

**CONEM 2016**  
CONGRESSO NACIONAL DE  
ENGENHARIA MECÂNICA

**21 - 25**  
**AGOSTO DE 2016**  
**FORTALEZA - CEARÁ**

## **ESTUDO DE CÉLULA DE PRESSÃO PARA A ANÁLISE DE DEPOSIÇÃO DE PARAFINAS E FORMAÇÃO DE HIDRATOS**

CON-2016-0642

**Resumo:** Um dos principais problemas da extração de óleo em águas profundas e ultra-profundas é a formação de parafina e hidratos. Quando os mesmos são depositados nas tubulações, podem diminuir ou interromper o escoamento de uma linha de produção. A formação de hidratos de gás é o principal problema da extração marítima de óleo, ocorre naturalmente quando co-existem uma mistura de água e gases de baixo peso molecular produzidos em condições de alta pressão e baixa temperatura. O resfriamento dos fluidos durante o processo de recuperação e transporte de óleo é a causa da formação do hidrato, pois a medida que a água de formação tende a se solidificar, suas pontes de hidrogênio formam uma rede que captura e retém o gás, na maioria dos casos o metano. Similarmente, as parafinas são formadas principalmente devido às diferenças de temperatura nas quais o óleo é submetido. No momento da extração, o óleo sai do poço a uma faixa de temperatura de 60 a 100 °C e, quando chega à cabeça do poço, no fundo do mar, onde a temperatura atingida é normalmente 4 °C, o óleo libera calor para o ambiente provocando precipitações de cristais de parafina, que se depositam gradualmente na tubulação. A análise do fenômeno é extremamente complexa, pois o óleo em temperaturas menores que a de gelificação (GT) comporta-se como fluido viscoelastoplástico e tixotrópico. Uma medida confiável da tensão limite de escoamento é extremamente necessária e complexa. Este trabalho tem como objetivo caracterizar um óleo usando uma célula de pressão, que permite medir algumas propriedades reológicas em pressões de até 400 bar, suficientes para formação de hidratos. Uma das principais contribuições deste trabalho é de fato entender e avaliar a célula como uma geometria reométrica. Neste sentido, são realizados diferentes testes, como: atrito residual, inércia do rotor, limites de medição da viscosidade, tensão e taxa de cisalhamento. Os resultados são comparados com os obtidos em uma geometria tipo placa-placa.

**Palavras-chave:** Célula de Pressão, Hidrato, Parafina

### **1. INTRODUÇÃO**

A indústria do petróleo sempre enfrentou problemas relativos ao escoamento da produção, especialmente em águas profundas, onde as baixas temperaturas e altas pressões propiciam condições de maior risco para o escoamento, como por exemplo, a deposição de parafinas e bloqueio do fluxo por hidratos de gás. O óleo é uma mistura complexa de inúmeros compostos orgânicos com predominância de hidrocarbonetos, que contêm saturados, aromáticos, naftenos, asfaltenos e resinas. Quando alguns destes compostos são resfriados, devido à troca de calor entre o fluido e o ambiente, tendem a se precipitar na tubulação, como as parafinas, levando à diminuição da seção útil de fluxo das linhas de produção, comprometendo a Garantia de Escoamento, como explicado por Azevedo e Teixeira (2003) e Zhao *et al.* (2012).

Diversas pesquisas têm sido realizadas com o objetivo de analisar as características reológicas deste tipo de fluidos; (Wardhaugh e Boger 1987; Marchesini *et al.* 2012; Soares *et al.* 2013; Tarcha *et al.* 2015; Andrade *et al.* 2015 entre outros), porém diferentes fatores como a história de pré-cisalhamento e de temperatura pela qual passa o óleo, e a composição do mesmo, influenciam altamente no seu comportamento, o que dificulta a compreensão do fenômeno.

