

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE MECÂNICA  
CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA

ANTONIO OSNY ALVES DE MATTOS GAIOWSKI JUNIOR

**UMA MODELAGEM FUNDAMENTAL PARA A DEPOSIÇÃO DE  
PARAFINAS EM TUBULAÇÕES**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO  
(TCC 2)

CURITIBA

2017

ANTONIO OSNY ALVES DE MATTOS GAIOWSKI JUNIOR

**UMA MODELAGEM FUNDAMENTAL PARA A DEPOSIÇÃO DE  
PARAFINAS EM TUBULAÇÕES**

Monografia de Projeto de Pesquisa apresentada à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2 do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial para aprovação na disciplina.

Orientador: Prof. Dr. Moisés Alves Marcelino Neto

Co-orientador: Dr. Dalton Bertoldi

CURITIBA

2017

## TERMO DE APROVAÇÃO

Por meio deste termo, aprovamos a monografia do Projeto de Pesquisa " **Uma Modelagem Fundamental para a Deposição de Parafinas em Tubulações**", realizado pelo aluno Antonio Osny Alves de Mattos Gaiowski Júnior, como requisito para aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Prof. Dr. Moisés Alves Marcelino Neto  
DAMEC, UTFPR  
Orientador

Dr. Dalton Bertoldi  
DAMEC, UTFPR  
Coorientador

Prof. Dr. Luciano Fernando Dos Santos Rossi  
DAMEC, UTFPR  
Avaliador

Prof. Dr. Eduardo Matos Germer  
DAMEC, UTFPR  
Avaliador

Curitiba, 04 de Julho de 2017

## **Agradecimentos**

Agradeço primeiramente os meus pais que possibilitaram e incentivaram desde sempre os meus estudos, e me apoiaram em todos os momentos de dificuldade que tive na execução desta monografia. Os professores orientadores por todo o tempo devotado a este trabalho e por todo o conhecimento que me transmitiram. Ao meu amor que me deu suporte durante esse um ano e por ser a pessoa quem esteve ao meu lado em durante todo esse caminho sempre me ajudando e me apoiando de todas as formas que podia, mesmo quando estava longe. Agradeço ainda os professores da banca por investirem o seu tempo na correção deste trabalho.

## RESUMO

GAIOWSKI, Antonio Osny A. M. Uma Modelagem Fundamental para a Deposição de Parafinas em Tubulações 2017. 46 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Engenharia Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2017.

Operações de produção de petróleo pesado em plataformas off-shore tendem a apresentar problemas de manutenção da produção devido à deposição de parafina nas paredes de oleodutos. Parafina é a denominação de grandes cadeias de hidrocarbonetos que se formam a altas pressões e baixas temperaturas, e que por manterem estáveis equilíbrios entre moléculas de diferentes polaridades são caracterizadas por serem quimicamente estáveis. Assim, uma vez formada, a remoção da parafina é de extrema dificuldade. O tema é comumente tratado como um problema na produção de petróleo pois os diâmetros para o escoamento nas tubulações são reduzidos. Consequentemente, mais energia é requerida para deslocar a mesma quantidade de petróleo através do sistema. Existem diversos mecanismos de deposição de resíduos parafínicos, sendo o mais importante a difusão molecular. O presente trabalho apresenta a elaboração de uma modelagem matemática simplificada unidimensional e transiente para estimar a deposição de parafinas em oleodutos pelo mecanismo de difusão molecular. Os gradientes de concentração mássica são dependentes do gradiente de temperatura. A deposição dos compostos parafínicos em função do tempo foi obtida através da solução de equações diferenciais derivadas dos princípios de conservação das espécies, da energia e da relação constitutiva de difusão mássica. Foram apresentados perfis de concentração mássica de parafina ao longo do raio da tubulação e verificou-se que a presença de parafina se concentra na parede interna da tubulação.

**Palavras chave:** deposição de parafina, difusão molecular, modelagem matemática.

## ABSTRACT

GAIOWSKI, Antonio Osny A. M. Uma Modelagem Fundamental para a Deposição de Parafinas em Tubulações 2017. 46 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Engenharia Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2017.

Operations of production of crude heavy oil in offshore platforms tend to present problems on maintenance of productive flow due to the deposition of paraffin in the walls of pipelines. Paraffin is the denomination of long chains of hydrocarbons that are formed at high pressures and low temperatures, and that by imprisoning molecules in its interior are characterized by being chemically stable. Therefore, once the paraffin is formed, its removal is extremely difficult. The subject is commonly treated as a problem in the production of petroleum because the diameters of the pipes are reduced. Consequently, more energy is required to move the same amount of oil through the system. There are several deposition mechanisms of paraffinic residues, the most important being molecular diffusion. The present work proposes the elaboration of a mathematical and numerical model to estimate the deposition of paraffin in pipelines by the mechanism of molecular diffusion. The mass concentration gradients are dependent on a temperature gradient. The deposition as function of time was obtained through the solution of differential equations derived from the principles of mass conservation, energy, and the constitutive relation of mass diffusion. profiles of paraffin mass concentration were presented along the pipe radius and the presence of paraffin was found to be concentrated near the pipe.

