



Pedro Henrique Figueiredo Bastos

**Modelagem Newtoniana e Não Newtoniana com Tensão Limite da
Deposição de Parafina**

Projeto de Graduação apresentado ao
Programa de Graduação em Engenharia
Mecânica da PUC-Rio.

Orientadora: Profa. Angela Ourivio Nieckele
Coorientador: Ivan Fernney Ibanez Aguilar

Rio de Janeiro
Novembro 2024

Dedico este trabalho à minha mãe,
Tanise, ao meu pai Pedro Augusto e à
minha irmã Barbara que me apoiaram e
me incentivaram a seguir em frente
durante toda a graduação.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, pela força e resiliência que me permitiram chegar até aqui, mesmo nos momentos mais desafiadores.

Aos meus pais e irmã, pelo apoio incondicional e por acreditarem em mim em cada passo dessa jornada. Vocês são a base de tudo que conquistei.

À minha orientadora, Angela O. Nieckele, pela paciência, dedicação e por compartilhar comigo seu conhecimento, guiando-me com sabedoria e incentivo durante todas as etapas deste trabalho.

Ao Ivan Ibanez, cuja orientação, apoio e generosidade foram essenciais para a realização deste trabalho. Sua expertise e disponibilidade em compartilhar conhecimento enriqueceram este projeto.

Aos meus amigos e colegas de curso, por tornarem essa caminhada mais leve com sua parceria, apoio e pelas horas de trocas que contribuíram tanto para o meu crescimento pessoal e acadêmico.

À PUC-Rio pela oportunidade da realização deste trabalho.

Por fim, agradeço a mim mesmo, por não desistir, por acreditar nos meus sonhos e por ter perseverado mesmo quando o caminho parecia impossível.

A todos vocês, minha eterna gratidão.

RESUMO

Figueiredo Bastos, Pedro Henrique; Nieckele, Angela Ourivio (orientadora); Ibanez Aguilar, Ivan Fernney (coorientador). Modelagem Newtoniana e Não Newtoniana com Tensão Limite da Deposição de Parafina. Rio de Janeiro, 2024. 49p. Trabalho de Conclusão de Curso – Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O petróleo formado por hidrocarbonetos, sai do reservatório a alta temperatura e ao escoar até a plataforma, perde calor para o ambiente. Quando a temperatura cai abaixo de um determinado patamar, cristais de parafina se precipitam, alterando as características reológicas do fluido. A viscosidade do fluido cresce com a diminuição da temperatura, aumentando os custos de bombeio, podendo ainda obstruir a seção transversal do escoamento. O óleo também pode passar a se comportar como um fluido não-Newtoniano com tensão limite de escoamento. A presente pesquisa analisa o escoamento considerando o fluido Newtoniano e não-Newtoniano para dois números de Reynolds diferentes. Adicionalmente, diferentes critérios de definição da espessura do depósito são avaliados. O primeiro baseado em informações empíricas da literatura considera como depósito, a região do fluido com fração volumétrica de sólido acima de 2%. O segundo critério, define a espessura do depósito como a posição onde a tensão limite de escoamento é superior a tensão cisalhante. Finalmente, considera-se como depósito toda a região do fluido com tensão limite de escoamento diferente de zero. Os resultados obtidos mostram que a definição da espessura do depósito em função da fração de sólido é mais realista.

Palavras-chave:

Deposição de Parafina, Garantia de Escoamento, Simulação Numérica, Modelo de Herschel-Bulkley, Fenômenos Não-Newtonianos, Modelo Termodinâmico, OpenFOAM, Transferência de Calor, Dinâmica dos Fluidos.

ABSTRACT

Figueiredo Bastos, Pedro Henrique, Nieckele, Angela Ourivio (Advisor), Ibanez Aguilar, Ivan Fernney. (Co-advisor). **Newtonian and Yield Stress Non-Newtonian Wax Deposition Modeling**. Rio de Janeiro, 2024. 49p. Undergraduate Final Project – Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The petroleum, composed of hydrocarbons, exits the reservoir at high temperatures and loses heat to the environment as it flows to the platform. When the temperature drops below a certain threshold, paraffin crystals precipitate, altering the rheological characteristics of the fluid. The fluid's viscosity increases as the temperature decreases, raising pumping costs and potentially obstructing the cross-sectional area of the flow. The oil may also start behaving as a non-Newtonian fluid with a yield stress. This research analyzes the flow considering both Newtonian and non-Newtonian fluid behaviors for two different Reynolds numbers. Additionally, different criteria for defining deposit thickness are evaluated. The first, based on empirical information from the literature, considers the region of the fluid with a solid volumetric fraction above 2% as the deposit. The second criterion defines the deposit thickness as the position where the yield stress exceeds the shear stress. Finally, the entire region of the fluid with a yield stress other than zero is considered as a deposit. The results show that defining deposit thickness based on the solid fraction is more realistic.

Keywords:

Wax Deposition, Flow Assurance, Numerical Simulation, Herschel-Bulkley Model, Non-Newtonian Phenomena, Thermodynamic Model, OpenFOAM, Heat Transfer, Fluid Dynamics.

SUMÁRIO

1.1.	Objetivo.....	14
1.2.	Organização do Manuscrito	15
3.1.	Modelagem Matemática	20
3.2.	Modelagem Termodinâmica.....	22
3.3.	Equações de Conservação da Mistura	22
3.4.	Modelo de Herschel-Bulkley.....	24
3.5.	Modelagem Numérica	24
4.1.	Configuração de Interesse	28
4.2.	Análises Qualitativas dos Campos.....	31
4.3.	Perfis do Depósito	36
4.4.	Perfis Radiais de Temperatura, Velocidade e Fração Volumétrica de Sólido	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Composição da mistura parafínica. Veiga (2017)	29
Tabela 4.2 – Variação dos parâmetros reológica em função da Temperatura.	31

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Esquema de produção com altas profundidades nos oceanos, com baixas temperatura), levando a formação de depósito de parafina. (Zheng et al, 2017a).	12
Figura 1.2 - Exemplos de deposição de parafina em dutos de petróleo (NTNU, 2011) ...	13
Figura 1.3 – Isolamento térmico, PIG's para remoção da parafina	13
Figura 1.4: Esquemático da deposição e tensão limite de escoamento.	14
Figura 2.1: Número de trabalhos publicados sobre deposição de parafina desde 2020. .	17
Figura 3.1: Fluxograma de solução.	27
Figura 4.1: Representação esquemática do duto anular da seção de teste, fonte: Veiga (2017).	28
Figura 4.2: Configuração esquemática da seção de teste, indicando as condições de contorno	29
Figura 4.3: Distribuição de número de carbonos do óleo, fonte: Veiga (2017).	29
Figura 4.4: Variação da temperatura fria da parede de cobre, T_c	30
Figura 4.5: Campos de temperatura Re 736.	32
Figura 4.6: Campos de velocidade Re 736.....	32
Figura 4.7: Campos de fração volumétrica de sólido Re 736.....	33
Figura 4.8: Campos da viscosidade Re 736.	34
Figura 4.9: Campos de temperatura Re 1025.	35
Figura 4.10: Campos de velocidade Re 1025.	35
Figura 4.11: Campos de fração volumétrica de sólido Re 1025.....	35
Figura 4.12: Campos da viscosidade Re 1025.	36
Figura 4.13: Perfis axiais do depósito para diferentes critérios de deposição Re 736.	39
Figura 4.14: Perfis axiais do depósito para diferentes critérios de deposição Re 1025. ..	39
Figura 4.15: perfis axiais do depósito para o critério não-Newtoniano 2% e experimental Re 736.	40
Figura 4.16: perfis axiais do depósito para o critério não-Newtoniano 2% e experimental Re 1025.	40
Figura 4.17: Perfis radiais nos instantes de tempo de 1 min, 5 min e 10 minuto para o Re 736.....	41
Figura 4.18: Perfis radiais nos instantes de tempo de 1 min, 5 min e 10 minuto para o Re 1025.....	42

LISTA DE SÍMBOLOS

A – Área

A_t – Área livre para escoamento

B_j – Fração mássica da fase j

c – Fração mássica na mistura

c_p – Capacidade calorífica à Pressão constante

D – Diâmetro

D_{ex} – Diâmetro externo do duto anular

g – Gravidade

h – Entalpia

h_e – Coeficiente de transferência de calor por convecção

J – Fluxo de um volume de controle

j_f – Coordenada j da face do volume de controle

k – Condutividade térmica

L – Comprimento do duto na direção axial

MM – Massa molar

m – Massa da espécie

$\dot{m}$ – Vazão mássica

N – Norte

N_c – Número de componentes da mistura

$\bar{P}$ – Pressão

P – Ponto do volume de controle

r – Direção radial

R – Raio do duto

RR – Razão de raios do duto anular

Re – Número adimensional de Reynolds

Pr – Número adimensional de Prandtl

S – Sul

S_j – Fração de volume da fase j
 T – Temperatura
 T_c – Temperatura crítica
 t – Tempo
 Ug – Coeficiente global de troca de calor
 V_z – Velocidade
 $\bar{V}$ – Velocidade média
 V_c – Volume crítico
 x – Composição molar
 Z – Fator de compressibilidades
 z – Direção axial do escoamento

Lista de símbolos gregos

α_{malha} – Fator de ajuste de malha
 δ – Espessura do depósito
 ϵ – Rugosidade do duto
 β – Coeficiente de expansão térmica
 ω – Fator acêntrico
 ϕ – Propriedade geral
 $\overline{\phi_m}$ – Propriedade média da mistura
 ρ – Densidade
 τ_w – Tensão na parede
 $\forall_T$ – Volume total da mistura
 φ – Coeficiente de fugacidade
 $\wp_m$ – Perímetro molhado
 $\wp_{aq}$ – Perímetro aquecido
 μ – Viscosidade
 χ_j – Fração molar da fase j

Subscritos

i – Componentes da mistura
 j – Fase

l – Líquido
 m – Mistura
 s – Sólido
 T – Total

1. Introdução

A garantia de escoamento na indústria de petróleo é fundamental para maximizar ganhos, minimizando perdas. A expansão da indústria do petróleo, principalmente nas áreas submarinas e de grandes profundidades, torna essa questão ainda mais crítica, pois o óleo sai quente do reservatório e é resfriado pela água fria do fundo do oceano (Figura 1.1).

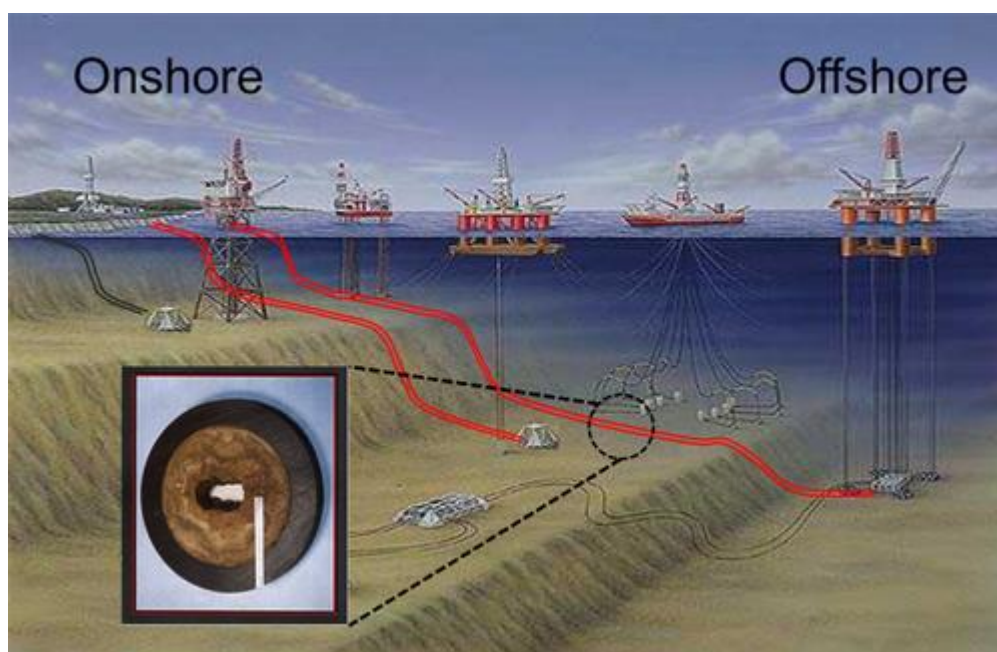


Figura 1.1 – Esquema de produção com altas profundidades nos oceanos, com baixas temperatura), levando a formação de depósito de parafina. (Zheng et al, 2017a).