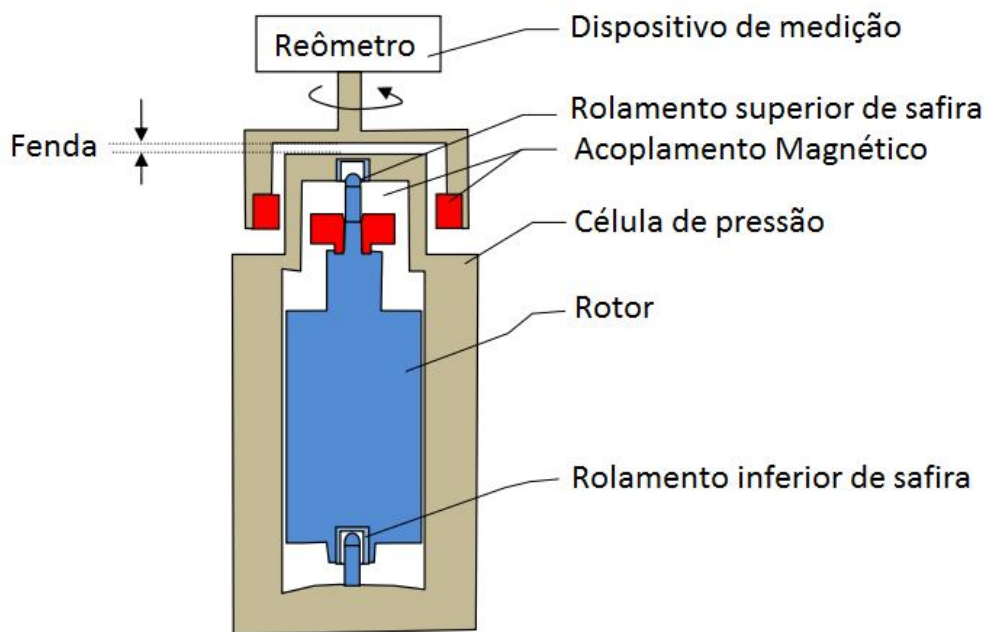
Por outro lado, os hidratos são compostos químicos da classe dos clatratos em que moléculas de água formam cápsulas que são estabilizadas por moléculas gasosas aprisionadas no seu interior. Estas moléculas de gás precisam ter tamanho apropriado ao aprisionamento, sendo as mais comuns: metano, etano, propano e gás carbônico. Os hidratos encontram condições termodinâmicas favoráveis à formação e estabilização em elevados níveis de pressão e baixa temperatura.

Quando os hidratos são formados, eles se apresentam como sólidas estruturas cristalinas que se assemelham ao gelo, ou seja, de difícil escoamento. Este fato acarreta uma situação de alerta com relação à Garantia de Escoamento em dutos de óleo e gás. Poços de óleo e gás sempre produzem água com hidrocarbonetos que são fortes candidatos ao aprisionamento. Seria ideal para a indústria de petróleo manter os processos de produção fora da faixa estável de formação de hidratos. No entanto, se por um lado, esta tarefa é facilitada pelo conhecimento das condições termodinâmicas favoráveis à formação dos hidratos, por outro, as condições usuais de temperatura em águas muito profundas associadas às elevadas pressões advindas das demandas econômicas de produção, posicionam a situação de uma forma preocupante, ou seja, a termodinâmica se enquadra favoravelmente ao aparecimento de hidratos em grande parte dos casos, Sloan (2003).

O entendimento do tipo de estrutura cristalina dos hidratos pode se dar por meios de análises de tamanho, forma e distribuição das mesmas. Uma abordagem pouco pesquisada é a análise reológica do material com a presença de cristais de hidratos. Esta abordagem complementar possui uma característica positiva do ponto de vista prático, visto que entender a resposta mecânica do material permite estabelecer as condições adequadas ao escoamento do mesmo. O presente trabalho tem como objetivo analisar e avaliar uma célula de pressão como geometria reométrica para futuros testes de deposição de parafinas e formação de hidratos, já que com este dispositivo é possível analisar a amostra sobre baixas, médias e altas pressões e diversas temperaturas. Outra importante vantagem é o isolamento da amostra com o ambiente, impedindo a evaporação de voláteis e mudanças da composição química por agentes externos.