**Keywords:** paraffin deposition, molecular diffusion, mathematical modeling.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|   |    |
|---|----|
| Figura 1 - Seção transversal de tubulação que sofreu deposição de parafinas .....                     | 13 |
| Figura 2 - Esquema de deposição de parafinas .....  | 14 |
| Figura 3 - Visualização 3-D da técnica Pigging .....  | 22 |
| Figura 4 - Representação gráfica de seção de oleoduto .....   | 25 |
| Figura 5 - Representação gráfica de um balanço das espécies em um volume de controle cilíndrico. .... | 30 |
| Figura 6 - Representação gráfica de um balanço de energia em um volume de controle cilíndrico. ....   | 32 |
| Figura 7 – Teste de Malha – Concentração mássica .....  | 37 |
| Figura 8 – Gráfico Teste de Malha – Temperatura.....  | 37 |
| Figura 9 – Concentração mássica x Raio – Diferentes Instantes de Tempo.....                           | 40 |
| Figura 10 - Temperatura X Raio – Diferentes instantes de tempo .....                                  | 41 |
| Figura 11 – Concentração mássica X Temperatura – Diferentes Instantes de Tempo .....                  | 42 |

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1 - Valores das Constantes..... | 39 |
|--|----|



## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÔNIMOS

|                   |   |
|-------------------|---|
| WAT               | <i>Wax Apperance Temperature</i>                            |
| TIAC              | Temperatura do Início do Aparecimento de Cristais           |
| $r$               | Distância radial do centro do cilindro                      |
| $z$               | Comprimento do cilindro                                     |
| $M_A$             | Massa do componente A                                       |
| $t$               | Tempo   |
| $\rho_{oil}$      | Massa específica do óleo                                    |
| $D_{AB}$          | Coeficiente de difusão para o componente A                  |
| $A$               | Área de deposição   |
| $r$               | Distância radial medida do centro do cilindro               |
| $\varphi_n$       | Termo fonte associado com a mudança de fase                 |
| $\alpha$          | Difusividade térmica do fluido                              |
| $\Delta H_{fi}$   | Calor de fusão  |
| $T_{fi}$          | Temperatura de fusão do componente i                        |
| $\rho_A$          | Concentração mássica da espécie A                           |
| $M_i$             | Massa molar do componente i                                 |
| $\dot{m}_{AR}$    | Fluxo mássico que entra no volume de controle pela direita  |
| $\dot{m}_{AL}$    | Fluxo mássico que entra no volume de controle pela esquerda |
| $\dot{m}_{A,Acu}$ | Fluxo mássico que acumula no volume de controle             |
| $\Delta r$        | Distância entre nós   |
| $\Delta t$        | Diferença de tempo entre iterações                          |
| $k$               | Condutividade térmica                                       |
| N                 | Número de nós   |

## SUMÁRIO

|       |  |                                      |
|-------|--|--------------------------------------|
| 1     | Introdução                                       | 12                                   |
| 1.1   | Contexto do Tema                                 | 12                                   |
| 1.2   | Objetivos  | 15                                   |
| 1.2.1 | Objetivo Geral                                   | 15                                   |
| 1.2.2 | Objetivos Específicos                            | 15                                   |
| 1.3   | Etapas do Trabalho                               | 15                                   |
| 1.3.1 | Fundamentação teórica                            | 15                                   |
| 1.3.2 | Modelagem matemática                             | 16                                   |
| 1.3.3 | Modelagem numérica                               | 16                                   |
| 1.3.4 | Discussão de Resultados                          | 16                                   |
| 2     | Estudo da arte                                   | <b>Erro! Indicador não definido.</b> |
| 2.1   | Efeitos da deposição de Parafinas em Oleodutos   | 17                                   |
| 2.2   | Mecanismos de Transporte de Resíduos Parafínicos | 18                                   |
| 2.3   | Mecanismo de Difusão Molecular                   | 18                                   |
| 2.4   | Mecanismo de Dispersão por Cisalhamento          | 19                                   |
| 2.5   | Mecanismo de Difusão de Partículas               | 20                                   |
| 2.6   | Mecanismo de Difusão interna/ Envelhecimento     | 20                                   |
| 2.7   | Mecanismo de Difusão Browniana                   | 21                                   |
| 2.8   | Mecanismo de Sedimentação Gravitacional          | 21                                   |
| 2.9   | Técnicas de Remoção dos Depósitos de Parafina    | 22                                   |
| 2.10  | Revisão Bibliográfica                            | 23                                   |
| 2.11  | Contribuição do Presente Trabalho                | 24                                   |
| 3     | Modelagem Matemática                             | 25                                   |
| 3.1   | Hipóteses  | 27                                   |
| 3.2   | Correlações                                      | 27                                   |

