao comportamento do material sólido. Coutinho et al. [10] propuseram a utilização de um modelo para descrever a não idealidade da fase sólida baseado em um modelo já existente.

O modelo proposto por Coutinho et al. [12] é baseado diretamente em dados termodinâmicos precisos. Coutinho et al. [12] afirmaram que os modelos desenvolvidos por [64, 22, 69, 53, 48, 15, 46] propuseram várias correlações para prever os parâmetros termodinâmicos, mas não existe evidência experimental direta para mostrar que as suposições feitas estão corretas. Em vez disso, estes autores dependem de dados experimentais para a formação de parafina para validar seus modelos, predominantemente medidas da temperatura de aparecimento de cristais (TIAC).

Para tornar os cálculos de parafina melhor fundamentados, Coutinho et al. [8] desenvolveram um modelo baseado diretamente em dados de laboratório de alta qualidade para as propriedades de hidrocarbonetos líquido e sólido e suas misturas. Dando continuidade a este trabalho, Coutinho mostrou que este modelo prevê com exatidão o comportamento parafínico para óleos diesel [9] e petróleos [11]. Coutinho e Daridon [11] mostraram que bons resultados podem ser obtidos assumindo-se a fase líquida como uma solução ideal. Existe uma escassez de dados sobre a formação de parafina para petróleos. Recentemente, Daridon et al. [14] apresentaram dados para dois petróleos do Mar do Norte que incluíam

análises de n-parafinas com incertezas para a temperatura de aparecimento de cristais da ordem de 2K.

Vários autores têm realizado experimentos para determinar o ponto de névoa e curvas de equilíbrio sólido-líquido. Weingarter e Euchner [66] desenvolveram experimentos para determinar o ponto de névoa de petróleos. Realizaram um experimento baseado nas medidas da variação da pressão de um escoamento que atravessa um filtro sob uma taxa de resfriamento imposta. A medida que os cristais de parafina precipitavam eles eram capturados pelo filtro aumentando a queda de pressão através dele. Este aumento de pressão através do filtro foi utilizado para determinar o ponto de névoa.

Sofyan et al. [58] implementaram um método iterativo para calcular a temperatura de ponto de névoa e a quantidade de sólido precipitada. Os resultados deste estudo estão em excelente concordância com os dados de temperatura de ponto de névoa e precipitação de sólido para quatro petróleos do Mar do Norte apresentados por [48].

Um trabalho experimental sobre a precipitação de parafina em petróleos do Mar do Norte foi realizado por Ronningsen et al. [53], levando a uma melhora no modelo termodinâmico para prever a formação de parafina. Em particular três diferentes métodos para a determinação da temperatura de precipitação de parafina, chamados microscopia, calorimetria diferencial e viscosimetria, foram discutidos e os resultados obtidos foram comparados.

A microscopia é uma técnica utilizada para observar visualmente o aparecimento dos primeiros cristais de parafina, à medida que uma pequena amostra de petróleo é resfriada. Tipicamente, uma ampliação de 125 vezes é utilizada, a qual permite a visualização de partículas de cristais maiores que $1,0 \mu\text{m}$. A calorimetria diferencial baseia-se no monitoramento da variação da temperatura devido a transição sólido-líquido na amostra de petróleo, à medida que esta é resfriada a uma taxa controlada. A viscosimetria baseia-se na mudança gradual das propriedades reológicas de um petróleo que ocorre quando os primeiros cristais de parafina precipitam ([53, 20]). As diferenças no ponto de névoa obtidos pelos três métodos são mostradas na Tabela 2.2.

Eles observaram que a microscopia fornece invariavelmente os maiores e provavelmente os mais relevantes valores de temperatura de precipitação para prever o início da deposição em superfícies frias, visto que este método é mais sensível podendo identificar a precipitação dos primeiros cristais.

Tanto Ronningsen et al. [53] quanto Erickson et al. [15] observaram para os métodos de calorimetria diferencial e viscosimetria que uma quantidade de parafina suficiente deve cristalizar para que seus efeitos térmicos ou

viscosos possam ser detectados. Isto significa que os pontos de névoa determinados por estes métodos estão quase sempre abaixo do verdadeiro valor. Isto significa também que para os petróleos que contêm baixa quantidade de parafina o ponto de névoa pode não ser detectado, levando o pesquisador a ignorar o problema potencial de parafinação. Kok et al. [33] mostraram que não é possível afirmar qual é a melhor técnica para determinar o início do aparecimento de cristais devido à grande diversidade de óleos. Neste estudo mostraram que a técnica de DSC obtém melhores resultados que as técnicas de microscopia e viscosimetria. A utilização de uma técnica com luz atenuante chamada de sistema de detecção de sólido foi apresentada por [20]. Os resultados mostraram que este sistema também mede o ponto de névoa um pouco menor que os valores obtidos por microscopia.

Tabela 2.2: Comparação entre os três métodos de determinação do ponto de névoa. (Reprodução parcial)[53]

Ponto de Névoa (°C)			
Óleo	Microscopia	DSC	Viscosimetria
1	30,5	11	23
2	38,5	17	28
3	41	33,5	35
4	48	32,5	31
5	39,5	39,5	40
6	39	39,5	39
7	34,5	32	28
8	38	32	31
9	35,5	31,5	34
10	41	31,5	29

Leontaritis e Kosta [36] discutiram três diferentes métodos para a determinação da temperatura de precipitação de parafina, atenuação leve próxima do infravermelho (NIR), filtração dinâmica do ponto de névoa (DFCP) e ASTM-D2500. Os autores observaram que os dados obtidos para os três métodos eram consistentes uns com os outros, embora tivessem precisões diferentes.

Venkatesan et al. [63] dirigiram-se, segundo eles, a um dos mais importantes conceitos no estudo do fenômeno de deposição de parafina, a saber a temperatura de gelificação. Os autores mostraram que a temperatura do ponto de névoa não é suficiente para descrever a deposição de parafina em condições de escoamento.