Um dos grandes problemas associados a esse resfriamento é a deposição de parafina em dutos, a qual ocorre quando a temperatura do óleo cai abaixo da temperatura inicial de aparecimento de cristais (TIAC), os quais se precipitam, aumentando a viscosidade e reduzindo a área de fluxo livre no duto, como ilustrado na Figura 1.2. Como consequência, ocorre uma diminuição na produção, trazendo prejuízos para a produtora. Além disso, pode ser necessária a realização de manutenção nos equipamentos para retirada de parafina, e essa intervenção no trabalho, aumenta os custos relacionados ao transporte do óleo. Adicionalmente,

como o acúmulo de parafina pode limitar consideravelmente a área de escoamento, para manter a vazão desejada, pode-se gerar pressões elevadas e possíveis defeitos estruturais nas tubulações.



Figura 1.2 - Exemplos de deposição de parafina em dutos de petróleo (NTNU, 2011)

Para projetar uma linha de produção é necessário prever a formação de depósito, para considerar no projeto o uso de isolamento, prever pontos de lançamento e retirada de PIG's para limpar as tubulações, ou ainda avaliar a necessidade de usar inibidores (Figura 1.3). Durante a operação das linhas, o conhecimento da possível existência de depósito é crítico para o planejamento das operações de limpeza. Logo, é fundamental, desenvolver modelos que sejam capazes de prever com acurácia esse fenômeno.

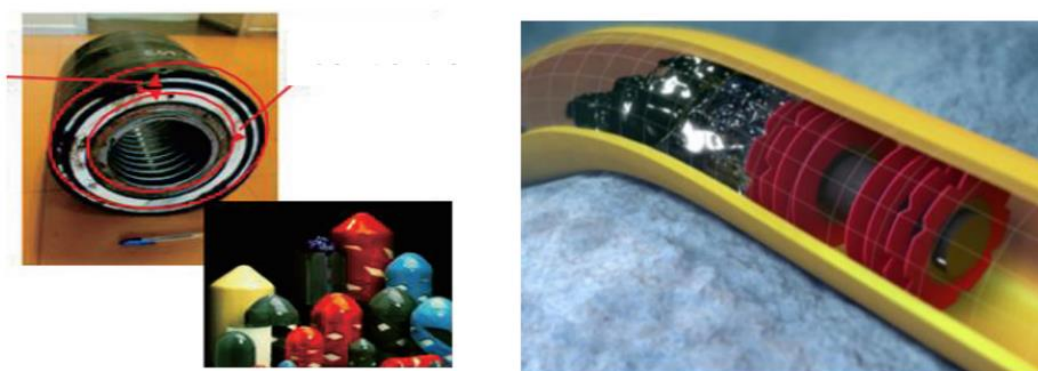


Figura 1.3 – Isolamento térmico, PIG's para remoção da parafina

A presença dos cristais precipitados no óleo altera o comportamento reológico dos óleos, aumentando a viscosidade e até introduzindo um comportamento não newtoniano (Ramirez-Jaramillo et al, 2004), podendo ser representado pelo modelo

de Bingham (Benallal et al., 2008) ou Herschel-Bulkley (Zheng et al., 2017b), com uma tensão limite de escoamento fortemente dependente da temperatura. A Figura 1.4 ilustra uma tensão limite τ_0 variando com a temperatura, sendo maior em regiões de menores temperaturas, próximas a parede. Como consequência, temos uma desaceleração do escoamento, formando o depósito (Castello et al., 2023).

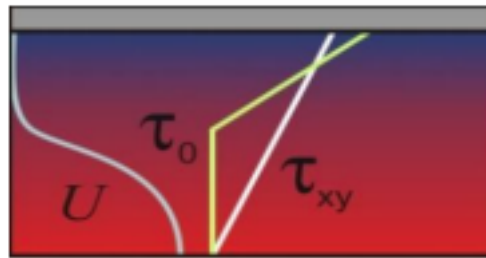


Figura 1.4: Esquemático da deposição e tensão limite de escoamento.

A pesquisa sobre a deposição de parafina é de grande importância para a indústria do petróleo, com consequências diretas na melhoria de processos e na diminuição dos gastos operacionais. A consideração do comportamento não-Newtonianos dos fluidos pode auxiliar a melhorar a previsão do fenômeno. O estudo tem como objetivo auxiliar na criação de modelos mais exatos e práticas de gestão mais eficientes, proporcionando um alicerce robusto para a criação de soluções inovadoras na redução do acúmulo de parafina em sistemas de escoamento de petróleo.

1.1. Objetivo

O objetivo do presente estudo, visa avaliar numericamente o comportamento Newtoniano e não-Newtoniano de uma mistura parafínica com o modelo de Herschel-Bulkley. Para isso, o modelo foi introduzido no modelo numérico de deposição de parafina já desenvolvido pelo Laboratório de Engenharia de Fluidos (LEF), utilizando a plataforma OpenFoam. Para a avaliação do modelo, os resultados numéricos serão comparados com medidas detalhadas e de alta precisão obtidos no LEF. Além disso, o presente estudo busca também avaliar a influência do número de Reynolds no processo de crescimento dos depósitos de parafina.

1.2.Organização do Manuscrito

O atual trabalho é dividido em 5 capítulos, incluindo esta introdução. O capítulo 2 apresenta uma revisão da literatura discutindo sobre os mecanismos dominantes na formação do depósito e alguns modelos que auxiliam na predição do depósito de parafina.

No capítulo 3 é descrita a modelagem matemática e física proposta neste trabalho para prever a formação de depósitos de parafina, juntamente com a modelagem numérica das equações apresentadas, detalhando a discretização numérica e procedimento de solução das equações governantes.

No capítulo 4, são analisados e discutidos resultados de alguns casos estudados. Por fim, no capítulo 5 apresenta a conclusão e as recomendações para trabalhos futuros.

2. Revisão Bibliográfica

Devido à alta relevância do presente tema de deposição de parafina para a garantia de escoamento na indústria do petróleo, o número de trabalhos publicados nesta área vem aumentando significativamente. Os trabalhos disponíveis empregam diferentes mecanismos para prever a deposição de parafina, assim como diferentes modelos, com variados graus de complexibilidade. Neste capítulo, os trabalhos considerados mais relevantes relacionados à deposição de parafina são apresentados, assim como modelos termodinâmicos capazes de prever a formação de partículas sólidas a partir de uma mistura líquida de hidrocarbonetos.

O fenômeno de deposição de parafina vem sendo estudado há bastante tempo pela comunidade científica que busca compreender e solucionar os problemas relacionados a esse tema. Pesquisas e estudos têm sido publicados sobre esse fenômeno há mais de um século. Os problemas que envolvem o depósito de parafina foram inicialmente identificados em campos de petróleo por Mills et al. (1923) que realizaram um estudo preliminar sobre o fenômeno de formação de depósitos de parafina, discutindo sobre suas consequências na operação de extração de óleo, causas para sua ocorrência, bem como alguns métodos de remoção da mesma.

O trabalho de Burger et al. (1981) influenciou diretamente toda a comunidade científica durante anos, ao declarar a difusão molecular como o mecanismo dominante no processo de deposição. Diversos outros autores, como Brown et al. (1995) e Singh et al. (2000), também mencionam esse mecanismo como sendo fundamental para o processo de deposição. No entanto, trabalhos realizados por Azevedo e Teixeira (2003) e Merino-Garcia et al., (2007) ampliaram essa perspectiva, destacando a importância de outros mecanismos, como a difusão Browniana e a dispersão por cisalhamento. Além disso, Ramirez-Jaramillo et al. (2004) incorporaram complexidades como o comportamento não-Newtoniano da mistura e as dinâmicas termodinâmicas, como descrito por Lira-Galeana et al. (1994). Minchola et al. (2014) e Zheng et al. (2017b) empregaram uma modelagem considerando o fluido não-Newtoniano e a dinâmica do escoamento turbulento.

Fleming (2018) analisou numericamente a deposição, considerando o escoamento bifásico, baseado no modelo de mistura, com um modelo termodinâmico robusto (Coutinho et al., 2006). Magnini e Matar (2019) também consideraram o escoamento bifásico, porém de fluidos imiscíveis, e utilizaram o modelo VOF.

A importância de se aprimorar o conhecimento sobre o fenômeno de deposição de parafina, de tal forma a permitir o desenvolvimento de modelos precisos e viáveis de serem aplicados na previsão do escoamento para o transporte do petróleo fica evidente ao se analisar o número de trabalhos no tema nos últimos 5 anos (Figura 2.1). Observa-se que foram publicados mais de 20 trabalhos por ano no tema.

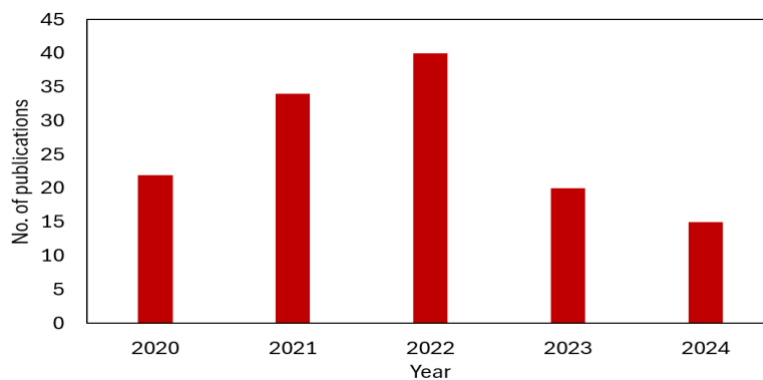


Figura 2.1: Número de trabalhos publicados sobre deposição de parafina desde 2020.

Recentemente, Zhu et al. (2024) fizeram uma revisão da literatura e mostram alguns fatores e modelos que influenciam a formação de parafina. Em sua pesquisa, mostram os diversos modelos como Burger et al. (1981) que combina difusão molecular e dispersão de cisalhamento, Hsu et al. (1994) leva em consideração o efeito do cisalhamento com um coeficiente de tendência de deposição, e o modelo Huang et al. (2008) leva em consideração o impacto do cisalhamento do fluxo de tubulação, ignorando a dispersão por cisalhamentos. O modelo de Singh et al. (2000) para camadas finas de parafina integra o conteúdo de parafina como uma variável dependente, permitindo a modelagem dinâmica da espessura e do conteúdo médio de parafina ao longo do tempo, e Huang et al. (2008) se expande ainda mais, sugerindo que a taxa de precipitação das moléculas de parafina é um fator que determina a deposição. E por fim, os modelos de transferência de calor que leva em consideração a dissipação de calor do fluido no tubo para o ambiente externo.

Cordoba e Schall et al. (2001) fizeram um modelo que envolve quatro resistências térmicas: calor convectivo do óleo cru para a parede do tubo ou depósito de parafina, calor convectivo do depósito de parafina para a parede do tubo e calor convectivo da parede externa do tubo para o ambiente. Além disso, Haj-Shafiei et al. (2014) observaram que com a diminuição da temperatura do óleo cru ao longo do duto, três regiões se formam na seção transversal do duto: óleo cru com cera líquida, depósitos de óleo cru sólido e depósitos de parafina em estado sólido-líquido. A partir de um modelo de transferência de calor não estacionário, Ehsani e Mehrotra et al. (2020) criaram a cinética da deposição de parafina que usa a temperatura da interface depósito-óleo como a temperatura de aparecimento da parafina.

Em 2020, o grupo de Mehrotra et al. (2020) se concentrou na transferência de calor como o principal fator no processo de deposição de parafina. Linhares (2020) mediu a temperatura de interface durante a deposição e comparou com a temperatura de aparecimento do cristal (TIAC). Já Veiga et al. (2020) e Lee et al. (2020) indicaram que tanto a transferência de calor como a transferência de massa, são relevantes.

As modelagens de deposição de parafina têm demonstrado que tratar misturas multicomponentes é um desafio. Agarwal et al. (2020) criticaram o modelo de Fick para modelar a difusão de massa dos hidrocarbonetos, por ser um modelo para misturas binárias, e propuseram modelos mais complexos para representar essas misturas, como o modelo de Maxwell-Stefan. Esses modelos mais complexos levam em consideração as interações termodinâmicas e moleculares complexas, o que resulta em uma representação mais precisa e confiável dos processos que envolvem a formação, crescimento e envelhecimento dos depósitos parafina. Porém, Oliveira et al. (2022) mostraram que apesar de mais preciso, o modelo de Stefan-Maxwell não apresenta diferenças significativas em relação ao modelo de Fick. Ressaltaram, no entanto, ser necessário avaliar o desempenho do modelo de Stefan-Maxwell para grandes intervalos de tempo de resfriamento.