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 4     | Modelagem Numérica   | 29 |
| 4.1   | Discretização da Equação da Conservação da Espécie               | 29 |
| 4.1.1 | Discretização no nó central                                      | 30 |
| 4.1.2 | Discretização no nó interno                                      | 31 |
| 4.1.3 | Discretização no nó externo                                      | 31 |
| 4.2   | Discretização da Equação da Conservação da Energia               | 32 |
| 4.2.1 | Discretização da Equação da Conservação da Energia no nó central | 32 |
| 4.2.2 | Discretização da Equação da Conservação da Energia no nó interno | 33 |
| 4.3   | Condições de contorno  | 34 |
| 4.3.1 | Temperatura  | 34 |
| 4.3.2 | Concentração mássica   | 35 |
| 5     | DISCUSSÃO DE RESULTADOS  | 36 |
| 5.1   | Refino de Malha  | 36 |
| 5.2   | Valores das constantes   | 38 |
| 5.3   | Resultados gráficos  | 39 |
| 6     | Considerações Finais   | 44 |
|       | Referências Bibliográficas                                       | 45 |

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Contexto do Tema

Dentro da atual configuração de um mundo globalizado, a busca por energia se torna cada vez mais indispensável. Sistemas alimentados por motores de combustão interna ainda representam a maior parcela dos meios de mobilidade global. No Brasil, 32,5% de toda a energia utilizada é destinada a meios de transporte, e a repartição da oferta interna de energia soma 60,6% de fontes não renováveis, sendo petróleo e seus derivados 39,4% e gás natural 13,5% [MME, 2015]. O gás natural e a gasolina são produtos de destilação do óleo cru, cuja produção ainda apresenta uma importância econômica, social e política [WANG et al., 2016]. Países que possuem jazidas produtoras podem tornar-se alvo de severas discussões políticas e batalhas territoriais, enquanto países cujas fontes estão praticamente esgotadas se tornam dependentes, caso da China cuja dependência de importação de petróleo deve atingir 84,6% em 2035 [IEA, 2015].

Para o ciclo de vida de um campo de petróleo, a fase de produção deve ser representativamente lucrativa e superar os altos valores investidos entre as fases de projeto, perfuração e completação. Portanto, quaisquer condicionamentos que resultem em menor produção são estudados visando maximizar o fluxo extraído. Além disso, em um cenário mais crítico, a parada do poço produtivo além de gerar números negativos para o saldo econômico do campo, agride o ecossistema vizinho e submete os trabalhadores da plataforma a altos riscos durante manutenções [IEA, 2015].

O petróleo cru além de possuir alta viscosidade, é uma mistura complexa de materiais orgânicos, contendo alto número de hidrocarbonetos saturados e insaturados, normalmente sobre a forma de parafinas, aromáticos, asfaltenos e resinas, que quando cristalizados formam estruturas sólidas estáveis [KUMAR et al., 2016]. Assim, a produção e o transporte desses óleos pesados representam diversos desafios, quanto à corrosão das paredes da tubulação, desgaste abrasivo devido ao atrito gerado pela movimentação da emulsão, e ainda ao fato de que as condições a que as tubulações estão submetidas

são propícias à formação de ceras parafínicas que podem levar à diminuição do diâmetro do tubo e até mesmo a interrupção do escoamento [KUMAR et.al, 2016, PALOU et al., 2011]. No Mar do Norte, onde o óleo é transportado por extensas distâncias, a deposição de parafinas nas paredes internas é frequente e a remoção periódica de partes da tubulação acarreta em longos custos ao decorrer do tempo [SVENDSEN, 1992].

Parte-se para a necessidade de prever quais são as condições exatas e específicas, para cada instalação, que propiciam a formação e a deposição das parafinas que dificultam o escoamento. As parafinas de cadeia longa, também chamadas de n-alcenos, possuem a tendência de depositar-se em paredes frias de tubulações submersas, fenômeno induzido em função da alteração dos limites de solubilidade desses elementos. Condições padrão de reservatório, em um intervalo de 70-150°C e pressões de 550-10000 bar, induzem as parafinas a manterem-se dissolvidas no óleo cru e o sistema total pode ser modelado como um fluido Newtoniano. Contudo, ao deixar o reservatório e fluir para as tubulações suboceânicas o óleo é submetido a temperaturas médias de 4°C. Nessas condições, a solubilidade da parafina no óleo cru cai drasticamente, ocasionando sua precipitação, cristalização e seguinte deposição nas paredes da tubulação [VENKATESAN et al., 2005]. A Figura 1 apresenta uma tubulação obstruída e que teve de ser totalmente substituída em função da deposição de cristais parafínicos.



**Figura 1 - Seção transversal de tubulação que sofreu deposição de parafinas**  
**Fonte: Venkatesan (2005).**

A precipitação começa a ocorrer quando a solução é submetida a temperaturas mais baixas do que a do ponto de névoa ou precipitação, ou 'WAT', sigla em inglês para *Wax Appearance Temperature*. O termo em língua portuguesa seria *TIAC* (temperatura de início do aparecimento de cristais). As moléculas cristalizadas formam um gel a uma temperatura a ser determinada pelas taxas de resfriamento e tensões de cisalhamento. Diversas teorias já foram propostas para explicar o processo de deposição. A Figura 2 ilustra uma massa convectiva externa de moléculas de parafinas presentes no núcleo do óleo, que está escoando, e são direcionadas em direção às paredes frias, e um fluxo difusivo interno na camada que gel, o que dificulta a remoção do material depositado com o decorrer do tempo [VENKATESAN et al., 2005].