## 2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As medidas são feitas com um reômetro comercial, modelo HAAKE MARS II, fabricado pela empresa *Thermo Scientific*, na Alemanha. A geometria utilizada e que se deseja avaliar no presente artigo é de cilindros concêntricos PZ 38 b para célula de pressão, como ilustra a Figura 1.

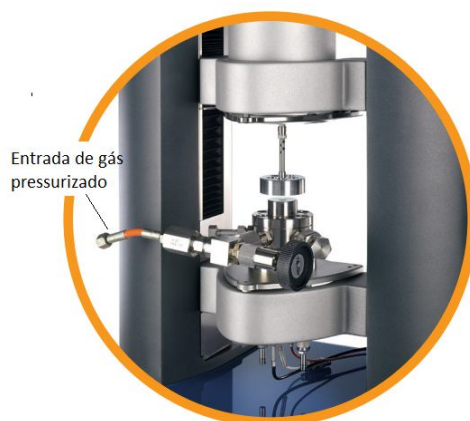


**Figura 1. Geometria PZ 38 b para célula de pressão.**

O dispositivo consiste de duas partes. A parte externa, que é composta pelo cilindro base da célula de pressão e o acoplamento magnético, e a geometria de medição (rotor), que é suportada por dois rolamentos de safira que se encontram localizados na parte superior e inferior no interior da célula de pressão. O acionamento do rotor é feito mediante o campo magnético criado pelos dois magnetos, indicados em vermelho na figura. O magneto interno, se localiza na parte superior da geometria de medição; o magneto externo, está acoplado à cabeça de medição do reômetro.

Ar comprimido, provido por um compressor odontológico isento de óleo, é usado para lubrificar os mancais da cabeça de medição, permitindo que gire com um mínimo de atrito. O controle de temperatura da amostra é feito mediante um banho termostático tipo Thermo Haake Phoenix II, modelo P1-C50P, também fornecido pela Thermo Scientific. Todos os experimentos são controlados automaticamente por um computador e os resultados são extraídos com ajuda do programa HAAKE RheoWin (versão 1.3).

O gás utilizado para pressurizar a célula e que é requerido para a formação do hidrato, é armazenado em cilindros de pressão, depois é conduzido para um “Booster”, equipamento que com ajuda de ar comprimido permite aumentar a pressão do gás, posteriormente, como ilustra a Fig. 2, o gás é conduzido para a célula de pressão, que suporta pressões de até 400 bar. Isto é feito através de uma serie de válvulas que permitem regular a pressão desejada do experimento. A quantidade de amostra utilizada para cada teste é de 32 ml, que é depositada entre o rotor e a parede interna da célula de pressão.