Ibanez et al. (2022) investigaram o processo de remoção do depósito através do aquecimento da parede do duto, utilizando o modelo de mistura (Fleming, 2018).

Palermo et al. (2022) incorporaram modelos de deposição de parafina com características não-Newtonianas. Os pesquisadores mostraram experimentalmente que os depósitos de parafina primeiro aumentaram em espessura e depois se

estabilizaram. Além disso, o estudo de Palermo mostrou que a composição da parafina mudava com o tempo, com componentes com maior peso molecular prevalecendo nas fases iniciais da formação do depósito. Benallal et al. (2008) desenvolveram uma abordagem para considerar as características não-newtonianas do óleo parafínico na modelagem de deposição em fluxo monofásico, utilizando o modelo de Bingham. Zheng et al. (2017) aprimoraram o modelo de Benallal et al. (2018), aplicando a equação constitutiva de Herschel-Bulkley, e consideraram tanto casos de fluxo laminar quanto de fluxo turbulento. O modelo de Herschel-Bulkley assim como o modelo de Bingham leva em consideração a tensão limite de escoamento que as parafinas produzem quando cristalizadas, porém, o modelo de Herschel-Bulkley considera o modelo de lei de potência, quando o fluido se encontra com temperatura abaixo da TIAC, mas ainda escoando. Se a tensão de cisalhamento não for suficiente para superar a tensão limite de escoamento, o escoamento pode ser interrompido. A tensão limite de escoamento aumenta com o tempo como resultado da redução da temperatura e concentração crescente de cristais de parafina. Para fluxos laminares, Benallal et al. (2008) usaram a equação constitutiva de Bingham, enquanto Zheng et al. (2017b) usaram a equação de Herschel-Bulkley para fluxos laminares e turbulentos.

A análise da literatura realizada mostrou a importância a compreensão e modelagem da deposição de parafina, com implicações práticas importantes para a indústria de petróleo e gás. As limitações dos modelos existentes e a importância de abordagens que levam em consideração as não-idealidades das misturas são sugeridas por vários estudos recentes que foram destacadas na revisão, enfatizando a necessidade crescente de modelos mais sofisticados que possam capturar as múltiplas facetas do processo de deposição de parafina. Foi mostrado que a identificação da melhor modelagem para o problema ainda não foi encontrada, o que motiva o presente estudo, com o estudo do fenômeno, considerado o fluido como não-Newtoniano.

3. Modelagem de Deposição de Parafina

Considerando que a mistura parafínica pode comportar-se como um fluido não-Newtoniano quando a temperatura se encontra abaixo da TIAC (Marchesini et al., 2012; Dimitriou e Mckinley, 2014), a modelagem de deposição de parafina do presente trabalho de conclusão de curso levou em consideração o comportamento não-Newtoniano da mistura. Os óleos parafínicos apresentam características análogas aos fluidos do tipo pseudo-plástico com tensão limite de escoamento associada. Esse tipo de fluido pode ser representado de forma satisfatória pelo modelo não-Newtoniano de Herschel-Bulkley.

Neste capítulo é apresentada a modelagem matemática para determinação dos campos das grandezas de interesse que caracterizam o processo de deposição de parafina, sendo estas grandezas, os campos de temperatura, velocidade, e frações mássicas das espécies que compõem a mistura.

Finalmente, no final deste capítulo será introduzida a metodologia numérica utilizada.

3.1. Modelagem Matemática

O modelo de deposição de parafina utilizado neste trabalho, modela todos os fenômenos de transporte associados ao processo de deposição de parafina utilizando o modelo desenvolvido pelo Fleming (2018), baseado no modelo de mistura líquido-sólido. Neste trabalho, foi introduzido o comportamento não-Newtoniano da mistura, utilizando o modelo de Herschel-Bulkey.

Considerando que o fluido que escoar na tubulação é formado por uma mistura da fase líquida (l) e sólida (s), as equações de conservação da mistura, são obtidas com uma combinação das equações de conservação de cada fase, baseadas em suas respectivas frações de volume de fase, S_ℓ , $\ell = s \text{ e } l$, onde s é sólido e l é líquido. O modelo de mistura utilizado envolve a solução das equações de conservação de massa, de quantidade de movimento linear, de energia e conservação de massa das

espécies químicas da mistura. Todas as equações de conservação para a mistura são obtidas combinando as equações de conservação das fases, formadas por diversas espécies i , e serão apresentadas na sub-seção a seguir.

As propriedades da mistura ϕ_m são obtidas, ponderando as propriedades em função das grandezas das fases (ϕ_l e ϕ_s) com as frações volumétricas de cada fase (S_l e S_s),

$$\phi_m = S_l \phi_l + S_s \phi_s \quad (3.1)$$

onde ϕ representa massa específica ρ e condutividade térmica k . A fração volumétrica das fases é

$$S_\ell = \frac{\forall_\ell}{\forall_t} \quad ; \quad \ell = l \text{ e } s \quad \text{com} \quad S_l + S_s = 1 \quad (3.2)$$

sendo $\forall_t$ o volume total e $\forall_\ell$ é o volume de cada fase ℓ .

O vetor velocidade $\mathbf{u}_m$, entalpia h_m e as massa específicas das espécies químicas da mistura $\rho_{m,i}$ são obtidas ponderando com a massa das fases

$$\mathbf{u}_m = \frac{S_l \rho_l \mathbf{u}_l + S_s \rho_s \mathbf{u}_s}{\rho_m} \quad (3.3)$$

$$h_m = \frac{S_l \rho_l h_l + S_s \rho_s h_s}{\rho_m} \quad (3.4)$$

$$\rho_{m,i} = c_{i,l} S_l \rho_l + c_{i,s} S_s \rho_s = c_i \rho_m \quad (3.5)$$

sendo c_i a fração em massa da espécie i na mistura. Note que a soma das frações em massa de todas as espécies N em cada fase ℓ deve ser sempre igual a 1.

$$\sum_{i=1}^N c_{i\ell} = 1 \quad (3.6)$$

onde

$$c_{i\ell} = MM_i x_{i,\ell} \quad ; \quad \chi_\ell = \sum_i x_{i,\ell} \quad ; \quad \ell = s \text{ e } l \quad (3.7)$$

sendo MM_i a massa molecular da espécie i . A fração molar de cada espécie i em cada fase ℓ ($x_{i,\ell}$) é obtida através do modelo termodinâmico.

A fração volumétrica de sólido é obtida a partir de

$$S_s = \frac{V_s}{V} = \chi_s \frac{MM_s \rho_m}{MM_T \rho_s} \quad (3.8)$$

A massa molecular da fase ℓ e a massa molecular total da mistura MM_T são obtidas com

$$MM_\ell = \sum_{i=1}^N x_{i,\ell} MM_i ; MM_T = \sum_{i=1}^N x_i MM_i \quad (3.9)$$

com

$$x_i = x_{i,s} \chi_s + x_{i,l} (1 - \chi_s) \quad (3.10)$$

A seguir é apresentada uma rápida descrição do modelo termodinâmico e são apresentadas as equações de conservação de massa, quantidade de movimento, energia e de conservação de massa das espécies químicas da mistura.

3.2. Modelagem Termodinâmica

As frações volumétricas das fases S_ℓ dependem da fração molar de cada espécie i na fase ℓ ($x_{i,\ell}$). Visando identificar a quantidade de cada fase sólida e líquida durante o processo de deposição de parafina, o modelo de deposição conta com uma robusta abordagem termodinâmica (Coutinho et al 2006) que modela as relações não ideais das fases líquida e sólida. As concentrações das espécies que precipitam (fração molar de cada espécie i em cada fase ℓ , $x_{i,\ell}$) são obtidas através de um FLASH, ao igualar as fugacidades das fases líquida e sólida de todas as espécies. É necessário utilizar o método de Newton-Raphson para resolver o sistema de equações, correspondente ao número todas de espécies.

As densidades das fases líquidas e sólidas são determinadas a partir da metodologia proposta por Queimada et al. (2005). Já a condutividade térmica da fase líquida k_l , é determinada pela abordagem de Paradela et al., (2005). A condutividade térmica da fase sólida k_l é estimada por Veiga et al. (2017).

3.3. Equações de Conservação da Mistura

A equação de conservação de massa é

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_m) + \nabla \cdot (\rho_m \mathbf{u}_m) = 0 \quad (3.11)$$

A equação de quantidade de movimento linear da mistura é

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_m \mathbf{u}_m) + \nabla \cdot (\rho_m \mathbf{u}_m \mathbf{u}_m) = -\nabla p + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_m \quad (3.12)$$

sendo p a pressão e $\boldsymbol{\tau}_m$ é o tensor viscoso. A equação constitutiva utilizada para o tensor viscoso é baseada no modelo de Henschel Bulkey e será detalhada na próxima sub-seção.

A equação da conservação da energia é dada da seguinte forma (Fleming, 2018)

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_m h_m) + \nabla \cdot (\rho_m h_m \mathbf{u}_m) = \nabla \cdot [k_m \nabla T - \sum_{i=1}^N \mathbf{j}_i h_{i,l}] \quad (3.13)$$

Para fluidos com múltiplos componentes, o fluxo difusivo de calor inclui, além da contribuição clássica associada ao gradiente de temperatura regido pela lei de Fourier, uma segunda componente que se refere à convecção inter-difusiva. Essa segunda parcela depende da entalpia de cada espécie i na fase líquida, $h_{i,l}$, que é transportada pelo fluxo de massa difusivo da espécie $\mathbf{j}_i$:

A equação de conservação da espécie i na mistura é

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_m c_i) + \nabla \cdot (\rho_m c_i \mathbf{u}_m) = -\nabla \cdot \mathbf{j}_i \quad (3.14)$$

sendo $\mathbf{j}_i$, o fluxo difusivo de cada espécie i , o qual é obtido utilizando o modelo de Fick,

$$\mathbf{j}_i = -\mathfrak{D}_i \nabla (c_{i,l} S_l \rho_l) \quad (3.15)$$

onde $\mathfrak{D}_i$ é o coeficiente de Fick para difusão binária.

Na proposta de Fleming (2018), a difusão do sólido é desconsiderada, e os efeitos multicomponentes na difusão das diferentes espécies também são ignorados. A difusão de cada espécie é calculada assumindo uma mistura binária com o solvente ($C_{12}H_{26}$). Assim, o coeficiente de difusão $\mathfrak{D}_i$ é simplificado para o coeficiente de difusão binária de Fick entre o solvente e a espécie i , e é calculado através da Correlação de Hayduk e Minhas (1992)

$$\mathfrak{D}_i = \mathfrak{D}_{i12} = \mathfrak{D}_{i12}^o = 13,3 \times 10^{-4} T^{1,47} \mu_{C12}^{\left(\frac{10,2}{\hat{V}_I} - 0,791\right)} \hat{V}_I^{-0,71} \quad (3.16)$$

$\mathfrak{D}_i$ é obtido em m^2/s , sendo T a temperatura em K , $\mu_{C_{12}}$ é a viscosidade do solvente $C_{12}H_{26}$ em $mPa \cdot s$ e $\hat{V}_I$ é o volume molar do soluto em cm^3/mol .

Para garantir que a soma total dos fluxos difusivos seja zero, o fluxo difusivo do solvente é determinado a partir da soma dos fluxos difusivos de todas as outras espécies.

$$j_{C_{12}} = -(\sum_{i=1}^N j_i) ; \text{sendo } i \neq C_{12} \quad (3.17)$$

3.4. Modelo de Herschel-Bulkley

O comportamento não Newtoniano do óleo é modelado como um fluido Herschel-Bulkley (Papanastasiou et al., 1987):

$$\tau_m = \tau_y + K \dot{\gamma}^n \quad \text{se} \quad |\tau| > \tau_y \quad (3.18)$$

$$\dot{\gamma} = 0 \quad (\mu_m = \mu_o) \quad \text{se} \quad |\tau| \leq \tau_y \quad (3.19)$$

onde τ_y se refere a tensão limite de escoamento; K e n são a consistência do fluido e o índice de comportamento de fluxo, respectivamente. $\mu_o \rightarrow \infty$ é uma viscosidade limite. O módulo da tensão de cisalhamento $|\tau|$ e o tensor de deformação ($\dot{\gamma} = |\dot{\gamma}|$, também chamada de taxa de deformação) são

$$|\tau| = \mu_m \dot{\gamma} \quad ; \quad \dot{\gamma} = |\dot{\gamma}| = \sqrt{2 S_{mk} S_{km}} \quad ; \quad S_{mk} = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial u_m}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_m} \right] \quad (3.20)$$

Resultando na seguinte expressão para a viscosidade do líquido, a qual é considerada igual a viscosidade da mistura

$$\mu_m = \frac{\tau_y + K |\dot{\gamma}|^n}{|\dot{\gamma}|} \quad ; \quad \text{se} \quad |\tau| > \tau_y \quad (3.21)$$

O modelo de Bingham é um caso particular do modelo de Herschel-Bulkley, com $n=1$.