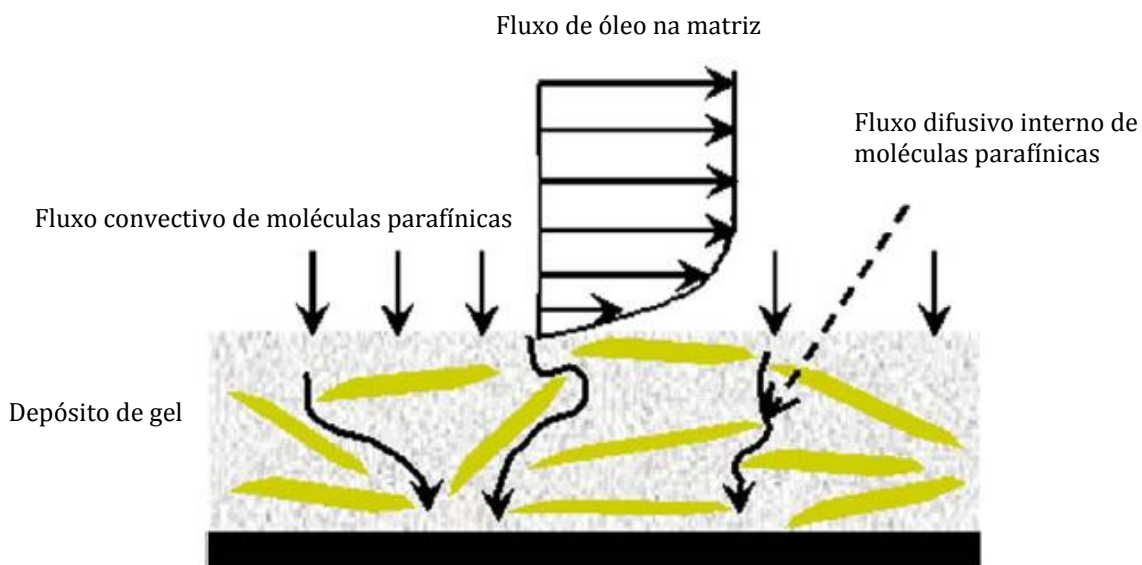


Figura 2 - Esquema de deposição de parafinas

Fonte: Adaptado de Venkatesan (2005).

Para a obtenção de compreensão fenomenológica e de previsões da deposição de parafinas com maior precisão, modelagens matemáticas começaram a ser desenvolvidas [HAMOUDA et al., 1993]. A modelagem quantitativa prevê a deposição de parafinas individualmente para os hidrocarbonetos presentes na matriz do óleo. Cada componente possui características físico-químicas próprias como fração em massa e temperatura de fusão.

## **1.2 Objetivos**

### **1.2.1 Objetivo Geral**

Baseando-se na revisão bibliográfica de estudos prévios e na necessidade de uma modelagem matemática simples e que ao mesmo tempo aborde as questões fenomenológicas envolvidas, o presente Projeto de Conclusão de Curso propõe um modelo que captura a transição do óleo líquido para cristais de parafina, ou seja, um modelo para a deposição de parafinas nas paredes de uma tubulação cilíndrica.

### **1.2.2 Objetivos Específicos**

Os gradientes de concentração mássica serão uma função dependente do gradiente de temperatura. As equações diferenciais que representam o problema exposto são derivadas dos princípios de conservação das espécies e da energia, bem como da relação constitutiva de difusão mássica (lei de Fick). O conjunto final de equações e hipóteses a serem atingidas devem representar as características reais de deposição de parafina.

Contudo, o problema será limitado à análise da difusão de calor e difusão de massa com o escoamento de óleo escoando igual a zero. Esta hipótese simplificadora busca modelar a condição no qual o fluxo produtivo é interrompido, ou seja, primordialmente durante manutenções da tubulação. Esta é a situação aonde a baixa temperatura das paredes radiais externas da tubulação irá influir mais drasticamente sobre o óleo, podendo leva-lo a atingir sua *TIAC*.

## **1.3 Etapas do Trabalho**

### **1.3.1 Fundamentação teórica**

Neste capítulo há um levantamento de informações referentes aos efeitos dos depósitos de parafina e dos mecanismos pelos quais a deposição ocorre, retiradas dos principais trabalhos acadêmicos publicados sobre o assunto.

### **1.3.2 Modelagem matemática**

Neste capítulo é apresentado o desenvolvimento algébrico do problema proposto. Todo o equacionamento que define o problema pode ser encontrado neste capítulo.

### **1.3.3 Modelagem numérica**

Este capítulo contém a discretização da Equação da Conservação da Espécie e da Equação da Conservação da Energia através do método de diferenças finitas. E ainda são apresentados as condições iniciais e condições de contorno.

### **1.3.4 Discussão de Resultados**

No capítulo Discussão de Resultados são apresentados os resultados obtidos na forma de gráficos, a maneira que o refino de malha foi feito e ainda os valores das constantes presentes nas equações.



## **2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

O presente capítulo irá apresentar uma revisão bibliográfica sobre o fenômeno de deposição de parafinas em oleodutos. Ele se encontra dividido em duas partes, na primeira são discutidos os efeitos da deposição de parafinas em oleodutos. E na segunda parte serão apresentados os diferentes mecanismos de deposição de parafinas.