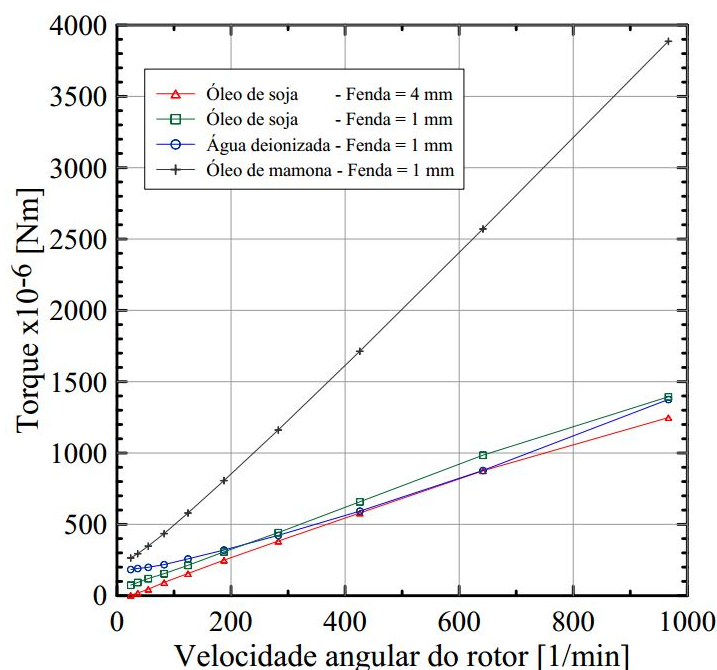


**Figura 2. Entrada de gás pressurizado à célula de pressão.**

### 3. RESULTADOS

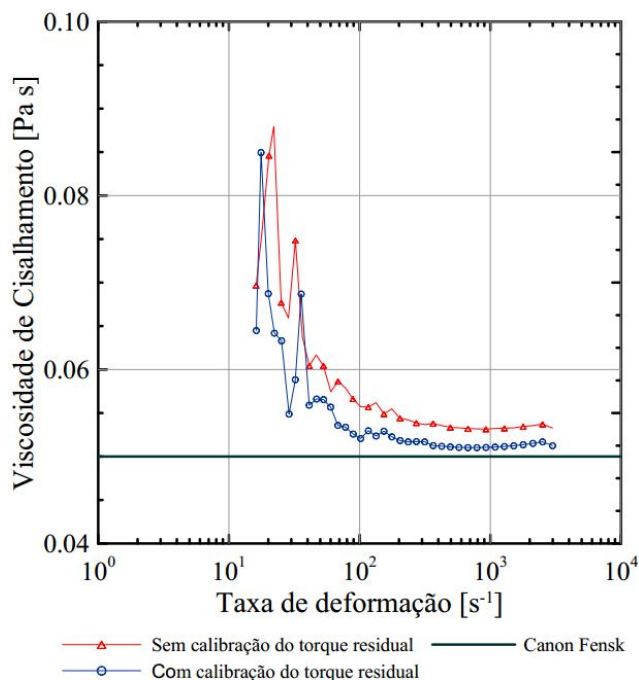
O atrito nos mancais de safira tem grande influência na medição da tensão na célula de pressão. Pois este varia com a força normal ( $F_n$ ) que atua na geometria de medição e com a viscosidade do fluido na célula. O programa HAAKE RheoWin permite descontar do valor da tensão medida na célula o atrito dos mancais, para que a medição da tensão final na célula seja mais adequada. O procedimento para medição do atrito consiste em lubrificar os mancais de safira com o fluido de teste e fazer um teste em que se mede o torque em função da rotação da geometria. Com os dados de torque e rotação coletados o programa traça um polinômio de segundo grau, cujas constantes são utilizadas para diminuir o atrito dos mancais do valor medido de tensão no teste. Dessa forma, torna-se necessário estudar como a força normal ( $F_n$ ) e a viscosidade causam variação significativa no atrito dos mancais. Dependendo da distância entre os dois magnetos, uma força normal ( $F_n$ ) é gerada. Por exemplo, se a  $F_n$  for pequena entre os dois magnetos o rotor vai repousar só sobre o mancal inferior, por outro lado, se a  $F_n$  aumenta, ou seja, a distância entre os magnetos diminui, então, o rotor vai ser atraído para o rolamento superior.

Para analisar o que foi descrito anteriormente, foram feitos diferentes testes com fluidos com diferentes viscosidades, água destilada, óleo de soja e óleo de mamona como ilustrado na Fig. 3, onde o torque ( $M$ ) varia com a velocidade angular  $\Omega$ . Na Fig. 3 pode-se observar que a fenda não influencia consideravelmente, pois a variação da fenda do óleo de soja de 1 mm para 4 mm varia minimamente os valores do torque. Por outro lado, grandes variações de viscosidade do fluido alteram significativamente os resultados do torque. Observa-se que a diferença de torque medido usando água deionizada (viscosidade de 0,9 mPa.s a 25°C) e óleo de soja (50 mPa.s a 25°C) é muito pequena, por outro lado, a variação do torque passa a ser significativa quando usado óleo de mamona (650 mPa.s a 25°C). O que indica que é necessário calcular o torque para soluções viscosas.