3.5. Modelagem Numérica

Para resolver as equações que governam o problema, foi utilizado o software de código aberto OpenFOAM conhecido por sua flexibilidade e facilidade na

criação de novos códigos dentro do campo de dinâmica dos fluidos computacional (CFD). O OpenFOAM oferece uma variedade de bibliotecas em C++ que realizam operações matemáticas necessárias para a simulação. As equações de conservação são discretizadas no OpenFOAM usando o método dos Volumes Finitos (Versteeg & Malalasekera, 2007). Neste método, o domínio é dividido em volumes de controle, cada um contendo um nó onde as variáveis são calculadas. As equações discretizadas são obtidas pela integração, tanto no tempo quanto no espaço, das equações de conservação em cada volume de controle dentro do domínio computacional.

Para reduzir o custo computacional das simulações, foi empregada a técnica de processamento paralelo. Com essa abordagem, o domínio computacional foi dividido igualmente entre os processadores disponíveis no computador, permitindo a resolução simultânea em diferentes regiões do domínio. Essa estratégia de paralelização é especialmente eficaz para lidar com o complexo modelo termodinâmico de múltiplas soluções sólidas.

Foi adotado um esquema implícito temporal de segunda ordem para trás. Para resolver as equações de conservação, o método de segunda ordem Upwind foi selecionado para tratar os termos convectivos e o esquema de diferenças centrais para os termos difusivos. O acoplamento pressão-velocidade foi resolvido com o algoritmo PISO, e a solução do sistema algébrico foi feita usando o método PbiCG (gradiente biconjugado pré-condicionado) com o pré-condicionador DILU (decomposição LU incompleta diagonal) para fração mássica, temperatura e velocidade, e o método PCG (gradiente conjugado pré-condicionado) com o pré-condicionador DIC (incompleto de Cholesky diagonal) para pressão.

Como critério de convergência, foi imposto que todos os resíduos das equações de conservação fossem menores que 1×10^{-10} . Além disso, foram estabelecidas duas convergências gerais:

i) a convergência do balanço de massa global foi garantida em cada passo de tempo, ou seja, as frações mássicas das espécies obtidas a partir da solução das suas equações de conservação de massa foram diretamente comparadas com as frações mássicas calculadas a partir da saída do modelo termodinâmico, obedecendo a um critério de tolerância de 1×10^{-7} ;

ii) foi garantido que a variação de temperatura entre as iterações de cada passo de tempo obedecesse a um critério de tolerância de 1×10^{-6} .

A Figura 3.1 ilustra o fluxograma de solução. É realizado um “loop” para determinar as frações em massa das espécies, junto com as equações do escoamento. Paralelamente é realizado um “loop” para determinar as frações molares, devido a precipitação das espécies, utilizando o modelo termodinâmico. Os dois “loops” devem convergir simultaneamente, para ser possível avançar no tempo.

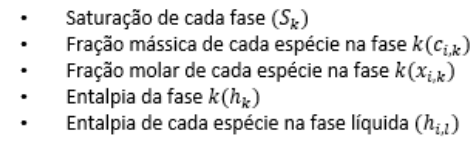


Figura 3.1: Fluxograma de solução.

4. Resultados

Neste capítulo serão discutidos os resultados obtidos nas simulações numéricas do processo de deposição de parafina através da modelagem não-Newtoniana da mistura parafínica. Inicialmente, apresenta-se a configuração de interesse, que é exatamente igual a utilizada para realizar os experimentos no Laboratório de Engenharia de Fluidos (LEF) do Departamento de Engenharia Mecânica da PUC-Rio, i.e., mesmo domínio computacional, mesmo fluido, condição inicial e condições de contorno. Em uma etapa posterior do capítulo, serão realizadas análises qualitativas e quantitativas das grandezas físicas que caracterizam o processo de deposição.

4.1. Configuração de Interesse

A seção de teste para os experimentos de deposição de parafina caracteriza-se por ser uma região anular formada por um duto de cobre concentricamente inserido em um duto de acrílico. O óleo escoar no espaço anular, enquanto que água fria escoar no interior do duto interno. O duto anular é inserido num reservatório com temperatura constante e igual a temperatura da entrada. A Figura 4.1 ilustra esquematicamente a região anular da seção de teste. A geometria (Figura 4.2) apresenta o dimensionamento descrito a seguir, comprimento axial L , raio externo r_{ex} e raio interno r_{in} , iguais a 1,05 m, 17 mm e 9,5 mm, respectivamente. Existe um pequeno trecho na entrada, onde a tubulação não encontra-se aquecida, e considera-se a parede isolada.

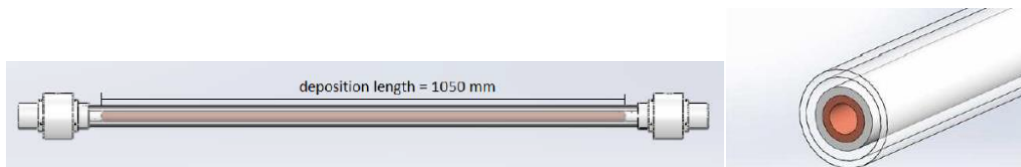


Figura 4.1: Representação esquemática do duto anular da seção de teste, fonte: Veiga (2017).

A composição do fluido (fração mássica de cada espécie c_i) que entra no espaço anular é ilustrada na Figura 4.3 e detalhado na Tabela 4.1. Nota-se que a

mistura consta de um solvente ($C_{12}H_{26}$) e 18 hidrocarbonetos parafínicos ($C_{22}H_{46}$ ao $C_{39}H_{80}$). A temperatura de aparecimento de cristais TIAC do fluido utilizado é $34,6^{\circ}C$.

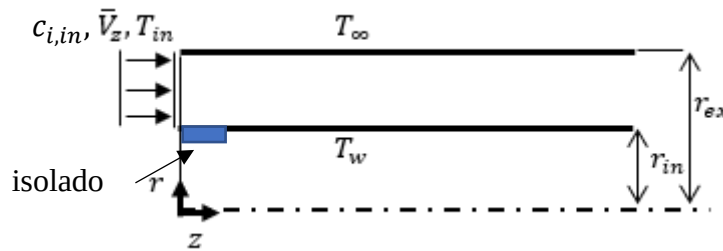


Figura 4.2: Configuração esquemática da seção de teste, indicando as condições de contorno

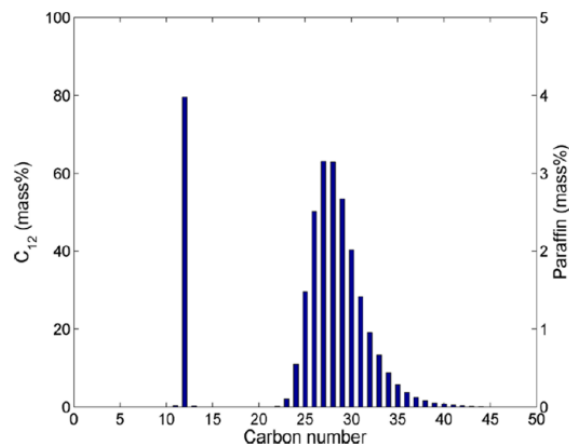


Figura 4.3: Distribuição de número de carbonos do óleo, fonte: Veiga (2017).

Tabela 4.1 – Composição da mistura parafínica. Veiga (2017)

Componente	Fração mássica	Componente	Fração mássica	Componente	Fração mássica
$C_{12}H_{26}$	0,7970789				
$C_{22}H_{46}$	0,0001064	$C_{28}H_{58}$	0,0327313	$C_{34}H_{70}$	0,0044921
$C_{23}H_{48}$	0,0007722	$C_{29}H_{60}$	0,0292338	$C_{35}H_{72}$	0,0028866
$C_{24}H_{50}$	0,0043698	$C_{30}H_{62}$	0,0230064	$C_{36}H_{74}$	0,0018916
$C_{25}H_{52}$	0,0127935	$C_{31}H_{64}$	0,0162991	$C_{37}H_{76}$	0,0012717
$C_{26}H_{54}$	0,0229940	$C_{32}H_{66}$	0,0108178	$C_{38}H_{78}$	0,0008761
$C_{27}H_{56}$	0,0307791	$C_{33}H_{68}$	0,0070106	$C_{39}H_{80}$	0,0005890

A mistura parafínica entra na região anular com propriedades uniformes de velocidade $\bar{V}_z$, temperatura T_{in} e composição c_i . O escoamento é governado pelo número de Reynolds Re da entrada e pelas diferenças entre as temperaturas da entrada T_{in} , parede fria T_c e TIAC. O número de Reynolds na entrada é definido como

$$\text{Re} = \frac{\rho_{in} V_{zin} D_h}{\mu_{in}} \quad (4.1)$$

onde o diâmetro hidráulico da entrada é

$$D_h = \frac{4 A_t}{P_m} = 2 (r_{ex} - r_{in}) \quad ; \quad A_t = \pi (r_{ex}^2 - r_{in}^2) \quad ; \quad P_m = 2 \pi (r_{ex} + r_{in}) \quad (4.2)$$

sendo a velocidade média na entrada é obtida a partir da vazão $\dot{m}_{in}$ com

$$V_{zin} = \frac{\dot{m}_{in}}{\rho_{in} A_t} \quad (4.3)$$

Neste trabalho duas velocidades de entrada $\bar{V}_{zin}$ foram avaliadas, a $\bar{V}_{zin}$ é resultante dos números de Reynolds de 736 e 1025. Já a T_{in} imposta em cada uma das duas simulações, foi igual a 38°C, essa temperatura garante que a mistura parafínica ingresse na seção anular sempre na fase líquida, já que a $T_{in} = 38 \text{ °C}$ é 3,4 °C acima da TIAC da mistura parafínica utilizada. A parede interna do duto de acrílico é mantida a uma temperatura igual a $T_{\infty} = 38 \text{ °C}$, desta forma é garantido que o depósito somente seja formado na periferia do duto de cobre. Na parede do duto de cobre é imposto uma rampa térmica (ver Figura 4.4) caracterizada por uma mudança abrupta de temperatura de 38 °C a 13,6 °C em poucos segundos. Essa rampa foi medida experimentalmente, sendo obtida com a introdução de escoamento de água fria no interior do duto de cobre.

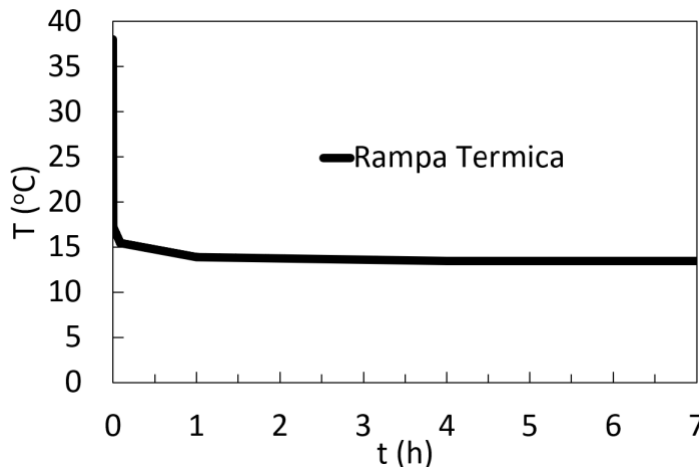


Figura 4.4: Variação da temperatura fria da parede de cobre, T_c .