### **2.1 Efeitos da deposição de Parafinas em Oleodutos**

O petróleo bruto é uma mistura complexa de parafinas, aromáticos, naftenos, asfaltenos e resinas. As parafinas por sua vez são compostas por hidrocarbonetos saturados de alto peso molecular. A sua dissolução no óleo bruto – função da temperatura da solução - é altamente comprometida quando a tubulação perde calor para o meio externo, submetendo o óleo a temperaturas abaixo da TIAC. Dadas as condições adequadas de pressão e temperatura, ocorre um equilíbrio termodinâmico entre a fase orgânica que tende a se cristalizar aprisionando outras moléculas, e o equilíbrio desse sistema é atingido quando ocorre o resfriamento e a despressurização do petróleo durante os processos de produção [GOMES, 2009]. As parafinas cristalizadas formam depósitos nas paredes frias da tubulação, e o fenômeno tende a se transformar num grande problema quando se deseja garantir altas vazões de produção. No pior cenário, a produção deve ser parada e a porção do oleoduto que está obstruída tem de ser repostada. O custo dessa reposição e tempo parado é estimado em aproximadamente U\$ 30.000.000,00 por incidente. Em um caso, a deposição de parafina foi tão severa e frequente que uma plataforma off-shore da Lasmo Company (Reino Unido) no Mar do Norte teve de ser abandonada o que acarretou em um custo de aproximadamente U\$ 100.000.000,00 [HUANG et al., 2011].

Muitos petróleos brutos no mundo todo contém uma quantidade significativa de parafinas que irão cristalizar prontamente durante a produção, o transporte e o armazenamento do petróleo, resultando em aumento da viscosidade em muitas ordens

de magnitude, gelificação e deposição nas paredes dos oleodutos. Deposição de parafina é considerada um problema pois diminui o diâmetro da tubulação e conseqüentemente mais energia é requerida para empurrar a mesma quantidade de petróleo pelo sistema [KOK et al., 2000].

## **2.2 Mecanismos de Transporte de Resíduos Parafínicos**

Burguer et al. (1981) investigaram os mecanismos responsáveis pela deposição de parafinas e determinaram a natureza e a espessura dos depósitos de parafina no Sistema de Oleodutos Trans Alaska como uma função do tempo e da distância. Existem três mecanismos responsáveis pelo transporte: a difusão molecular, a dispersão por cisalhamento e a difusão Browniana. A sedimentação gravitacional de partículas (como mecanismo de deposição) foi desconsiderada sob condições de fluxo devido a provável dispersão das partículas através da dispersão por cisalhamento. Akbarzadeh e Zougari (2008) avaliaram outros dois mecanismos de deposição em seu trabalho, são eles: difusão de partículas e difusão interna (envelhecimento).

Para Kok e Saracoglu (2000), a difusão molecular é o principal mecanismo de deposição de parafinas a temperaturas mais altas e fluxo de calor maior, enquanto a dispersão por cisalhamento é o mecanismo dominante a temperaturas mais baixas e fluxo de calor menor. A contribuição da difusão Browniana é pequena quando comparada com outros mecanismos. A distribuição de tamanho das partículas de parafinas precipitadas aumenta linearmente com a diminuição da temperatura.

## **2.3 Mecanismo de Difusão Molecular**

Considera-se atualmente que a difusão molecular é o principal mecanismo de transporte que causa a deposição de parafina em oleodutos. Uma vez estabelecida uma diferença de temperaturas entre a parede da tubulação e o petróleo, um gradiente de temperatura radial é gerado no escoamento de fluido. O gradiente radial de temperatura

acarreta um gradiente radial de concentração mássica, desde que o petróleo na parte interior da parede da tubulação já tenha alcançado a temperatura de aparecimento dos cristais de parafina (TIAC) correspondente a concentração inicial. O gradiente de concentração então estabelecido promove um fluxo mássico radial de parafina na direção da superfície da tubulação, onde ela precipita e adere a parede [RIBEIRO et al., 1997].

Hamouda e Davidsen (1993) desenvolveram experimentos, que foram projetados para simular as características do escoamento a pressão dos oleodutos. Modelos tridimensionais foram desenvolvidos para a taxa de deposição para distintos regimes de escoamento. A deposição de parafina por difusão molecular mostrou-se o mecanismo de deposição dominante e também o gradiente de concentração de parafina apresentou-se como a força motriz do mecanismo de difusão molecular. Contudo, o mecanismo de dispersão por cisalhamento fica mais pronunciado conforme o gradiente de temperatura diminui.

## **2.4 Mecanismo de Dispersão por Cisalhamento**

Quando partículas pequenas estão suspensas em um fluido que está em escoamento laminar, as partículas tendem a se mover na velocidade média e na direção do fluido que as cercam. Porém, movimentos de partículas na direção transversal à direção do escoamento local podem acontecer devido a campos de velocidade mutuamente induzidos que ocorrem durante o escoamento [Burger]. A velocidade da partícula é a mesma da linha de corrente no seu centro e a partícula rotaciona com uma velocidade angular que é a metade da taxa de cisalhamento do fluido. Se a partícula se aproxima de uma fronteira sólida, tanto a velocidade angular como a velocidade linear serão reduzidas.