**Figura 3. Efeito do atrito residual sobre o torque do reômetro.**

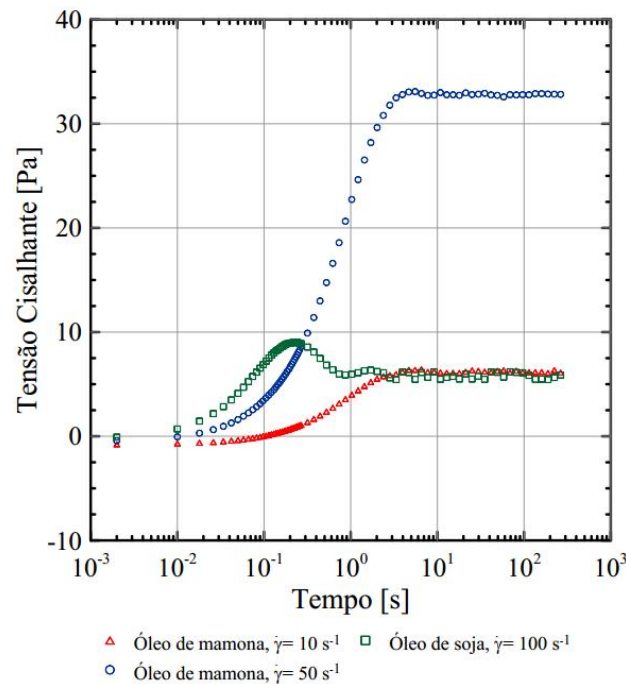
Para analisar ainda mais a influencia da viscosidade no atrito residual, foi realizado um experimento para o óleo de soja (fluido Newtoniano) a 25 °C como representado na Fig. 4. Os testes foram feitos com imposição de taxa de cisalhamento de 0,001 até 3000 1/s com calibração e sem calibração de torque residual respectivamente. A linha verde na Fig. 4 indica a viscosidade do fluido medida a 25 °C (50,1 mPa.s), no viscosímetro Canon Fensk. Este valor é tomado como referência para comparar com os resultados medidos no reômetro. Entre os testes, o que foi feito com calibração de torque residual, se ajustou melhor e em uma menor taxa de cisalhamento, 70 1/s ou para uma tensão acima de 4 Pa, enquanto o sem calibração foi 200 1/s ou para uma tensão acima de 12 Pa. Os resultados indicam que quando é realizada a calibração do torque residual é possível medir parâmetros reológicos a baixas taxas, por exemplo, a tensão limite de escoamento.



**Figura 4. Influencia da calibração do atrito residual para uma amostra de óleo de soja.**

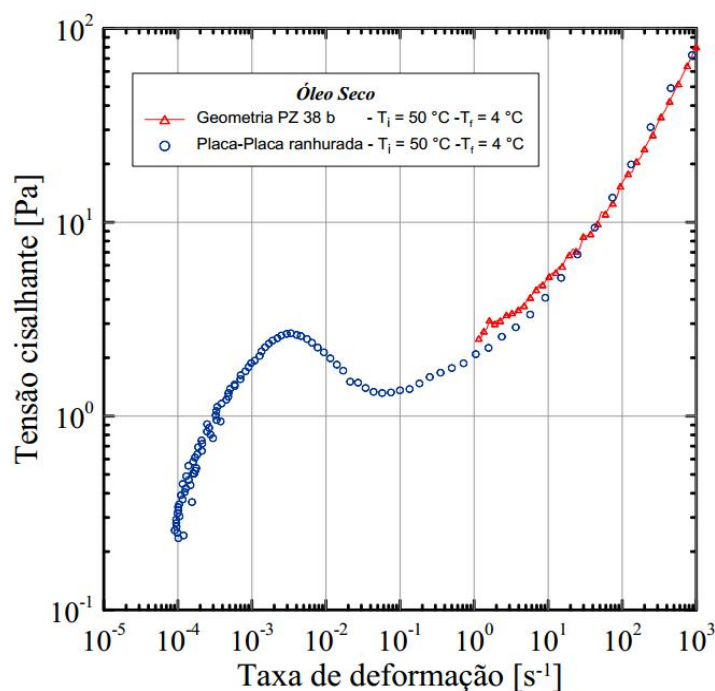
Outro experimento bastante relevante é o tempo de estabilização do rotor, que acontece nos primeiros instantes em que é realizado o teste. Quando o rotor é impelido a girar, é preciso de um pequeno tempo para ele vença a inercia e garanta uma medida controlada. Na Figura 5 se observa o tempo de estabilização do rotor para diferentes taxas de