2.3 Mecanismos de Deposição

Considerando que as características termodinâmicas relacionadas ao processo de deposição de parafinas sejam conhecidas e bem modeladas (como pode ser verificado na literatura citada anteriormente), a principal questão a ser respondida é se haverá deposição para um determinado óleo e para uma dada condição de operação do duto. Também é interessante que seja conhecida a quantidade de depósito acumulada, bem como sua distribuição temporal e espacial ao longo do duto. O conhecimento das propriedades químicas e mecânicas do depósito pode também ser relevante para o projeto de operações de remoção de depósitos. A modelagem do processo de deposição de parafina requer o entendimento dos mecanismos responsáveis pelo transporte de parafina, seja no estado líquido ou sólido, da região central do duto para a parede do duto. Diversos autores estudaram experimentalmente e numericamente o assunto relacionado aos mecanismos de deposição (por exemplo, [32, 6, 66, 39, 5, 31, 56, 65]). O trabalho realizado por Burger et al. [6] é um estudo detalhado e completo sobre os mecanismos de deposição, sendo um dos trabalhos mais citados na literatura. A discussão a seguir baseia-se neste trabalho.

Quando o escoamento do petróleo é laminar, o transporte lateral de parafina em direção à parede será determinado pelos perfis de velocidade, temperatura e concentração estabelecidos pelo escoamento. No escoamento turbulento, as difusividades turbulentas de momento, espécies químicas e temperatura provavelmente levarão a uma distribuição uniforme dos perfis de velocidade, temperatura e concentração na seção transversal do duto. O transporte de parafina será, então, controlado pelos gradientes que prevalecem na subcamada laminar próxima à parede. Os possíveis mecanismos responsáveis pela deposição de parafina foram identificados por Burger et al. [6] como sendo: difusão molecular, difusão Browniana, dispersão por cisalhamento e deposição gravitacional.

2.3.1 Deposição de Parafina por Difusão Molecular

A difusão molecular é um possível mecanismo para o transporte de parafina na fase líquida para a parede do duto. Quando o óleo está sendo resfriado em um duto, um gradiente radial de temperatura se estabelecerá no fluido, de modo que o fluido próximo à parede estará mais frio que o fluido na região central do duto. Se em alguma região do escoamento a

temperatura estiver abaixo do ponto de névoa do óleo em questão, cristais de parafina sairão de solução e a fase líquida estará em equilíbrio com a fase sólida. Como a solubilidade da parafina é uma função decrescente da temperatura, o gradiente de temperatura estabelecido produzirá um gradiente de concentração da parafina líquida na solução. A região mais fria junto à parede apresentará uma menor concentração de parafina do que a região central mais aquecida. Desta forma, o gradiente de concentração induzido provocará um fluxo de parafina líquida em direção à parede por difusão molecular. A taxa de transporte para a parede pode ser estimada pela Lei de Fick para difusão molecular,

$$\frac{dm_m}{dt} = \rho_w D_m A \frac{dC}{dr} \quad (2-2)$$

A Equação 2-2 mostra que a taxa de difusão é proporcional a massa específica da parafina sólida (ρ_w), a área de deposição (A), ao coeficiente de difusão da parafina líquida no petróleo (D_m), a fração volumétrica da parafina na solução (C) e a coordenada radial (r).

Burger et al. [6] sugeriram escrever a equação acima em termos do coeficiente de solubilidade da parafina no óleo, dC/dT . Assim,

$$\frac{dm_m}{dt} = \rho_w D_m A \frac{dC}{dT} \frac{dT}{dr} \quad (2-3)$$

na qual dT/dr é o gradiente radial de temperatura que pode ser obtido da solução da equação da energia para o escoamento através do duto.

Burger et al. [6] sugerem a utilização da correlação proposta por Wilke e Chang [68] para estimar o coeficiente de difusão molecular. Neste trabalho os coeficientes de difusão obtidos experimentalmente são correlacionados para uma grande variedade de sistemas soluto-solvente através da relação

$$D_m = \frac{7,4 \times 10^{-8} [T(\epsilon M)^{1/2}]}{\mu V^{0,6}} \quad (2-4)$$

no qual T é a temperatura absoluta, ϵ é um parâmetro de associação, M é o peso molecular do solvente (petróleo), μ é a viscosidade dinâmica do petróleo e V é o volume molecular do soluto (parafina). Argumentos apresentados no trabalho de [6] indicam que o termo $V^{0,6}$ é essencialmente proporcional à temperatura absoluta. Considerando ϵ e M constantes para um dado sistema de deposição, a Equação 2-4 reduz-se a

$$D_m = \frac{C_1}{\mu} \quad (2-5)$$

no qual C_1 é uma constante.

A Equação 2-5 tem sido empregada em diversos modelos desenvolvidos com o objetivo de prever a deposição de parafina (por exemplo, [60, 39, 66, 13]). Na verdade, a constante C_1 tem sido largamente utilizada como um parâmetro para ajustar as previsões dos modelos a dados experimentais de deposição de parafina. Em nossa visão, esta prática tem contribuído para a aceitação geral da difusão molecular como sendo o mecanismo responsável pela deposição de parafina. A título de exemplo, tomemos o trabalho apresentado por [5]. Neste trabalho o modelo proposto subestima a deposição experimental por um fator que varia entre 3 e 5 quando uma correlação independente para o coeficiente de difusão é usada. Esta é uma indicação clara que outros mecanismos além da difusão molecular podem estar agindo. No entanto, os autores do trabalho optam por um modelo baseado na Equação 2-5, ajustando o valor da constante para melhor prever os dados experimentais disponíveis.

2.3.2

Deposição de Parafina por Difusão Browniana

É possível que algumas regiões do óleo escoando no duto possuam temperatura abaixo do ponto de névoa. Neste caso, cristais de parafina precipitarão da solução e estarão suspensos no fluido em escoamento. Os cristais em suspensão colidirão com moléculas do fluido termicamente agitadas produzindo um movimento randômicos dos cristais. No caso de existir um gradiente de concentração de cristais sólidos, haverá um transporte líquido destes cristais no sentido decrescente do perfil de concentração. Este processo pode ser caracterizado por um coeficiente de difusão Browniano das partículas (os cristais), sendo o fluxo de partículas dado por uma expressão de Fick para a difusão,

$$\frac{dm_B}{dt} = \rho_w D_B A \frac{dC}{dr} \quad (2-6)$$

na qual ρ_w é a massa específica da parafina sólida, A é a área de deposição, D_B é o coeficiente de difusão Browniana para os cristais de parafina no óleo, C é a fração volumétrica da parafina sólida fora da solução e r é a coordenada radial.

É interessante notar que o mecanismo de deposição de parafina por difusão Browniana tem sido desprezado em vários modelos disponíveis na literatura (por exemplo, [32, 39, 5, 52, 31, 65]). No entanto acreditamos que não exista evidência experimental suficiente para suportar esta conclusão.