Em função da viscosidade do fluido, partículas rotativas irão transmitir um movimento circulatório à camada de fluido adjacente a partícula. Essa região de fluido que está rotacionando exerce uma força de arrasto em partículas da vizinhança. Em um campo de cisalhamento, cada partícula passa e interage com partículas próximas em

linhas de corrente que se movem mais rápido ou devagar. Quando somente duas partículas estão presentes, longe de uma parede e a um número de Reynolds muito baixo, esses encontros passantes resultam em grandes deslocamentos temporários. Conforme as partículas passam, as suas trajetórias são tais que partículas escoam ao redor uma das outras e retornam a sua linha de corrente original. Dessa forma, não há qualquer deslocamento líquido. Porém se a concentração de partículas for alta, então um número significativo de colisões de múltiplas partículas irá ocorrer. Essas colisões de múltiplas partículas resultam em um transporte líquido e uma dispersão de partículas [BURGUER et al., 1981].

## **2.5 Mecanismo de Difusão de Partículas**

Em um petróleo parafínico, quando a temperatura da maior parte do líquido alcançar a temperatura de aparecimento dos cristais de parafina, os cristais/partículas de parafina podem se nuclear no escoamento líquido. A presença de partículas de parafina no escoamento torna o processo de deposição mais complicado. Devido a tamanha complexidade e também à escassez de evidência experimental, a deposição de particulado em condições de escoamento encontradas em oleodutos foi desprezado na maioria dos modelos de deposição. Apesar de ser aceitável ignorar a deposição de partículas em condições de escoamento laminar, para condições de fluxo turbulento, grandes recirculações e vórtices contendo partículas de parafina têm a habilidade de atingir as paredes e facilmente penetrar a camada de fronteira, nesse caso a deposição de partículas não deve ser ignorada [Akbarzadeh e Zougari, 2008].

## **2.6 Mecanismo de Difusão interna/ Envelhecimento**

O mecanismo de envelhecimento, que é responsável pelo endurecimento do depósito com o tempo, foi introduzido e mais estudado pelo grupo de pesquisa Fogler da Universidade de Michigan [SINGH et al., 2000]. A ideia vem do fato que a parafina depositada na superfície fria prende uma grande quantidade de óleo na estrutura cristalina. O líquido preso age como um meio para ainda mais difusão de moléculas mais pesadas no depósito de gel. Essa difusão de moléculas mais pesadas para dentro do depósito é acompanhada de uma contra-difusão do óleo que está preso para fora do depósito. O resultado desse processo é um aumento na fração de parafina sólida dentro do depósito como também aumenta a dureza do depósito de gel com o passar do tempo [Akbarzadeh e Zougari, 2008].

## **2.7 Mecanismo de Difusão Browniana**

Pequenos cristais sólidos de parafina, quando suspensos no petróleo, serão bombardeados continuamente por moléculas agitadas termicamente. Essas colisões ocasionam pequenos movimentos brownianos das partículas suspensas. Se há um gradiente de concentração dessas partículas, o movimento browniano vai acarretar no transporte líquido que na natureza e na matemática é similar à difusão molecular [Burguer et al., 1981].

## **2.8 Mecanismo de Sedimentação Gravitacional**

Cristais de parafina precipitados são mais densos que a fase líquida de petróleo que está ao seu redor. Portanto, se partículas fossem não interativas, elas iriam se sedimentar em um campo gravitacional e poderiam se depositar na parte inferior de tubulações e tanques. Para uma mistura inicialmente uniforme em um reservatório, haverá uma taxa inicial de sedimentação seguida de uma taxa decrescente de deposição que de forma assintótica se aproximaria de zero na sedimentação completa. Os

resultados apresentados por Burguer et al. (1981) indicam que não houve qualquer efeito significativo da sedimentação gravitacional no total depositado. Estudos matemáticos indicam que a dispersão por cisalhamento pode ter dispersado sólidos sedimentados no escoamento do oleoduto. Logo, qualquer efeito da sedimentação gravitacional em deposição de parafina seria eliminado [BURGUER et al., 1981].

## 2.9 Técnicas de Remoção dos Depósitos de Parafina

Técnicas de remediação se tornaram parte vital em pesquisas de garantia de escoamento. Um dos métodos mecânicos mais convencionais de remediação usado é o *pigging* onde um aparelho de limpeza (pig), apresentado na Figura 3, é enviado para dentro do oleoduto para remover a cera. Porém, se o depósito de parafina cresce muito rapidamente ou endurece o “*pig*”, pode ficar preso no tubo como foi o caso em um oleoduto no Golfo do México [HUANG et al., 2011].



Figura 3 - Visualização 3-D da técnica Pigging

Fonte: <http://transportationandstorage.energy-business-review.com/>

## 2.10 Revisão Bibliográfica

Alguns dos principais trabalhos escritos na área de são os trabalhos de Burger et al. (1981) que estudou a deposição de parafinas no Oleoduto Trans Alaska e o trabalho de Svendsen (2012) que sugeriu um modelo matemático para a deposição de parafinas em oleodutos.