cisalhamento usando óleo de soja e de mamona a 25 °C. Em todos os testes foi feito a calibração do atrito residual nos mancais. Observa-se que o tempo de estabilização foi aproximadamente 1 s para o óleo de soja, independente da taxa de cisalhamento utilizada, e 4 s para o óleo de mamona, independente da taxa imposta. Observa-se que o tempo de estabilização aumenta com o incremento da viscosidade do fluido. Tais resultados indicam que quando o rotor é impelido a girar a uma velocidade constante, é prudente considerar os resultados a partir de 1s quando a viscosidade do fluido for baixa (abaixo de 100 Pa.s) e 4 segundos quando a viscosidade de fluido for alta (acima de 100 mPa.s).



**Figura 5. Tempo de estabilização do rotor para dois óleos de diferentes viscosidades.**

Finalmente, na Fig. 6 se ilustra a curva de fluxo para um óleo seco. Nesta figura se comparam os resultados obtidos com a geometria PZ 38 b para célula de pressão e os obtidos em uma geometria placa-placa ranhurada. Este experimento é o que normalmente é feito para analisar o efeito de deposição de parafina, pois permite analisar a tensão de cedência elástica, estática e dinâmica como reportado por Chang *et al.* (1998). O procedimento para execução do teste foi feito elevando a temperatura do óleo até 50 °C para eliminar o histórico de temperatura do óleo, esta temperatura foi mantida por 20 minutos, e depois diminuída até 4 °C, em uma taxa de esfriamento constante de 0,6 °C/min. Essa temperatura foi mantida por 2 h e logo foi feito o experimento durante 2 h com imposição de taxa de cisalhamento variando de 1 1/s a 1000 1/s. Este procedimento segue a mesma sequência que os testes conduzidos por Tarcha *et al.* (2015).



**Figura 6. Comparação de duas geometrias através da curva de fluxo para um óleo seco.**

Observa-se, que as medidas obtidas com a geometria PZ 38 b são concordantes com as conseguidas para a placa-placa ranhurada para altas taxas de cisalhamento, porém para baixas taxas (medidas omitidas na Fig. 6) os resultados obtidos para o óleo em análise não têm boa exatidão. Como explicado anteriormente, os resultados são fortemente influenciados pela viscosidade e tensão medidas no escoamento. Como neste teste as tensões medidas são pequenas, devido à baixa viscosidade do fluido, o atrito residual da geometria ainda tem grande influência na medição da tensão. Por outro lado, quando as tensões do escoamento forem maiores, como no caso dos hidratos, as medições de tensão serão mais precisas em baixas taxas de cisalhamento, permitindo obter com maior exatidão a tensão de cedência elástica, estática e dinâmica. A principal vantagem da célula de pressão, além de permitir fazer testes em diversas faixas de pressão e temperatura é impedir a evaporação da amostra, fazendo com que as condições dos experimentos sejam mais próximas das aplicações industriais.

#### 4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

No presente trabalho é avaliada uma célula de pressão como geometria reométrica. Para isso foram realizados diferentes testes, como: calibração do atrito residual, influência da viscosidade no torque residual e tempo de estabilização do rotor. Os resultados indicam que a fenda formada entre o magneto externo e a parte superior do copo não afeta consideravelmente o torque gerado pelo reômetro. Por outro lado, a viscosidade do fluido produz uma variação significativa do torque, efeito que pode ser minimizado com a calibração do atrito residual através das constantes obtidas do polinômio de segundo grau. Testes para análises do tempo de estabilização do rotor também são mostrados, pois é importante conhecer a partir de que ponto de medição os resultados não são influenciados por este efeito. Finalmente uma comparação entre um teste feito através da geometria placa-placa e a célula de pressão é ilustrada, mostrando boa acurácia para altas taxas. Seguramente para análises de formação de hidratos será possível medir as diferentes propriedades reológicas do fluido nas diversas taxas, devido às altas viscosidades formadas pelas estruturas cristalinas da substância.