Por exemplo, no trabalho de Majeed et al. [39], os autores desprezaram a difusão Browniana usando o argumento que a concentração de cristais seria maior na parede e, desta forma, o fluxo de difusão Browniana se daria no sentido do centro do duto, afastando os cristais da parede. Este argumento é falho pois deixa de considerar que se os cristais são aprisionados na camada de depósito sólido formado na parede, a concentração de cristais sólidos no líquido na parede é nula. Neste caso o perfil de concentração de cristais precipitados será semelhante àquele apresentado esquematicamente na Figura 2.2 [6]. Nesta figura, a abscissa representa a coordenada radial adimensional do duto, medida a partir da linha de centro ($r/R = 0$), e a ordenada a concentração em volume da parafina sólida. O perfil de temperatura esperado para o fluido é representado por uma linha pontilhada, mostrando que o óleo está sendo resfriado na parede. A concentração de parafina sólida na linha de centro é C_B . A condição de contorno que impõe concentração nula de cristais na parede produz um pico no perfil de concentração na região próxima à parede. A partir deste perfil, pode-se concluir que existirá difusão Browniana de cristais nos dois sentidos, isto é, na direção da parede e na direção da linha de centro. Desta forma, difusão Browniana permanece como um possível mecanismo responsável pela deposição de parafina.

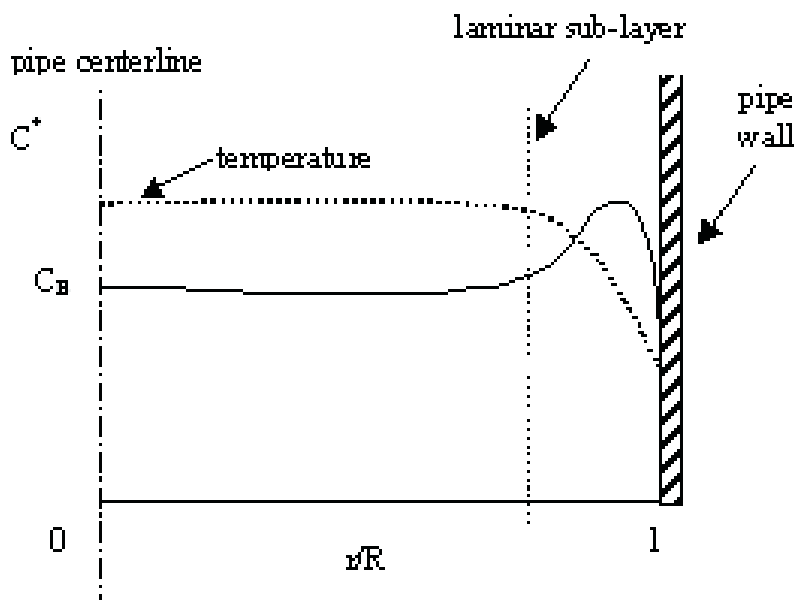


Figura 2.2: Perfil de Concentração para Cristais de Parafina Precipitados (baseado no trabalho de [6]).

2.3.3

Deposição de Parafina por Dispersão por Cisalhamento

A deposição de parafina por dispersão por cisalhamento, assim como por difusão Browniana, é um mecanismo de transporte lateral de partículas sólidas em suspensão. O movimento destas partículas sólidas depende de seus tamanhos, densidade relativa e concentração. Vários estudos sobre suspensões concentradas indicam que o transporte lateral de partículas imersas em um escoamento cisalhante é na direção oposta à do gradiente da taxa de cisalhamento ([21, 62]). Em nosso caso, isto levaria a um movimento de cristais para longe da parede, onde o cisalhamento é máximo. Entretanto, existem estudos que afirmam que as partículas sólidas migram em direção a uma região intermediária entre a linha de centro e a parede do duto ([55]). Uma vez que os cristais de parafina podem ter formas que diferem significativamente das partículas esféricas consideradas nos estudos mencionados, é aceitável que a migração para a parede possa ocorrer na presença de gradientes de cisalhamento. Ho e Leal [27] mostraram que as esferas chegam a posição de equilíbrio lateral independente da posição inicial de lançamento. Conclui-se então, que é preciso um estudo mais aprofundado sobre a tensão de cisalhamento para poder entender melhor este suposto mecanismo de deposição .

Vários estudos foram realizados em circuitos de teste de deposição de parafina sob as condições de fluxo de calor nulo (por exemplo, [6, 66]). Nestes estudos, misturas de óleo e parafina foram bombeadas através de tubos, sendo a temperatura de entrada da solução inferior ao ponto de névoa. A parede dos tubos era isolada termicamente ou mantida na mesma temperatura de entrada da solução, de maneira a garantir que não houvesse fluxo de calor do fluido para a parede. Sob estas condições, era esperado que cristais de parafina estivessem presentes em todo o fluido e disponíveis para deposição nas paredes. Como o fluxo de calor é nulo, não há possibilidade do mecanismo de deposição por difusão molecular agir. Também, como não há fluxo de calor radial e, conseqüentemente, não há fluxo radial difusivo de parafina líquida, não haverá possibilidade da existência de gradiente de concentração de partículas sólidas próximo à parede como mostrado na Figura 2.2. Somos levados a concluir que, sob condições de fluxo de calor nulo, a deposição só será possível devido a um mecanismo induzido pelo escoamento, como a dispersão por cisalhamento. Todos os resultados experimentais disponíveis na literatura, no entanto, mostram que não há deposição de parafina sob condições de fluxo de calor nulo. Assim, vemos que dispersão por cisalhamento não é um mecanismo relevante na deposição de

cristais de parafina. Cisalhamento tem importância na remoção de material já depositado, como será rapidamente comentado.

2.3.4

Deposição de Parafina por Efeitos Gravitacionais

Os cristais de parafina são, em geral, mais densos que o óleo solvente, portanto deposição gravitacional é um possível mecanismo de deposição a ser considerado. Burger et al. [6] conduziram estudos em centrífugas onde a distribuição de tamanho dos cristais de parafina e as velocidades terminais de sedimentação foram determinadas. Para condições típicas de operação de oleodutos, as velocidades de deposição encontradas foram consideradas desprezíveis pelos autores. Estudos adicionais conduzidos pelos mesmos pesquisadores confirmaram estas previsões. Nestes estudos, experimentos de deposição de parafina em escala laboratorial foram realizados para tubos verticais e horizontais sob as mesmas condições termo-hidráulicas e para o mesmo óleo. Os resultados mostraram que, dentro dos níveis de incerteza experimental do experimento, não havia diferença nas taxas de deposição para as duas configurações. Baseado nestas informações, deposição de parafina por efeitos gravitacionais não parece ser um mecanismo relevante.