As propriedades termofísicas iniciais foram determinadas a partir da temperatura na entrada (38 °C) e pressão atmosférica, de acordo com Veiga et al., (2017), sendo elas $\rho_{in} = 750,8 \text{ kg/m}^3$ e $\mu_m = 0,00163 \text{ Pa s}$. O calor específico

a pressão constante da mistura na entrada do duto anular foi definido como $c_{pin} = 2101,8 J/K$, sendo a condutividade térmica da mistura e da parafina sólida iguais a $k_{in} = 0,13 W/(mK)$ e $k_s = 0,6 W/(m K)$, respectivamente.

Os parâmetros reológicos (τ_y, K, n) do modelo não-Newtoniano foram determinados no Laboratório de Reologia da PUC-Rio. A Tabela 4.2 ilustra a variação dos parâmetros reológicos em função da temperatura.

Tabela 4.2 – Variação dos parâmetros reológica em função da Temperatura.

T (°C)	τ_y	n	K
33	0.1	0.90	0.0200
30	0.18	0.90	0.0306
25	0.5	0.90	0.0684
20	0.75	0.90	0.0701
12	1.125	0.90	0.0346

Como condição inicial, de forma análoga ao experimento, utilizou-se temperatura da parede de cobre igual a temperatura da entrada, garantindo a ausência de cristais precipitados.

Para garantir que os resultados fossem independentes da resolução espacial e temporal, utilizou-se os parâmetros numéricos obtidos por Oliveira (2022), que realizou rigoroso teste de malha e de passo de tempo. A malha selecionada possui 62 volumes de controle na direção radial e 80 volumes de controle na direção axial. O passo de tempo escolhido foi de 1 segundo.

4.2. Análises Qualitativas dos Campos

Como mencionado anteriormente, inicialmente, a combinação de solvente e parafinas está a uma temperatura elevada, fluindo de forma contínua. Levando em conta a pequena razão de aspecto do duto, aplicou-se um fator de escala de 100 na direção axial para facilitar a visualização dos campos das grandezas de interesse. A seguir são apresentados os iso-contornos da temperatura, componente da velocidade axial, fração volumétrica de sólido e viscosidade em três momentos distintos após o início do resfriamento: 1 minuto, 5 minutos e 10 minutos.

Observando a Figura 4.5 que representa o campo de temperatura, é possível identificar uma pequena área inicial não aquecida da tubulação (região isolada na entrada) onde o fluido está a uma temperatura elevada. Desde o início do

resfriamento, a temperatura do fluido se reduz significativamente, difundindo-se pelo domínio interno. No entanto, ela se mantém mais alta perto da superfície externa do duto, pois o acrílico encontra-se a uma temperatura constante de 38 °C, igual ao banho onde está imerso. Ao longo do tempo, fica claro o impacto da difusão térmica dentro do domínio, levando à ampliação da área resfriada.

Já na Figura 4.6 conseguimos ver uma velocidade inicial baixa, mas com o passar do tempo e o aumento da espessura do depósito, temos uma redução do área livre para a mistura escoar, consequentemente, há um aumento na velocidade axial do fluido, vemos também que essa velocidade é praticamente nula na região abrangida pelo depósito. Pode-se observar nos campos referentes aos instantes de tempo de 5 min e 10 min, uma região esverdeada no campo, onde a velocidade é mais baixa, devido ao atrito viscoso, que desacelera o fluido devido à proximidade com a superfície externa do duto e com o depósito de parafina.

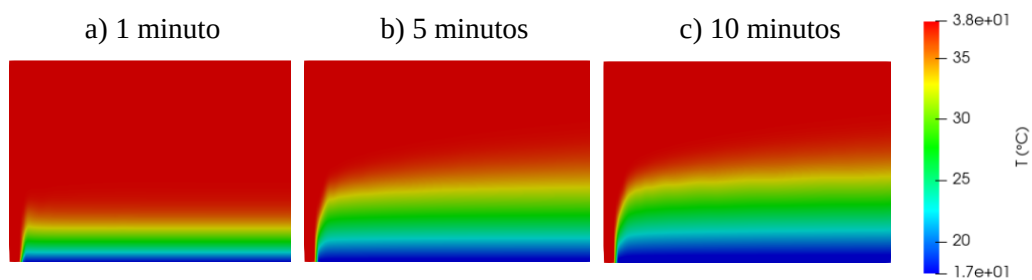


Figura 4.5: Campos de temperatura Re 736.

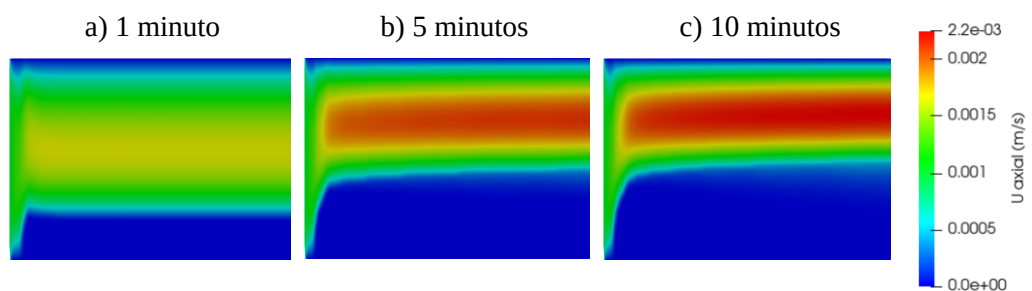


Figura 4.6: Campos de velocidade Re 736.

Ao analisarmos a Figura 4.7, que representa o campo de fração volumétrica do sólido, percebemos que ao longo do tempo, a concentração de sólido aumenta na região próxima a parede, onde ocorre o resfriamento, e se estende até o interior do duto. Ao fazermos uma análise comparando as imagens das Figura 4.5 e Figura 4.7, vemos que há um gradiente acentuado da fração de sólido e da temperatura na área onde o resfriamento inicia, seguido de uma fração de sólido

que se mantém praticamente constante ao longo da seção de teste. Ademais, observa-se uma conexão direta entre o campo da temperatura e a fração de sólido à medida que o tempo de resfriamento avança. No instante de 1 minuto, não vemos muita formação de sólido na tubulação. Já nos instantes de 5 e 10 minutos, cerca de um terço do duto já está tomada pelo depósito. Entretanto não vemos muitas mudanças entre os instantes de 5 e 10 minutos, isso se deve a que para altas taxas de resfriamento, o crescimento do depósito de parafina encontra-se principalmente governando pelos gradientes acentuados da transferência de calor, e após 5 minutos tem-se um declínio na taxa de transferência de calor.

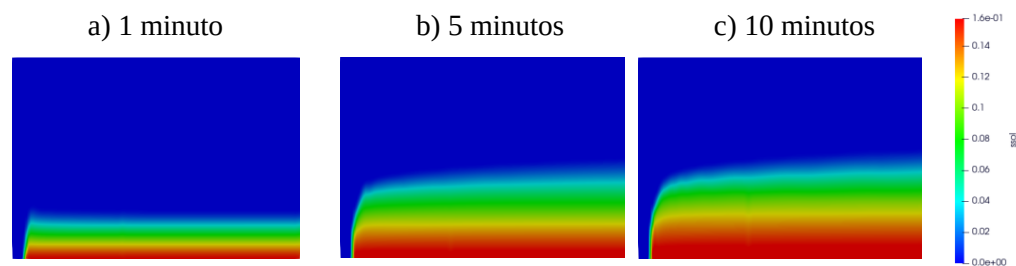


Figura 4.7: Campos de fração volumétrica de sólido Re 736.

A Figura 4.8 apresenta o campo de viscosidade aparente da mistura para Re 736. Observa-se uma viscosidade alta na região resfriada, visto que, com a diminuição da temperatura ocorreu a precipitação dos cristais de parafina e subsequente aumento drástico na viscosidade e formação do depósito de parafina. E vemos que, com o passar do tempo, nos instantes de 5 e 10 minutos de resfriamento, onde temos uma espessura de depósito maior, o iso-contorno da viscosidade também acompanha esse crescimento. Nota-se uma região de altíssima viscosidade, correspondendo a taxa de deformação nula, na cor vermelha. Próximo à interface do depósito, observa-se uma região de cor verde, correspondendo a faixa em que o fluido escoar, mas com dependência na taxa de deformação, característica de fluido Não Newtoniano. Fora do depósito, a mistura se comporta como fluido Newtoniano (cor azul). No tempo $t=10$ min, observa-se um comportamento interessante, a região com taxa de deformação nula (cor vermelha) diminui de espessura ao longo do canal, e a uma parte significativa do depósito (região com fração de sólida alta, Figura 4.7) apresenta comportamento gelatinoso, escoando com baixíssima velocidade (Figura 4.6) com comportamento não Newtoniano, i.e.,

a tensão cisalhante é superior a tensão limite de escoamento, mas a viscosidade é dependente da taxa e deformação (Eq. 3.8).

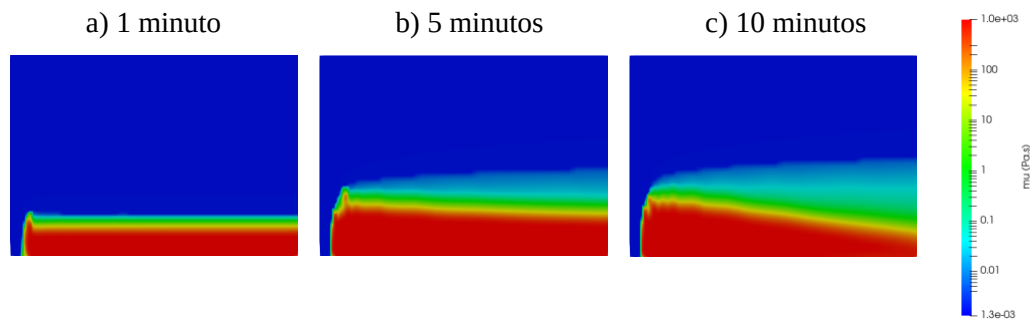


Figura 4.8: Campos da viscosidade Re 736.

Os resultados obtidos para o caso do Reynolds 1025, apresentam grandes semelhanças qualitativas nos resultados, os quais discutiremos a seguir.

Ao analisarmos a Figura 4.9, no instante de 1 minuto, o campo de temperatura apresenta uma distribuição mais uniforme, com temperaturas altas predominando no interior do duto. Observa-se uma leve camada de temperaturas mais baixas perto da parte interna do duto, sinalizando o começo do resfriamento. Nos instantes 5 e 10 minutos, as áreas de temperatura mais baixa se estendem para as proximidades do centro do duto, criando gradientes térmicos mais relevantes, se intensificando ainda mais, com a área de temperatura mais baixa ocupando uma parte maior do volume do domínio. Mostrando o impacto da difusão térmica no interior do domínio.

Ao analisarmos o campo de velocidade para $Re=1025$, na Figura 4.10, observa-se distribuição muito semelhante a obtida para $Re=736$, porém, devido a vazão mais elevada, velocidades mais altas podem ser observadas pelo gradiente de cores mais acentuado. Nota-se ainda variações mais acentuadas das velocidades do que para o Reynolds mais baixo.

Paralelamente ao caso com $Re=736$, ao analisarmos a Figura 4.11 vemos que na mesma direção que o gradiente de temperatura se acentua, temos o crescimento da fração volumétrica de sólido, quanto menor a temperatura, mais temos a formação de depósito e maior a concentração do sólido. Sendo que no instante de 1 minutos, não há uma formação significativa, mas ao observarmos os instantes 5 e 10 minutos, temos essa percepção do aumento da fração de sólido na região anular. Nota-se uma pequena diminuição na espessura do depósito, com o aumento do número de Reynolds.

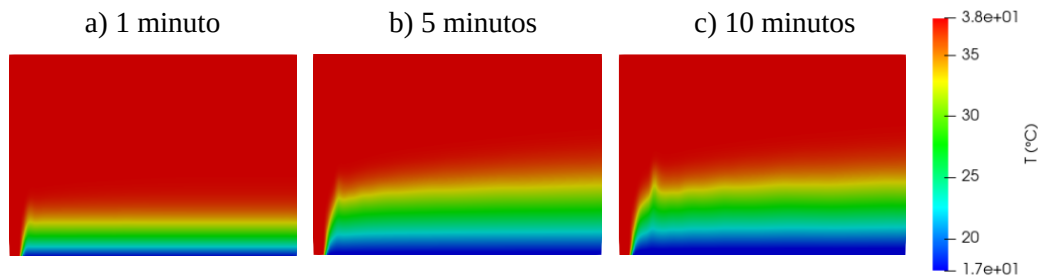


Figura 4.9: Campos de temperatura Re 1025.