O artigo de Burger et al (1981) apresenta os resultados de um estudo para investigar mecanismos de deposição de parafinas e determinar a natureza esperada e a espessura dos depósitos de parafinas como uma função do tempo e da distância no Sistema de Oleoduto Trans Alaska (TAPS). Acredita-se que a deposição ocorra como um resultado do transporte lateral por difusão, dispersão por cisalhamento e difusão browniana.

Com o TAPS operando com alta vazão por um longo período de tempo vai resultar no petróleo bruto permanecendo a uma temperatura relativamente alta na totalidade do oleoduto. Quando essa condição é obtida, não irá ocorrer deposição significativa de cristais de parafina do petróleo para a parede da tubulação. Porém, no início da vida do oleoduto, o petróleo esfria significativamente e grandes quantidades de cristais de parafina ficam disponíveis para deposição.

Os resultados do estudo indicaram que deposição durante o início é uma consequência de três mecanismos separados que transportam tanto cristais de parafina dissolvidos e precipitados. Quando o petróleo está resfriando, um gradiente de concentração leva ao transporte por difusão molecular com precipitação subsequente e deposição ocorrendo na parede. E ainda, pequenas partículas de parafina precipitada previamente podem ser transportadas por difusão Browniana e dispersão por cisalhamento. Os estudos mostraram que uma pequena fração dos cristais de parafina são carregados pelo escoamento do petróleo e por isso podem transportar lateralmente e se incorporar ao depósito imóvel.

O trabalho de Svendsen (2012) criou um modelo matemático de estimativas quantitativas de deposição de parafinas para cada componente hidrocarboneto. Cada componente é caracterizado por uma fração de peso, calor de difusão e temperatura de ponto de fusão. O modelo explica como uma transição de fases no fluxo de óleo líquido

para cristais parafínicos pode criar um um gradiente de densidade local e fluxo de massa, dependendo no gradiente de temperatura local. O modelo estima que a deposição de parafina pode ser consideravelmente reduzido mesmo quando a temperatura da parede estiver abaixo da WAP, desde de que a transição de fase líquido/sólido, expressa pela troca de moles de líquido com temperatura, seja pequena na temperatura da parede

## **2.11 Contribuição do Presente Trabalho**

Esse é o primeiro trabalho no Departamento Acadêmico de Engenharia Mecânica da UTFPR que tem o intuito de modelar a deposição de parafinas, sendo apenas uma primeira contribuição para um trabalho que será continuado. Como esse não é um problema trivial de ser modelado e por estar sendo estudado pela primeira vez na Universidade muitos desafios foram encontrados e algumas simplificações se fizeram necessárias. Sendo que futuros trabalhos poderão incrementar o problema apresentado neste trabalho e encontrar resultados ainda mais relevantes. Por ser um primeiro trabalho sobre o assunto de deposição de parafinas a contribuição dele não são apenas os resultados obtidos, mas também o estudo da literatura sobre esse assunto e a compilação dessa revisão bibliográfica neste documento.

Esse trabalho irá abordar somente o mecanismo de deposição de parafina por difusão molecular, que é o mecanismo mais pronunciado quando há um gradiente de temperatura radial no oleoduto. Essa difusão será estimada para o caso de uma parada na produção do petróleo para manutenção, caso este que amplifica a difusão molecular. Isto porque desta forma só há gradiente de temperatura na direção radial.



### 3 MODELAGEM MATEMÁTICA

O intuito deste capítulo é apresentar o modelo matemático que caracteriza a deposição mássica de parafina nas paredes do oleoduto por difusão molecular, enquanto a produção de petróleo está parada, caso mais drástico para a deposição de parafinas. Como ficou caracterizado na Revisão Bibliográfica, esse é o mecanismo de deposição que mais contribui com o aumento do depósito imóvel. O domínio físico é a seção do oleoduto representado por um cilindro de raio  $R$  e comprimento  $z$ , como na Figura 4. O modelo matemático apresentado neste capítulo tem inspiração no trabalho de Svendsen (2012).

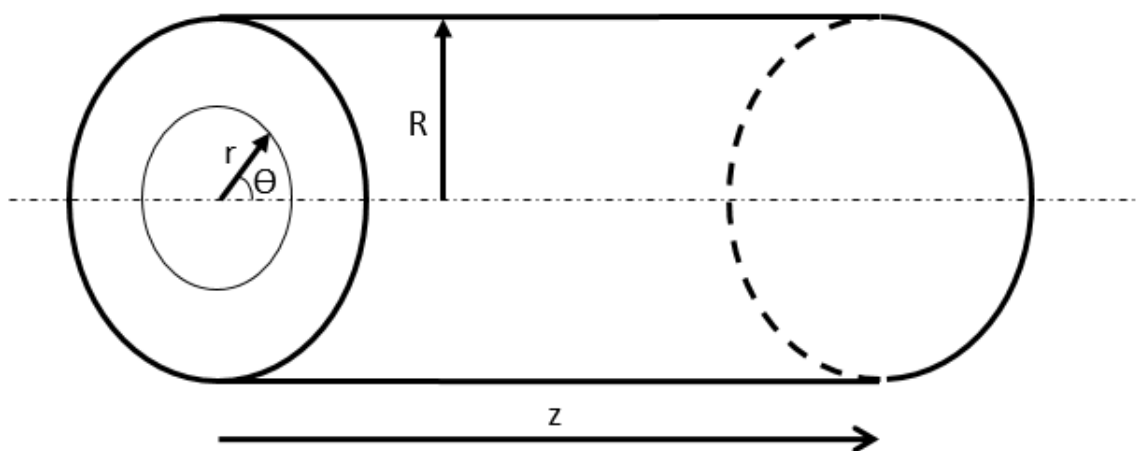


Figura 4 - Representação gráfica de seção de oleoduto

Fonte: Autoria própria.