2.3.5

Taxa de Incorporação de Partículas Sólidas

Todos os trabalhos disponíveis na literatura que estudam a deposição de parafina utilizaram a hipótese que os cristais de parafina, precipitados da solução na interface sólido-líquido como resultado do transporte por difusão molecular, são totalmente incorporados ao depósito sólido. No caso de cristais transportados por difusão Browniana ou dispersão por cisalhamento (se este for realmente um mecanismo relevante), um mecanismo para a incorporação dos cristais na camada de depósito foi proposto e amplamente aceito.

Mais uma vez, é no trabalho de Burger et al. [6] que este mecanismo foi proposto. Os autores consideraram que a taxa de incorporação de partículas sólidas (cristais), dm_i/dt , seja proporcional, à fração de partículas sólidas na região da interface sólido-líquido, C_w^* , à taxa de cisalhamento na parede, $\dot{\gamma}$, e à área superficial disponível, A . Assim,

$$\frac{dm_i}{dt} = k^* C_w^* \dot{\gamma} A \quad (2-7)$$

na equação acima, k^* é uma constante de deposição.

Para uma situação de equilíbrio, a taxa com a qual as partículas sólidas são trazidas até a interface por difusão Browniana e dispersão por cisalhamento, deve ser igual à taxa de incorporação das partículas ao depósito, dada pela Equação 2-7. No caso de não haver este equilíbrio, o mecanismo que apresentar a menor taxa será o mecanismo controlador da taxa de deposição. Em outras palavras, caso a difusão Browniana e a dispersão por cisalhamento produzam um fluxo de partículas em direção à parede maior do que aquele que pode ser incorporado pela parede, o crescimento do depósito será controlado pela taxa de incorporação dada pela Equação 2-7. Por outro lado, caso a taxa de incorporação na parede seja maior que o fluxo produzido pelos mecanismos de transporte Browniano e por dispersão cisalhante, a taxa de crescimento do depósito será controlada pela taxa de transporte combinada de difusão Browniana e dispersão por cisalhamento.

Burger et al. [6] afirmaram que estudos experimentais realizados para as condições de operação do duto que era o objeto de seus estudos, demonstraram que a taxa de incorporação dos depósitos, Equação 2-7, seria o mecanismo controlador da taxa de deposição. De acordo com esta hipótese, a taxa total de deposição na parede do duto, dm_T/dt , seria dada pela soma das contribuições do mecanismo de difusão molecular e a taxa de incorporação de depósitos sólidos na parede. Assim,

$$\frac{dm_T}{dt} = \rho_w AD_m \frac{dC}{dT} \frac{dT}{dr} + k^* C_w^* \dot{\gamma} A \quad (2-8)$$

É interessante ressaltar que, por razões desconhecidas, a taxa de incorporação de depósitos sólidos dada pela equação 2-7 tem sido utilizada na literatura como um modelo para o mecanismo de dispersão por cisalhamento [66, 34]. Mesmo os autores de [6] responsáveis pela proposição da Equação 2-7, utilizaram em seu trabalho o termo "dispersão por cisalhamento" como legenda para uma curva que representa as previsões da Equação 2-7 (veja as Fig. (11), (12) e (13) daquele trabalho). Esta não é meramente uma questão de nomenclatura, uma vez que, como já foi mencionado e ainda será enfatizado no presente trabalho, as evidências experimentais disponíveis indicam que a dispersão por cisalhamento não seja um mecanismo relevante de deposição de partículas.

Uma análise dos dados de campo apresentados por Burger et al. [6] pode fornecer informações relevantes para a discussão em questão. Estes dados estão reproduzidos nas Figuras 2.3 e 2.4 do presente trabalho. Nestas

figuras, a taxa de deposição de sólidos para a configuração formada por óleo escoando em um duto de 3000 m é apresentada como função da distância axial medida ao longo do duto.

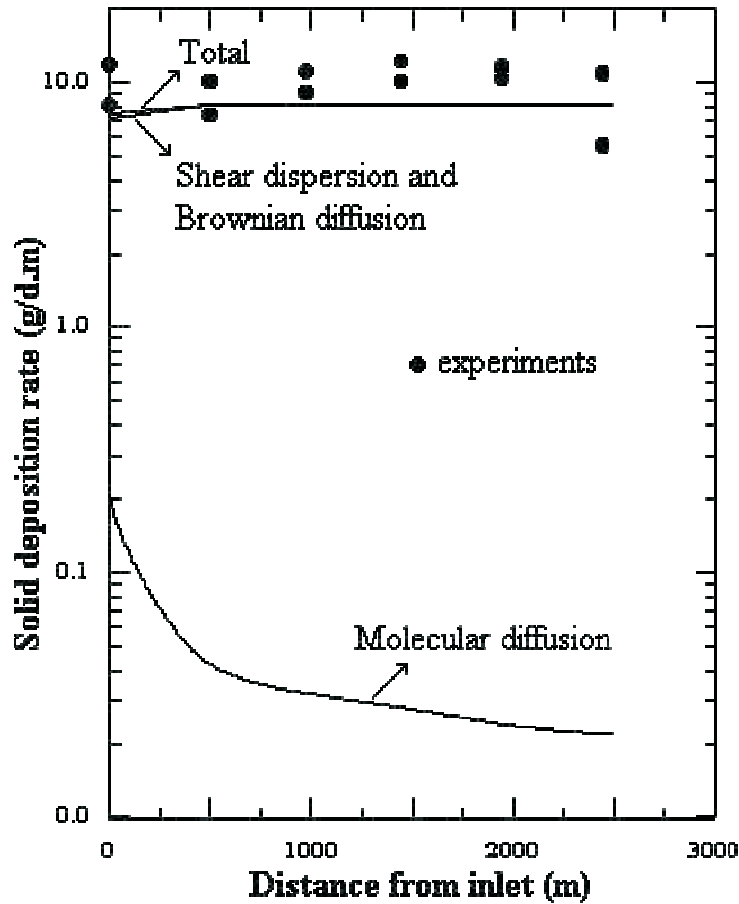


Figura 2.3: Taxa de deposição de parafina para escoamento com alta taxa de cisalhamento [6].