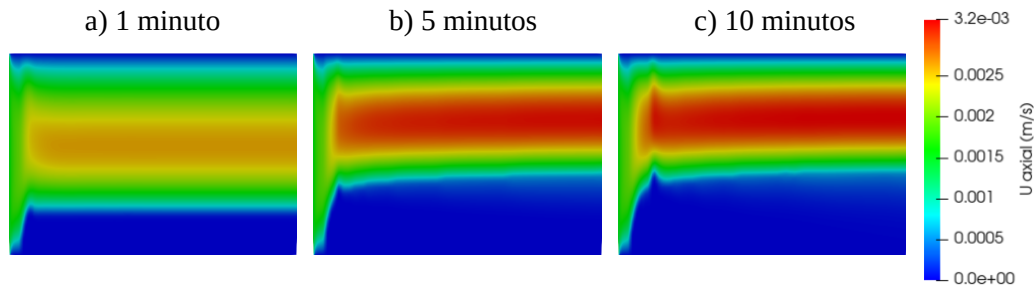


Figura 4.10: Campos de velocidade Re 1025.

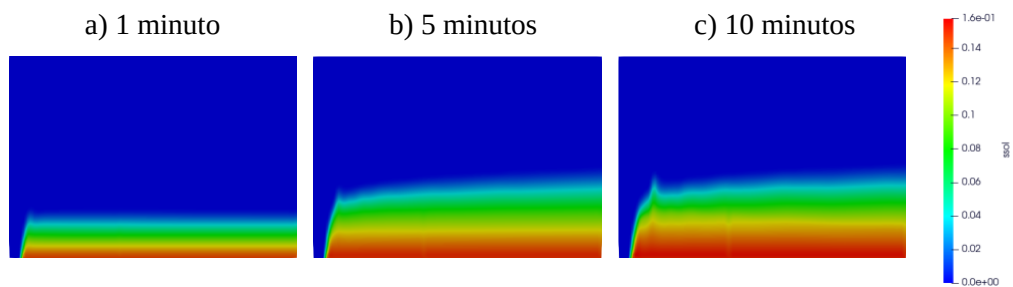


Figura 4.11: Campos de fração volumétrica de sólido Re 1025.

Ao analisarmos o campo da viscosidade aparente para $Re = 1025$ na Figura 4.12, observa-se o comportamento não Newtoniano se tornando mais evidente, desde 5 minutos após o resfriamento, com redução da espessura da região com altíssima viscosidade (com taxa de deformação nula) ao longo da direção axial, como descrito anteriormente. Análogo do que acontece no caso de $Re = 736$, temos que com o passar do tempo, a viscosidade tem uma redução ao longo da direção axial próximo da parede fria do duto de cobre. Embora isso aconteça, nota-se que a região com viscosidade apresentando comportamento não-Newtoniano continua a aumentar na medida que o tempo passa.

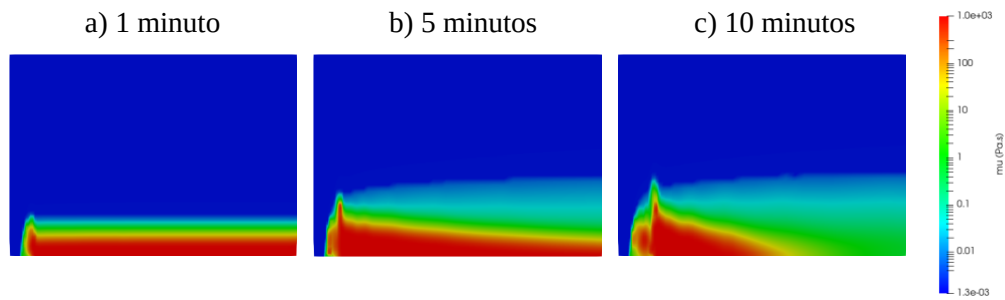


Figura 4.12: Campos da viscosidade Re 1025.

4.3.Perfis do Depósito

A seguir foram traçados na Figura 4.13 e Figura 4.14, os perfis axiais da espessura do depósito para três instantes de tempo, para o caso do Reynolds 736 e 1025, respectivamente. Os resultados das previsões numéricas foram comparados com os dados medidos experimentalmente. Apresentam-se os resultados da modelagem de fluido Newtoniano e de Não Newtoniano. Vale ressaltar, que a definição da região chamada de depósito não impacta na solução obtida. É um pós-processamento, importante para a indústria planejar operações de remoção dos depósitos.

Os critérios para identificar a interface do depósito foram:

- i) fração volumétrica de sólido igual a 2 % para modelagem Newtoniana;
- ii) fração volumétrica de sólido igual a 2 % para modelagem não-Newtoniana,
- iii) $|\tau| - \tau_y \cong 0$ na abordagem não-Newtoniana.
- iv) curva $\tau_y \cong 0$ na abordagem não-Newtoniana.

Ao analisarmos a Figura 4.13, para os perfis axiais dos diferentes critérios de deposição do caso 736, vemos que no início do duto todos os critérios apresentam um comportamento parecido. No instante de 1 minuto, já se observa uma pequena formação de depósito de parafina, onde os critérios de deposição não-Newtoniano 2% de fração volumétrica de sólido (S_s) e aquele baseado na tensão limite de escoamento (τ_y) se assemelham, contudo, é o critério de 2 % S_s Newtoniano que está mais próximo das medidas experimentais do depósito de parafina. Para o instante de 5 minutos, temos um aumento da espessura, uma leve aproximação do caso Newtoniano (2 % S_s) com os dados experimentais, e percebemos que, ao contrário do instante de 1 minuto, o modelo não-Newtoniano 2% e tensão limite de escoamento se afastam, onde o primeiro tende a manter uma espessura crescente na

direção axial e o último passa a ter uma leve inclinação negativa. No instante de 10 minutos, observamos uma acentuação do que ocorre no instante anterior, apresentando uma inclinação maior para a curva contínua verde que vai aumentando sua inclinação negativa. A definição da espessura do depósito como a região sem tensão limite de escoamento é muito semelhante à espessura baseada nos 2% de fração volumétrica de sólida. O comportamento decrescente da espessura obtido com o critério $|\tau| - \tau_y \approx 0$ concorda com a visualização do campo de viscosidade já discutido.

Observando a Figura 4.14, para $Re = 1025$ vemos um comportamento bem semelhante dos todos os critérios com relação ao $Re = 736$, com pequena melhoria com relação à proximidade dos dados experimentais para o caso Newtoniano (2 % S_s), e dados experimentais, além disso, obtivemos um maior desnível entre as curvas não-Newtoniano 2% S_s e o critério $|\tau| - \tau_y \cong 0$. Novamente, o critério empírico de 2 % S_s resulta numa espessura de depósito análoga a de $\tau_y \cong 0$, porém, subestimada em relação à modelagem Newtoniana e inferior aos dados experimentais.

Os resultados dos critérios de deposição utilizados no modelo de deposição não-Newtoniano até aqui analisados, apresentaram um comportamento que merece uma análise aprofundada. Foi observado que independentemente do número de Reynolds, quando utilizado na modelagem não-Newtoniana o critério de deposição baseado em $S_s = 2\%$, a evolução espacial e temporal da interface do depósito é similar a interface obtida com o mesmo critério na modelagem Newtoniana, a despeito de pequenas diferenças. Já o critério baseado em $|\tau| - \tau_y \cong 0$, apresenta resultados coerentes nos primeiros minutos do processo de deposição, contudo, à medida que o tempo avança, a interface do depósito resultante deste critério, apresenta um comportamento que não é coincidente com o observado nas medições experimentais da espessura do depósito.

É interessante notar que quando analisado o campo de viscosidade no interior da região do depósito identificado com o critério não-Newtoniano 2 % S_s , a viscosidade apresenta um comportamento não-Newtoniano. O anterior nos direciona a refletir sobre sensibilidade que a expressão $|\tau| - \tau_y \cong 0$ possui para identificar o depósito. Os resultados mostram que mesmo quando a mistura parafínica é tratada como não-newtoniana, o critério baseado na fração volumétrica

de sólido apresenta uma sensibilidade maior na hora de identificar a interface líquido-sólido.

O critério para definição do depósito de $\tau_y \cong 0$, estabelece como depósito a posição onde existe a transição do caso Newtoniano para o não-Newtoniano, sendo dentro da espessura do depósito, um fluido com um comportamento não-Newtoniano e fora, Newtoniano. Ainda, observamos que o critério de 2% utilizado e muito próximo dessa curva $\tau_y \cong 0$, para todos os instantes e todos o Reynolds, o que nos diz que esse modelo de fração volumétrica de sólido 2% adotado, é uma boa aproximação para analisar um cenário não-Newtoniano.

A seguir são plotados os perfis axiais da espessura do depósito para três instantes de tempo, para o caso do Reynolds 736 e 1025. Foram utilizados dados experimentais e o critério numérico de fração volumétrica de sólido igual a 2 % para modelagem não-Newtoniana.

Ao analisarmos a Figura 4.15, vemos os dados experimentais e do modelo não-Newtoniano com fração volumétrica de sólido igual a 2 % para todos os três instantes de tempo no Re 736. É possível perceber que os dados simulados apresentam uma grande defasagem com relação aos dados experimentais, para todos os instantes de tempo. Essa diferença se suaviza com instantes maiores, como 5 e 10 minutos, entretanto, ainda não pode ser considerado uma boa aproximação. Observando a Figura 4.16 correspondente ao Re 1025, observamos o mesmo comportamento visualizado na Figura 4.15, com grande diferença entre os dados encontrados através da modelagem numérica e os dados experimentais. Em contrapartida, nesse caso, no início do eixo axial, temos uma maior aproximação do modelo numérico com os dados experimentais, mas isso muda ao longo do duto.

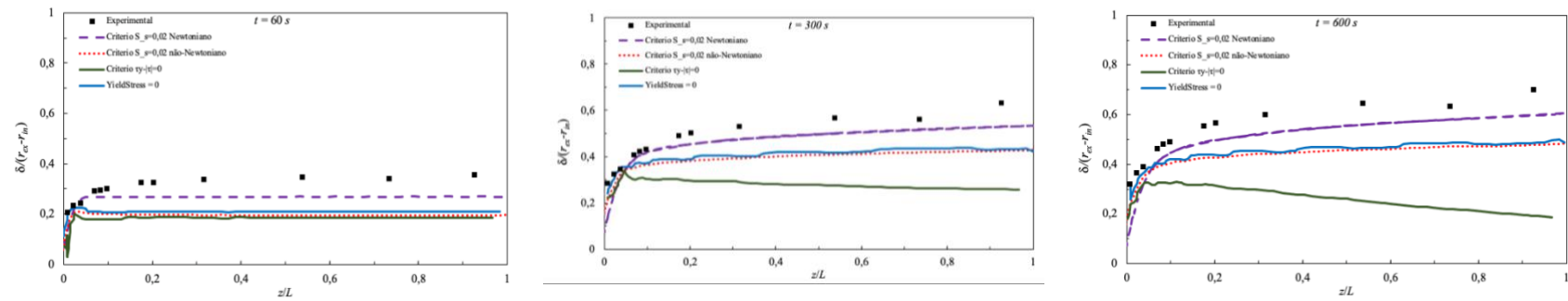


Figura 4.13: Perfis axiais do depósito para diferentes critérios de deposição Re 736.

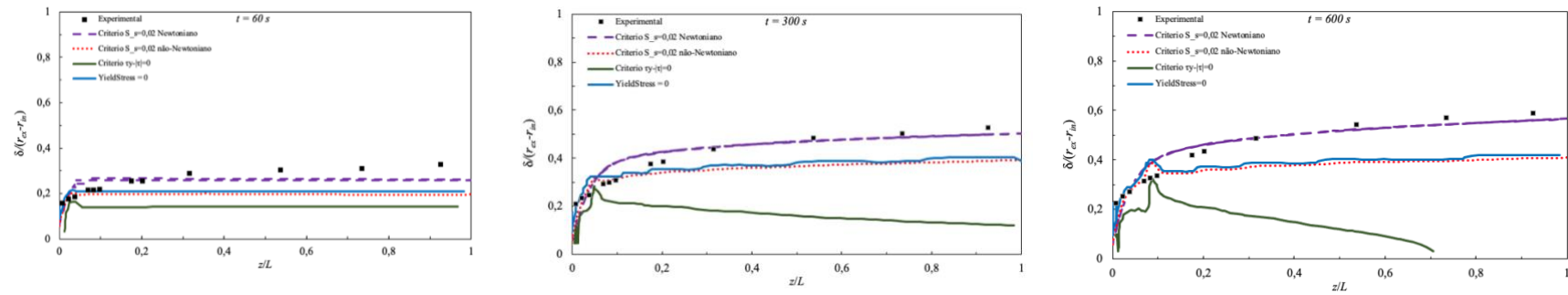


Figura 4.14: Perfis axiais do depósito para diferentes critérios de deposição Re 1025.