#### 5. REFERÊNCIAS

- Andrade, D.E.V., Cruz A.C.B., Franco A.T., Negrao C.O. R., 2015, "Influence of the initial cooling temperature on the gelation and yield stress of waxy crude oils" Rheol Acta, Vol. 54, pp. 149–157.
- Azevedo L.F.A., Teixeira A.M., 2003, "A critical review of the modeling of wax deposition mechanism" Petr. Sci. Tech, Vol. 21, pp. 393 – 408.
- Chang C., Nguyen OD., Bogger DV., 1998, "The yielding of waxy crude oils" Eng, Chem, Vol. 37, pp 1551-1559.
- E. D. Sloan Jr., 2003, "Fundamental principles and applications of natural gas hydrates" Nature, Vol. 426, pp 353–359.
- Marchesini F.H., Alicke A.A., Souza Mendes P.R., Ziglio C.M., 2012, "Rheological Characterization of Waxy Crude Oils: Sample Preparation" energy&fuels, Vol. 26, pp 2566-2577.

- Soares, E. J., Thompson R.L., Machado A., 2013, "Measuring the yielding of waxy crude oils considering its time-dependency and apparent-yield-stress nature" *Applied Rheology*, Vol. 23, pp 62798 1-11.
- Tarcha, B.A., Forte B.P.P., Soares E.J., Thompson R.L., 2015, "Critical quantities on the yielding process of waxy crude oils" *Rheol Acta*, Vol. 54, pp. 479-499.
- Wardhaugh L.T., Boger DV., 1991, "The measurement and description of the yielding behaviour of waxy crude oils" *J. Rheol*, Vol. 35, pp. 8123-8133.
- Zhao Y., Kumar L., Paso K., Safieva J., Sariman M.Z.B., Sjoblom J., 2012, "Gelation behaviour of model wax oil and crude oil systems and yield stress model development" *Energy & Fuels*, Vol. 26, pp. 6323–6331.

## 6. RESPONSABILIDADE AUTORAL

"OS autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste trabalho".

# STUDY OF A PRESSURE CELL FOR PARAFFIN DEPOSITION AND HYDRATES FORMATION ANALYSIS

CON-2016-0642

**Abstract.** *The hydrate formation and paraffin deposition in pipes are the most frequent issue presented in recovery oil processes in deep and ultra-deep water. Natural gas hydrates are compounds of small gas molecules and water, and they are formed when the constituents come into contact at low temperature and high pressure. In a similar way, the paraffin deposition is formed during normal operational conditions, due to heat transfer from the oil to the environment in the oil production process. The analysis of the phenomenon is extremely complex, especially when the oil temperature reaches values below the gelled temperature (GT), since the oil loses its Newtonian character and assumes an elasto-visco-plastic-thixotropic behaviour. In fact, such a phenomenon is one of the most dramatic problems in the petroleum industry. A reliable measurement of yield stress is very important and difficult, since this value is highly influenced by shear history, temperature history and the composition of the waxy crude oils. The objective of this work is characterize an oil using a pressure cell, that permits measure some rheological properties under pressures until 400 bar, enough for the hydrates formation. In effect, one of the main contributions of this research is understand and validate the cell as rheometric geometry. In this sense, different tests are realized, such as: residual viscosity, rotor inertia, measurement limits of viscosity, shear stress and shear rate. The results obtained with a pressure cell are compared with those get into a plate-plate geometry.*

**Keywords:** *Pressure cell, Gas Hydrates, Paraffin.*