A Figura 2.3 está relacionada com um caso teste onde a vazão através do duto produz taxas de cisalhamento relativamente altas, enquanto na Figura 2.4 a vazão produz taxas de cisalhamento menores. Os círculos nas duas figuras representam as taxas de deposição medidas experimentalmente. Estes dados são comparados com as previsões obtidas a partir de um modelo que utiliza a Equação 2-8 para simular os mecanismos de deposição. Também estão incluídos nas figuras as contribuições individuais da Equação 2-7 (taxa de incorporação de partículas sólidas) e Equação 2-2 (deposição por difusão molecular). Nas figuras a curva representando a equação está denominada como “deposição por cisalhamento e difusão Browniana”, uma vez que estes são os dois mecanismos responsáveis pelo transporte das partículas que serão incorporadas à interface sólida com uma taxa dada pela

Equação 2-7. Como mencionado anteriormente, em nossa visão, estas curvas foram erroneamente denominadas como “dispersão por cisalhamento” em [6].

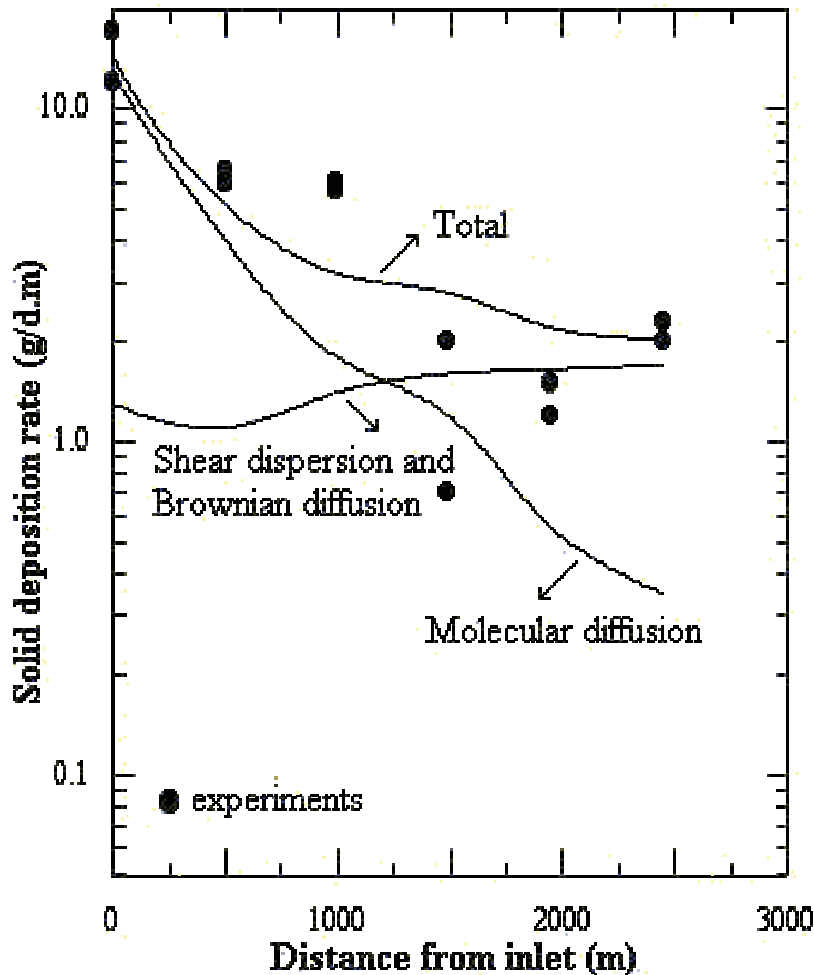


Figura 2.4: Taxa de deposição de parafina para escoamento com baixa taxa de cisalhamento [6].

Uma análise dos resultados apresentados na Figura 2.3 mostra que, para o caso de taxa de cisalhamento elevada, os resultados experimentais coincidem com as previsões da Equação 2-7. De fato, a contribuição da difusão molecular é desprezível, sendo aproximadamente duas ordens de grandeza menor. Na Figura 2.4 ambas contribuições são da mesma ordem de grandeza, indicando que para baixas taxas de cisalhamento os três mecanismos deveriam, em princípio, ser considerados. Os resultados das Figuras 2.3 e 2.4 indicam que a importância relativa da taxa de cisalhamento e resfriamento controlam o processo de deposição.

Combinando as informações contidas nas Figuras 2.3 e 2.4 com a observação mencionada anteriormente que para o caso de fluxo de calor nulo

não há deposição de parafina, somos levados a concluir que dispersão por cisalhamento não é um mecanismo relevante para o processo de deposição de parafina, e que difusão Browniana é o único mecanismo responsável pelo transporte das partículas sólidas. Esta linha de pensamento está em contradição com a observação apresentada na conclusão do trabalho de Burger et al. [6] onde é afirmado: "...a contribuição da difusão Browniana é pequena comparada com outros mecanismos". Em nossa opinião, não há evidências experimentais suficientes em [6] para suportar esta afirmação .

2.3.6

Erosão do Depósito de Parafina por Cisalhamento

Quando a tensão cisalhante exercida pelo escoamento sobre o depósito formado na parede da linha excede as forças de adesão/coesão dos cristais formados, parte deste pode ser removida e retornar para o escoamento. Weingarten e Euchner [66] realizaram experimentos sob condições controladas. Os testes mediram a deposição total de parafina pelo método de diferencial de pressão e a partir desta medida subtrai-se a contribuição da deposição por difusão molecular prevista pela Equação 2-2. Para baixas taxas de cisalhamento, o depósito medido foi mais espesso que o previsto por difusão molecular, indicando que outros mecanismos podem estar presentes. Para testes de altas taxas de cisalhamento, o depósito medido foi menor que o depósito previsto por difusão molecular. Os autores atribuíram este fato a remoção de partes do depósito por efeitos de cisalhamento [66].

Outros autores têm reportado comportamentos similares para os depósitos [13, 30]. Em [13] observa-se que a quantidade de depósito formado no escoamento turbulento tende a ser menor que aquela formada sob condições de escoamento laminar. Isto é, em parte, atribuído às altas tensões cisalhantes impostas sobre o material depositado. Em [30], um modelo semi-empírico é proposto para explicar o efeito da erosão por cisalhamento. Em publicação recente, um modelo de remoção foi desenvolvido para simular a erosão por cisalhamento [44].