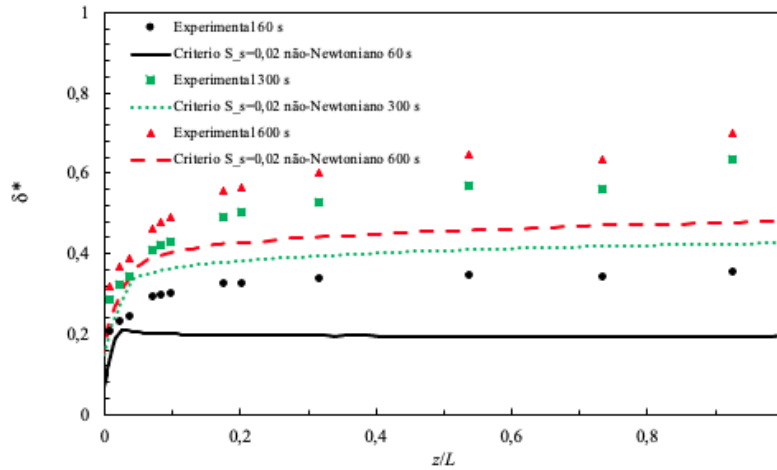


Figura 4.15: perfis axiais do depósito para o critério não-Newtoniano 2% e experimental Re 736.

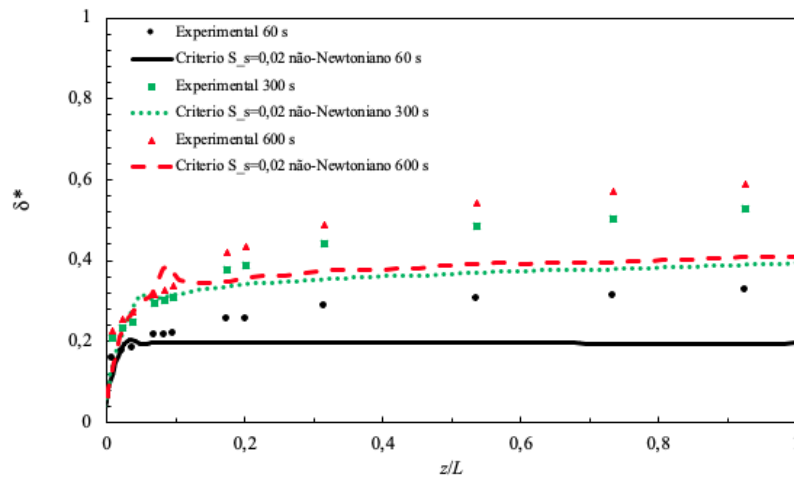


Figura 4.16: perfis axiais do depósito para o critério não-Newtoniano 2% e experimental Re 1025.

4.4. Perfis Radiais de Temperatura, Velocidade e Fração Volumétrica de Sólido

Os resultados dos perfis radiais da temperatura, velocidade axial e fração volumétrica de sólido nas posições axiais $z/L = 0,25$; $0,50$ e $0,75$ do duto para os Reynolds 736 e 1025 são ilustrados nas Figura 4.17 e Figura 4.18, respectivamente. Além disso, foi plotado juntamente com esses perfis, os dois critérios de deposição não-Newtoniano, o 2% de fração volumétrica de sólido e aquele baseado na tensão limite de escoamento. Ao observarmos o gráfico de temperatura, vemos uma curva constante na vertical, ela indica a posição da temperatura de TIAC. Já no gráfico de fração volumétrica do sólido, essa curva representa 0.02.

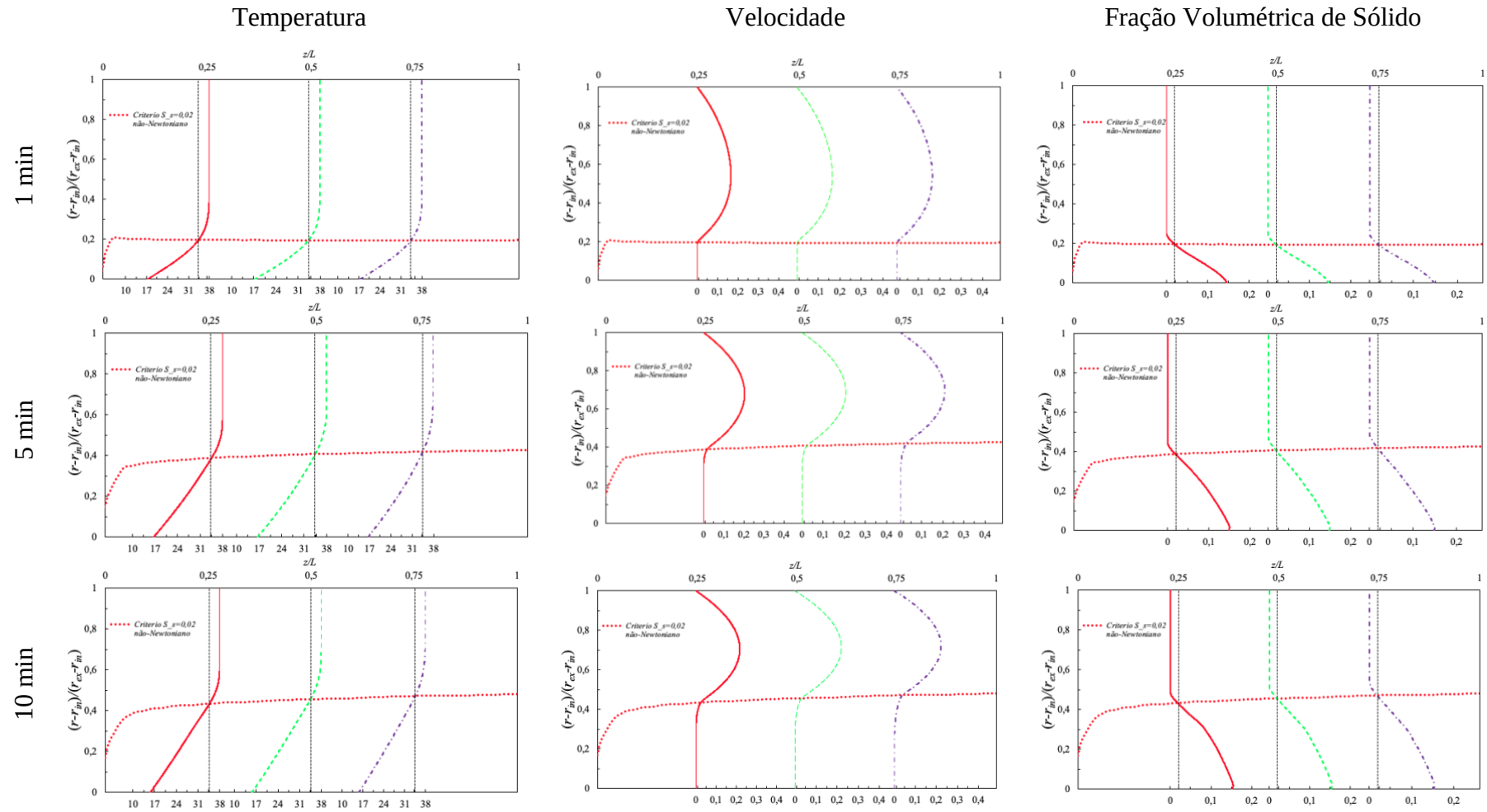


Figura 4.17: Perfis radiais nos instantes de tempo de 1 min, 5 min e 10 minuto para o Re 736.

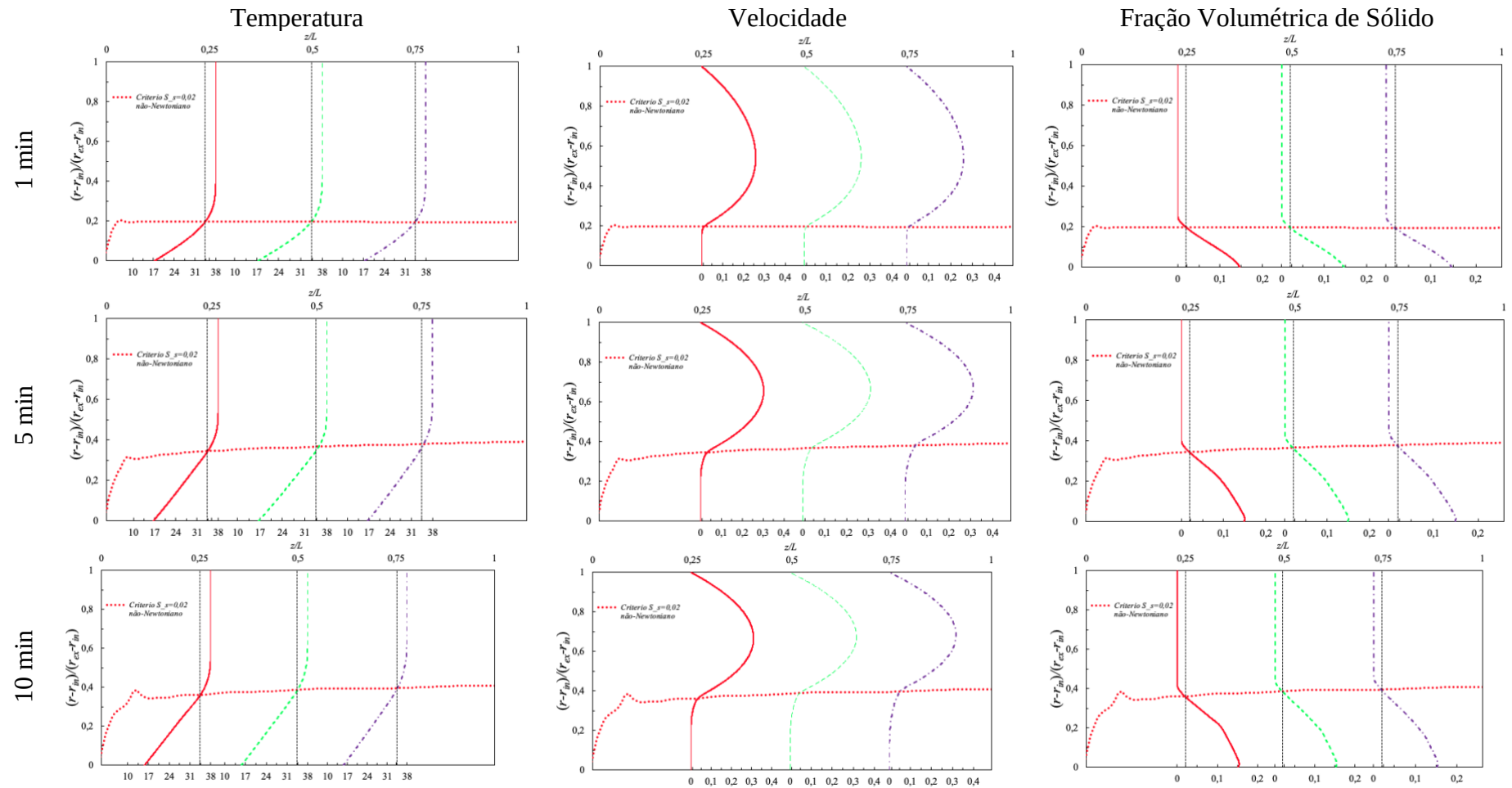


Figura 4.18: Perfis radiais nos instantes de tempo de 1 min, 5 min e 10 minuto para o Re 1025.

Analisando a Figura 4.17 e Figura 4.18, correspondentes aos dois números de Reynolds investigados, pode-se observar um comportamento análogo para as três variáveis selecionadas com relação à evolução no tempo e no espaço para os 2 Reynolds. Observa-se um aumento de espessura com o passar do tempo, nota-se a velocidade aproximadamente nula dentro do depósito, com o perfil temperatura típico de condução. Nota-se ainda uma maior fração de sólido próxima à parede fria, caracterizando depósito mais, duro. Fora do depósito a temperatura é aproximadamente uniforme, sendo governada pela convecção da entrada e alta temperatura da parede externa. Na interface do depósito observa-se um valor de temperatura aproximadamente igual ao da TIAC. O fluido fora do depósito apresenta um perfil aproximadamente uniforme de temperatura, muito próximo ao valor da entrada e da parede externa, igual 38 °C. A velocidade apresenta um perfil tipicamente laminar como uma parábola, e fração de sólida é inferior a 2%.