2.3.7

Adesão da Camada Depositada

A questão relacionada à adesão do depósito sólido de parafina à parede da linha não tem recebido suficiente atenção na literatura. A grande maioria dos modelos de deposição propostos assume que toda a parafina precipitada

que chega até a parede da linha por algum mecanismo de transporte lateral é incorporada à camada já depositada.

Hunt [32] realizou testes de deposição utilizando um experimento do tipo placa fria, para estudar a adesão da parafina em diferentes superfícies. A placa fria é um teste de laboratório largamente utilizado para avaliar o potencial de deposição de petróleo. Neste teste, a amostra de petróleo é colocada em um recipiente e mantida a uma temperatura elevada e constante. Uma placa presa a um tubo resfriado é imersa no petróleo. O tubo de resfriamento reduz a temperatura da placa a níveis abaixo do ponto de névoa do óleo. O petróleo no recipiente pode ser mantido parado, ou agitado por um agitador magnético. Hunt [32] estudou a deposição de parafina de petróleos com diferentes composições em superfícies de aço inox polido ou rugoso, ou revestidas por epoxi. Os resultados obtidos indicam que a rugosidade da superfície - e não o tipo de material da superfície - controlam a adesão dos cristais de parafina.

Um estudo similar foi realizado por Patton [47] não verificando qualquer correlação entre a rugosidade da superfície e a massa de parafina depositada. Foi observado no trabalho que a composição da parafina determina se o depósito permanece ou não sobre uma dada superfície. N-parafinas de baixo peso molecular (mais cristalinas) formam depósitos que deslizam de superfícies cobertas por plástico ou aço polido. Parafinas de maior peso molecular (microcristalinas) formam depósitos que não deslizam ou descamam do aço liso ou rugoso, e nem de superfícies revestidas por plástico.

2.3.8

Envelhecimento e Endurecimento do Depósito de Parafina

A parafina depositada na parede da linha possui a estrutura de uma rede entrelaçada de cristais formando uma matriz porosa preenchida com óleo. Vários pesquisadores têm verificado a existência de uma correlação entre as propriedades mecânicas e químicas do depósito e seus conteúdos de parafina e petróleo. O conhecimento e a capacidade de prever as propriedades mecânicas e químicas da parafina depositada são de grande valor no projeto de operações de remoção de depósitos de parafina.

Haq [23] observou que os depósitos de parafina obtidos sob condições de vazões elevadas são mais duros do que aqueles obtidos para vazões menores.

Brown et al. [5] testaram diferentes petróleos do Mar do Norte e observaram que os depósitos formados a altas taxas de cisalhamento são

duros e frágeis enquanto que os formados a baixas taxas são macios e deformáveis. Estas diferenças são atribuídas pelos autores a diferentes conteúdos de parafina nos depósitos causados por efeitos de cisalhamento. Altas taxas de cisalhamento tendem a diminuir a quantidade de petróleo aprisionado na matriz porosa.

De acordo com Misra et al. [43] a taxa de resfriamento do depósito também afeta suas propriedades. Elevadas taxas de resfriamento, causam a cristalização simultânea de parafinas de baixo e alto ponto de fusão, formando uma estrutura porosa frágil, com os poros cheios de petróleo. Os autores atribuem o endurecimento dos depósitos com o aumento do cisalhamento a um mecanismo seletivo, através do qual somente os cristais e os núcleos capazes de aderir à parede e com boa coesão com seus vizinhos não são removidos pelas maiores taxas de cisalhamento produzidas pelo escoamento turbulento.

Um estudo abrangente sobre a deposição de parafina em escoamento monofásico é apresentado por Creek et al. [13]. Dentre outros estudos, foi investigado o efeito do envelhecimento do depósito. Testes com escoamentos laminares e turbulentos de longa duração (de 24 a 120h) revelaram as mesmas tendências reportadas anteriormente, isto é, depósitos sob escoamento turbulento produzam depósitos mais duros. Também foi verificado que depósitos obtidos sob as mesmas condições de escoamento eram muito mais duros para testes longos quando comparado aos testes de menor duração. Este fato é uma indicação que o depósito passa por transformações mesmo depois do fim do processo de deposição.

Recentemente, Singh et al. [56] e Singh et al. [57] publicaram dois artigos sobre o problema de deposição de parafina. Nestes trabalhos é apresentada uma excelente visão do problema de formação e envelhecimento do depósito. Em [56] os autores apresentam o que parece ser o primeiro modelo para o estudo de deposição de parafina que não trata o depósito sólido como tendo um conteúdo fixo de parafina. O mecanismo proposto para o envelhecimento é o de difusão, sendo descrito em cinco etapas,

1. Formação de uma camada incipiente de gel sobre a superfície fria
2. Difusão das parafinas com o número de carbonos maior que um número crítico, na direção da camada de gel, proveniente do escoamento principal
3. Difusão interna destas moléculas através do petróleo preso na matriz porosa

4. Precipitação destas moléculas no petróleo
5. Contra-difusão do petróleo livre de parafina (hidrocarbonetos com número de carbono menor que o número crítico) para fora da camada de gel.

As três últimas etapas resultam em um aumento do conteúdo de parafina sólida do depósito. Sob os mecanismos propostos, transferência de calor através do depósito é o mecanismo que controla o envelhecimento. Um modelo numérico de deposição proposto pelos autores produziu excelente concordância com os experimentos conduzidos em laboratório.

2.3.9 Modelo de Deposição de Parafina

Para modelar a taxa de deposição de parafina em um duto, é necessário combinar modelos termodinâmicos que fornecem as propriedades de equilíbrio da mistura, expressões apropriadas para representar o transporte de parafina para a parede, modelos de incorporação de parafina no depósito sólido, e uma simulação das características do escoamento e de transferência de calor do petróleo na linha. Também devem ser incluídos modelos que levem em conta os efeitos de erosão por cisalhamento e envelhecimento do depósito

Vários autores como [52, 39, 18, 19, 61, 5, 29, 30, 31, 57, 34, 44, 2, 37, 67, 16, 26] têm contribuído com modelos interessantes e algumas vezes bastante completos como o apresentado por Svendsen [61]. Uma análise desta extensa lista de modelos não seria possível devido a limitações de espaço. Entretanto, a maioria dos modelos apresenta características comuns que podem ser destacadas.

Uma solução típica para um modelo uni-dimensional em regime laminar e permanente que considera somente a difusão molecular como mecanismo de deposição, é mostrada na Figura 2.5. Na figura, retirada do trabalho realizado por Ribeiro et al. [52], a ordenada é a espessura do depósito e a abscissa é a coordenada axial ao longo da linha.

As diversas curvas apresentadas foram obtidas para valores distintos do coeficiente que envolve vários aspectos físicos do modelo como coeficiente de solubilidade da parafina, coeficiente de difusão e porosidade do depósito sólido.

Como pode ser observado na figura, a comparação com os resultados experimentais de laboratório obtidos pelos autores não é ainda satisfatória.

No entanto, uma descrição qualitativa do comportamento do depósito na linha pode ser obtida dos resultados apresentados.

O petróleo entra na linha com uma temperatura acima do ponto de névoa sendo resfriado enquanto escoava devido a parede estar a uma temperatura abaixo do ponto de névoa. Na entrada da linha, não ocorre deposição pois o fluido se encontra ainda com a temperatura acima do ponto de névoa. Quando o fluido atinge o ponto de névoa, a deposição ocorre repentinamente devido a elevados gradientes de temperatura na parede. A medida que o petróleo se afasta da entrada da linha a espessura diminui devido aos pequenos gradientes de temperatura característicos de escoamento termicamente desenvolvido e ao efeito de isolamento causado pela deposição de parafina na parede da linha.

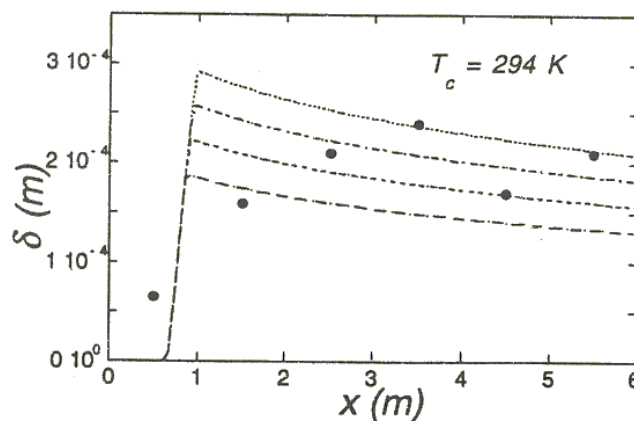


Figura 2.5: Espessura do Depósito de Parafina versus Posição . ([52])

Hamouda e Ravnoy [18] simularam a deposição de parafina e compararam seus resultados com dados de campo permitindo explicar o comportamento da perda de carga nas linhas. Os resultados obtidos apresentaram uma discrepância significativa em magnitude, mas a curva de pressão x tempo simulada refletiu o mesmo comportamento que sua correspondente no campo. Uma alteração na rugosidade do depósito permitiu encontrar resultados da ordem de 10% de concordância entre estas curvas. Consideraram em seu modelo apenas a deposição por difusão molecular.

Hamouda e Viken [19] construíram uma célula estática e apresentaram um modelo o qual leva em consideração somente o mecanismo de difusão molecular. Os autores simularam as condições da linha para estudar a influência da temperatura e pressão na taxa de deposição de parafina. Concluíram que para experimentos realizados com óleo e em condições de campo, a difusão molecular era o principal mecanismo que contribuiu para a deposição de parafina.

Svendsen [61] apresentou um modelo matemático para prever quantitativamente a deposição de parafina para cada componente combinando a teoria do equilíbrio e transição de fase, termodinâmica, mecânica dos fluidos e transferência de calor. Assumiu que a viscosidade era adequadamente descrita por um modelo "power-law", isto é, assumiu o fluido não-newtoniano. O escoamento adotado era permanente e em regime laminar. O perfil de temperatura foi obtido por integração da equação de energia. Difusão molecular era o único mecanismo de deposição considerado. Nenhuma comparação com dados experimentais foi apresentada.

Brown et al. [5] desenvolveram um modelo numérico para prever as taxas de deposição de parafina sob condições de regime transiente em linhas de petróleo e realizaram testes para validá-los. O modelo considerou apenas a difusão molecular como mecanismo de deposição. O modelo foi também empregado ao estudo de escoamentos bifásicos para obter-se dados de transferência de calor os quais foram utilizados com o modelo de difusão molecular proposto para escoamento monofásico para simular a deposição. Nenhum efeito deste escoamento foi considerado diretamente na deposição.

Hsu et al. [29] desenvolveram um sistema a altas pressões para o estudo da deposição de parafina em regime turbulento, no qual não era necessário o conhecimento das propriedades do óleo ou desmontar o sistema para medir o depósito de parafina. Os autores mostraram que o comportamento pseudoplástico não-Newtoniano do fluido afeta significativamente a taxa de deposição.

Hsu e Brubaker [30] apresentaram um estudo experimental relacionando a composição do petróleo escoando nos regimes laminar e turbulento com a taxa de deposição, encontrando para este último, menores taxas de deposição que o primeiro. Comprovaram experimentalmente que determinados petróleos mantêm seu comportamento Newtoniano, até vários graus abaixo do ponto de névoa. Concluíram também em seu trabalho que a partir do momento em que um petróleo torna-se não-Newtoniano as taxas de deposição aumentam consideravelmente. Para escoamentos turbulentos verificaram que o aumento da taxa de cisalhamento corresponde também a um aumento na taxa de deposição. Com base nestes resultados, passaram a considerar o mecanismo de dispersão por cisalhamento no modelo de deposição para escoamento turbulento.

Hsu et al. [31] propuseram e validaram uma nova abordagem para o modelo de deposição de parafina em regime laminar em escoamento multifásico e a temperatura abaixo do ponto de solidificação da parafina. O modelo descrito era semi-empírico e incluía a difusão molecular como

mecanismo controlador da deposição e os efeitos de cisalhamento como mecanismo de remoção.

Singh et al. [57] no mesmo trabalho onde propuseram um mecanismo para explicar o envelhecimento dos depósitos, desenvolveram um modelo matemático para prever o crescimento e o conteúdo de parafina do depósito no qual o único mecanismo de deposição é a difusão molecular e o processo é assumido ser quasi-permanente. Assumiram a transferência de calor unidimensional e a condutividade térmica do depósito de parafina como uma função do conteúdo de parafina. O modelo matemático mostrou uma excelente concordância com os dados experimentais dos próprios autores.