Uma pequena redução na espessura do depósito pode ser observada com o aumento do número de Reynolds, devido ao maior cisalhamento. E o critério de fração volumétrica de sólido, baseado em observações experimentais atendeu as expectativas.

5. Comentários Finais

Neste estudo, foi analisado o desempenho de um modelo de fluido Newtoniano e de um fluido Não-Newtoniano para avaliar o fenômeno de deposição de parafina. Foi utilizado um modelo bidimensional, no qual as equações de conservação de energia, massa, quantidade de movimento linear e continuidade das espécies foram resolvidas numericamente com o uso do software livre OpenFoam, em conjunto com um modelo termodinâmico de múltiplas soluções sólidas.

Diferentes critérios para estimar a espessura do depósito foram investigados. Considerou-se o critério empírico de que a região do depósito apresenta fração volumétrica de sólido maior que 2%. Para o caso Não Newtoniano, além deste critério, considerou-se como depósito a região onde a taxa de deformação é nula, pois a tensão cisalhante é inferior a tensão limite de escoamento, $|\tau| - \tau_y \cong 0$. Considerou-se também, como a região onde a tensão limite de escoamento é não nula, $\tau_y \cong 0$. O desempenho dos modelos foi verificado por meio de comparações com resultados experimentais.

Foram plotados diversos resultados em que foi feita análises sobre o comportamento da temperatura, velocidade de fração volumétrica de sólido para o caso não-Newtoniano $|\tau| - \tau_y \cong 0$. Além de terem sido feitas comparações entre a formação do depósito de parafina para diferentes modelos, Experimental, Newtoniano, não-Newtoniano 2%, não-Newtoniano $|\tau| - \tau_y \cong 0$ e não-Newtoniano $\tau_y \cong 0$.

Observamos que o caso Newtoniano se aproxima mais dos experimentais, e que o modelo não-Newtonianos de 2% e a curva com $\tau_y \cong 0$ tem uma grande similariedade, isso pois esses dois critérios apresentam virtualmente o mesmo resultado. Este resultado corrobora que o conceito de gelificação do depósito.

Foi observado um impacto pequeno do número de Reynolds, uma vez que a variação dos resultados não foi muito significativa, com uma pequena redução na espessura do depósito.

Para trabalhos futuros, recomenda-se investigar diferentes fluidos com outras caracterizações reológicas. Recomenda-se ainda investigar outras faixas de números de Reynolds, inclusive em regime turbulento.

Finalmente, recomenda-se investir na modelagem numérica visando obter soluções com menor tempo de processamento, com malhas mais refinadas, assim como passos de tempo menores.

Bibliografia

AZEVEDO, L.F.A., TEIXEIRA, A.M. A critical review of the modeling of wax deposition mechanisms. *Petroleum Science and Technology*, v. 21, n. 3-4, p. 393-408. 2003.

BENALLAL, A.; MAUREL, P.; AGASSANT, J.-F.; DARBOURET, M.; AVRIL, G.; PEURIERE, E. Wax Deposition in Pipelines: Flow-Loop Experiments and Investigations on a Novel Approach. *Proceedings of SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, Denver, CO, 2008.

BROWN, T.; NIESEN, V.; ERICKSON, D.; 1995. Measurement and prediction of the kinetics of paraffin deposition. *Journal of Petroleum Technology*, v.47, No.4, pp. 328-329.

BURGER, E.; PERKINS, T.; STRIEGLER, J. Studies of wax deposition in the trans Alaska pipeline. *Journal of Petroleum Technology*, v. 33, n. 06, p. 1075-1086. 1981.

CASTELLO BRANCO, R. L. F.; IBANEZ, I.; AZEVEDO, L.F.A., NIECKELE, A. O. Influence of variable yield stress on friction factor for Herschel-Bulkley fluid in pipes. *Anais da Rio Pipeline Conference & Exhibition*, Rio de Janeiro, RJ, Br, 2023.

CORDOBA, A. J.; SCHALL, C. A. Application of a heat transfer method to determine wax deposition in a hydrocarbon binary mixture. *Fuel*, v. 80, n. 10, p. 1285-1291, 2001. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00075-4](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00075-4)

COUTINHO, J. A., MIRANTE, F., AND PAULY, J., A new predictive UNIQUAC for modeling of wax formation in hydrocarbon fluids. *Fluid Phase Equilibria*, v. 247, n. 1- 2, p. 8-17, 2006.

DIMITRIOU, C. J.; MCKINLEY, G. H. A comprehensive constitutive law for waxy crude oil: a thixotropic yield stress fluid. *Soft Matter*, v. 10, n. 35, p. 6619-6644, 2014

FLEMING, F.P., Fundamental study of wax deposition under real flow conditions. tese de doutorado, Departamento de Engenharia Mecânica, PUC-Rio,

Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2018.

HAIJ-SHAFIEI, S.; Serafni D. MEHROTRA, A. K. A steady-state heat-transfer model for solids deposition from waxy mixtures in a pipeline. *Fuel*, v. 137, p. 346-359. 2014.

HAYDUK, W. AND MINHAS, B., Correlations for prediction of molecular diffusivities in liquids". *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 60, n. 2, p. 295-299, 1992.

HSU, J. C.; SANTAMARIA, M. M.; BRUBAKER, J. P. Wax deposition of waxy live crudes under turbulent flow conditions. *Proceedings of the SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, SPE 28480, p. 179-193, 1994.

HUANG, Z.; LEE, H. S.; SENRA, M.; SCOTT FOGLER, H. A fundamental model of wax deposition in subsea oil pipelines. *AIChE Journal*, v. 57, n. 11, p. 2955-2964. 2011.

IBANEZ, I., NIECKELE, A. O., AZEVEDO, L. F. A. Numerical Approach to Assess Wax Removal by Heating. *Anais da SPE Flow Assurance Technology Congress*, Rio de Janeiro, Brazil, 2022.

KRITIKA; AGARWAL, R.; PUROHIT, S. D. Mathematical model for anomalous subdiffusion using conformable operator. *Chaos, Solitons & Fractals*, v. 140, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chaos.2020.110199>

LEE, J.; MAHIR, L.H.A.; LARSON, R.G.. Experimental Investigation of Time Dependent Thickness and Composition of Multicomponent Wax Deposits on Cold Surfaces. *Energy & Fuels*, v. 34, n. 10, p.12330-12339, 2020.

LINHARES, R.; 2020. Wax deposits formation in petroleum pipelines: investigation of the deposit-liquid interface characteristics. *Dissertação de mestrado*, Departamento de Engenharia Mecânica, PUC-Rio, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

LIRA-GALEANA, C.; FIROOZABADI, A.; PRAUSNITZ, J. M. Thermodynamics of wax precipitation in petroleum mixtures. *AIChE Journal*, v. 42, n. 1, p. 239-248, 1996.

MAGNINI, M., MATAR, O. K., Fundamental study of wax deposition in crude oil flows in a pipeline via interface-resolved numerical simulations. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 58, n. 47, p. 21797-21816, 2019.

MAHIR, L. H. A.; MATEEN, K.; DUPOIRON, M.; DARBOURET, M.; PALERMO, T. Robust wax deposition modeling incorporating non-Newtonian

characteristics. Energy & Fuels, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c01390>

MARCHESINI, F. V. H. Rheological characterization of waxy crude oils: Sample preparation. Energy & Fuels, v. 26, n. 5, p. 2566-2577, 2012.

MEHROTRA, A. K.; EHSANI, S.; HAJ-SHAFIEI, S.; KASUMU, A. A review of heat-transfer mechanism for solid deposition from “waxy” or paraffinic mixtures. Journal of Pipeline Science and Engineering, v. 98, n. 12, p. 2463-2488. 2020.

MEHROTRA, A. K.; EHSANI, S.; HAJ-SHAFIEI, S.; KASUMU, A. A review of heat-transfer mechanism for solid deposition from “waxy” or paraffinic mixtures. The Canadian Journal of Chemical Engineering v. 98, n. 12, p. 2463-2488. 2020.

MERINO-GARCIA, D.; MARGARONE, M.; CORRERA, S. Kinetics of waxy gel formation from batch experiments. Energy & Fuels, v. 21, n. 3, p. 1287-1295. 2007.

MILLS, R. Van A. (1923). The Paraffin Problem in Oil Wells. BuMines RI, Serial No. 2550, Dec, 1923, 11 pp .

MINCHOLA, L. R. ; AZEVEDO, L. F. A. ; NIECKELE, A.O.. The influence of rheological parameters in wax deposition in channel flow. Anais do International Heat Transfer Conference, IHTC14, Washington, DC, USA, IHTC14-22952, 2014.

NTNU, K.K. Botne, NTNU, 2011. Modeling wax deposition with deposition-release models – <https://www.yumpu.com/en/document/view/23496552/modeling-wax-deposition-with-deposition-release-models-ntnu>.

OLIVEIRA, P. G. C.; IBANEZ, I.; FLEMING, F.; AZEVEDO, L. F. A.; NIECKELE, A. O. A critical evaluation of Fick’s versus Stefan Maxwell diffusion models to predict wax deposition. Proceedings of the 19th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering, Bento Gonçalves, RS, Brazil, 2022. ENC-2022-0020.

PAPANASTASIOU, TASOS C. Flows of Materials with Yield. Journal of Rheology, [S. l.], p. 1-21, 1 jul. 1987.

PARADELA, F.; QUEIMADA, A.; MARRUCHO, I.; NETO, C.; COUTINHO, J.; 2005. Modeling the thermal conductivity of pure and mixed heavy n-alkanes suitable for the design of phase change materials. International Journal of

QUEIMADA, A. J.; MARRUCHO, I.M.; COUTINHO, J.A.P.; STENBY, E.H.; 2005. Viscosity and liquid density of asymmetric n-alkane mixtures: measurement and modeling. *International Journal of Thermophysics*, v. 26, n. 1, p. 47-61, 2005.

RAMIREZ-JARAMILLO, E.; LIRA-GALEANA, C.; MANERO, O. Modeling wax deposition in pipelines. *Petroleum Science and Technology*, v. 22, n. 7-8, p. 821-861, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1081/LFT-120037376>

SINGH, P.; VENKATESAN, R.; FOGLER, H. S.; NAGARAJAN, N. Formation and aging of incipient thin film wax-oil gels. *AIChE journal*, v. 46, n. 5, p.1059-1074. 2000.

VEIGA, H. M. B.; FLEMING, F. P.; AZEVEDO, L. F. A. Wax Deposit Thermal Conductivity Measurements under Flowing Conditions. *Energy & Fuels*, v. 31, 11532-11547, 2017.

VEIGA, H. M., BOHER E SOUZA, L., FLEMING, F. P., IBANEZ, I., LINHARES, R. C., NIECKELE, A. O., AZEVEDO, L. F. A. Experimental and numerical study of wax deposition in a laboratory-scale pipe section under well-controlled conditions. *Energy & Fuels*, v. 34, n. 10, p. 12182-12203, 2020.

VERSTEEG, H.; MALALASEKERA, W.; 2007. *An Introduction to Computational Fluid Dynamics. The Finite Volume Method*. Prentice Hall, 2nd Ed.

ZHENG, S.; FOGLER, H. S.; HAJI-AKBARI, A. A Fundamental Wax Deposition Model for Water-in-Oil Dispersed Flows in Subsea Pipelines. *AIChE Journal*, , v. 63, n.9, p. 4201-4213, 2017a.

ZHENG, S.; SAIDOUN, M.; PALERMO, T.; MATEEN, K.; FOGLER, H. S. Wax Deposition Modeling with Considerations of Non-Newtonian Characteristics: Application on Field-Scale Pipeline. *Energy & Fuels*, v. 31, p.5011-5023, 2017b.

ZHU, H.; LEI, Y.; YU, P.; LI, C.; YANG, F.; YAO, B.; YANG, S.; PENG, H. Wax deposition during the transportation of waxy crude oil: Mechanisms, influencing factors, modeling, and outlook. *Energy & Fuels*, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c04687>