Kok e Saracoglu [34] desenvolveram um modelo matemático para prever a deposição utilizando uma combinação de modelos analíticos e numéricos. O modelo incluía vários aspectos como equilíbrio e transição de fase e dinâmica dos fluidos. O modelo era consistente com observações experimentais. O mecanismo de deposição era uma combinação da difusão molecular e da taxa de incorporação proposta por Burger et al. [6].

Nazar et al. [44] desenvolveram um modelo matemático para a deposição de parafina tanto em escoamento em regime laminar como em turbulento sendo que para o escoamento turbulento foi utilizado um modelo $k - \epsilon$ de turbulência para prever a distribuição de temperatura. Tanto o mecanismo de deposição como o efeito de erosão foram considerados para deposição de parafina durante escoamento turbulento. Supuseram que o mecanismo de deposição era o de difusão molecular. A taxa de deposição aumentou com a vazão durante escoamento laminar enquanto que no regime turbulento diminuiu devido a efeitos de cisalhamento. Neste modelo existe uma opção para escoamento laminar de um fluido Newtoniano ou não-Newtoniano. O modelo proposto é considerado pelos autores como excelente para escoamento laminar. Para escoamento em regime turbulento os dados experimentais apresentaram concordância somente razoável.

Banki e Firoozabadi [2] afirmaram que a deposição de parafina em linhas de produção era resultado do gradiente de temperatura radial e subsequente difusão de fluxo de massa de espécies na nesta direção. Entretanto, a difusão do fluxo mássico de espécies na direção radial não pode ser descrita pela Lei de Fick da difusão. Os autores, escreveram primeiro a expressão para o fluxo difusivo em termos de: difusão molecular, e difusão térmica. Utilizaram a termodinâmica de processos irreversíveis para modelar o fluxo difusivo em condições não -isotérmicas. Os autores evitaram o uso da regra da cadeia para relacionar o gradiente de composição com o gradiente de temperatura e incluíram também a velocidade radial convectiva na formação

do problema para escoamento laminar por um primeiro momento. Na formulação dos autores, tanto o balanço de massa como o de energia foram escritos para uma mistura sólida-líquida multicomponente duas fases. Utilizaram um método de volume de controle para resolver o problema acoplado de balanço de massa, movimento, e energia. Um exemplo numérico para uma mistura binária mostra que tanto difusão molecular como difusão térmica levam as espécies de parafina para a parede e que para longos períodos de tempo, afetam o endurecimento da camada na qual a parafina forma.

Fusi [16] apresentou um modelo para o escoamento de um petróleo parafínico em um experimento laboratorial, levando em consideração mecanismos de deposição devido à alta quantidade de parafina. O sistema foi modelado com base no modelo de Bingham com os parâmetros reológicos dependendo da fração de parafina cristalizada e agregada e da coordenada radial da linha. Considerou os mecanismos de deposição de dispersão por cisalhamento e difusão molecular todos em condições não -isotérmicas. Apresentou uma equação para a evolução da fração de parafina agregada, para a concentração de parafina não -agregada e para o campo térmico. Formulou o problema matemático utilizando uma aproximação quasi-estacionária para algumas equações envolvidas a fim de simplificar o problema. Para tais aproximações mostrou que os resultados eram bons.

Hernandez et al. [26] apresentaram um modelo novo para prever a deposição de parafina análogo ao proposto por Singh et al. [57] onde também consideraram que parte do fluxo total irá contribuir para o crescimento do depósito novo e o restante irá difundir dentro do depósito existente. O modelo considerou a resistência cinética para a difusão dentro do depósito, portanto, a concentração interfacial pode ser diferente da concentração de equilíbrio na temperatura da interface. Também assumiu que a camada depositada era imóvel. O modelo também incluiu difusão contínua da parafina dentro do depósito. Acreditaram que o enriquecimento do depósito era responsável pelo aumento do endurecimento do depósito com o tempo. O efeito de remoção por cisalhamento pode também ser incorporado no modelo. As previsões do modelo foram comparadas com os resultados de modelos anteriormente propostos, assim como com dados experimentais. O modelo concordou razoavelmente com medidas experimentais para testes turbulentos com condensado e óleo. A previsão obtida foi melhor que a de Singh et al. [57].

2.3.10

Deposição de Parafina em Escoamento Multifásico

A maioria das operações de produção de petróleo no mar ocorrem sob condições de escoamento multifásico. É comum que através da linha, petróleo, água e gás escoem simultaneamente e em regime transiente. Problemas de deposição de parafina têm sido reportados para linhas com escoamento multifásico. Um programa de pesquisa visando investigar a deposição em escoamentos multifásico foi iniciado, embora os mecanismos de deposição de parafina em escoamento monofásico ainda não tenham sido completamente compreendidos ([3, 54, 41, 35])

2.4

Objetivo do Presente Trabalho

A revisão bibliográfica apresentada indica que ainda existem contradições com relação aos mecanismos básicos responsáveis pela deposição de parafina nas paredes internas do duto. Na interpretação dos resultados apresentados na literatura, em nossa visão, não há evidência experimental suficiente para concluir que a difusão molecular seja o mecanismo fundamental responsável pela deposição da parafina.

No presente trabalho buscou-se gerar resultados experimentais para possibilitar uma melhor avaliação da importância relativa dos mecanismos de deposição. Em particular, a análise da literatura mostrou que a deposição de cristais devido ao movimento Browniano e dispersão por cisalhamento são sempre desprezadas na presença dos efeitos de difusão molecular. Os experimentos idealizados foram projetados para visualizar o fenômeno de deposição dos cristais sob condições controladas e fornecer dados confiáveis para teste dos modelos de deposição.

Em uma segunda etapa, o trabalho propôs-se também a desenvolver modelos simples para a simulação da deposição de parafina nos experimentos realizados. A comparação das previsões com os dados experimentais poderia ser um bom teste para a definição da importância relativa de cada mecanismo de deposição. Assim, a título de exemplo, caso um modelo baseado somente no mecanismo de deposição por difusão molecular sub-avaliasse as espessuras de deposição obtidas experimentalmente, seria uma indicação que outros modelos de deposição deveriam ser incluídos.

No próximo Capítulo são apresentadas com detalhes as montagens experimentais construídas para a realização dos testes.