Petróleos são uma mistura complexa de muitos componentes, mas para simplificar o trabalho apenas dois pseudohidrocarbonetos componentes são usados na simulação. O fluido que será considerado neste trabalho consiste de uma mistura binária líquida dos componentes  $C_{16}H_{23}$  e  $C_{38}H_{74}$ . A fase sólida da mistura será referida como cristais de parafina ( $C_{38}$ ). Os primeiros componentes a solidificar em um petróleo bruto são as parafinas e naftenos [SVENDSEN, 2012].

Para determinar a taxa de deposição mássica de parafinas na tubulação usa-se a equação (1), que pode ser obtida através de um balanço de conservação das espécies num volume de controle diferencial obtido a partir do tubo circular da Figura 4:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( \rho D_{AB} r \frac{\partial m_A}{\partial r} \right) + \dot{m}_A = \frac{\partial \rho_A}{\partial t} \quad (1)$$

onde  $\rho_A$  é a concentração mássica do componente A ( $\text{kg}_A/\text{m}^3$ ),  $\rho$  é a massa específica da mistura ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ),  $m_A$  é a fração mássica de A ( $\text{kg}_A/\text{kg}$ ),  $t$  é o tempo,  $D_{AB}$  é o coeficiente de difusão mássica,  $\dot{m}_A$  é o termo que leva em conta se existe conversão de um componente em outro e  $r$  é a distância radial medida do centro do cilindro. Considerando  $\rho D_{AB}$  como constante e  $\dot{m}_A$  com um valor desprezível, obtém-se a equação (2):

$$\frac{1}{r} \frac{\partial \rho_A}{\partial r} + \frac{\partial^2 \rho_A}{\partial r^2} = \frac{1}{D_{AB}} \frac{\partial \rho_A}{\partial t}, \quad r \neq 0 \quad (2)$$

Para determinar a distribuição de temperatura no interior do cilindro é necessário fazer um balanço de energia num volume de controle diferencial obtido a partir do cilindro da Figura 4, de onde obtém-se a equação (3):

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( kr \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \varphi_n = \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} \quad (3)$$

Considerando  $k$  constante, chega-se na equação (4)

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \right] + \frac{\varphi_n}{\rho c_p}, \quad r \neq 0 \quad (4)$$

onde  $\varphi_n$  é o termo fonte associado com a mudança de fase,  $\alpha$  é a difusividade térmica da mistura e  $c_p$  é o calor específico do óleo.

### 3.1 Hipóteses

Para que ocorra a deposição de parafina ( $C_{38}$ ), algumas condições devem estar presentes. Por isso, algumas hipóteses serão impostas ao problema:

- A deposição de parafina vai ocorrer pois a temperatura da parede estará abaixo da temperatura de precipitação (TIAC) de um óleo em particular.
- Um gradiente de temperatura negativo (temperatura precisa ser menor na parede da tubulação do que no interior da tubulação) radial deve estar presente. Um gradiente igual a zero implica que aproximadamente nenhuma deposição irá ocorrer.
- O atrito com a parede deve ser suficiente para que os cristais parafínicos possam grudar na parede.

### 3.2 Correlações

Serão necessárias algumas correlações para o fechamento do problema. As mesmas são apresentadas ao longo desta seção. A correlação para a temperatura de fusão em função da massa molecular [HANSEN ET AL, 1988] está expressa na equação (5):

$$T_{fi} = 402,4 - 0,01896M_i - \frac{27,109}{M_i} \quad (5)$$

Se  $T_{fi}$  é conhecida, uma estimativa da massa molecular  $M_i$  correspondente é encontrada através da equação (6) [HANSEN ET AL, 1988]:

$$M_i = \frac{(402,4 - T_{fi}) - \sqrt{(402,4 - T_{fi})^2 - 2055,95}}{0,03792} \quad (6)$$

A entalpia de fusão é encontrada através da seguinte correlação expressa na equação (7) [WON 1986]:

$$\Delta H_{fi} = 0,597M_iT_{fi} \quad (7)$$

É fundamental conhecer a entalpia de fusão para determinar o termo fonte ( $\varphi_n$ ) da equação 4.

$$\varphi_n = \frac{\rho_A \Delta H}{\Delta t}$$

## **4 MODELAGEM NUMÉRICA**

O intuito deste capítulo é apresentar brevemente a aplicação do Método de Diferenças Finitas, pois este foi o método usado na implementação do problema apresentado.

A solução de uma Equação Diferencial Parcial em uma determinada região,  $R$ , implica na obtenção dos valores para a variável dependente em cada ponto de  $R$  e a solução para uma região contínua só pode ser obtida pela solução analítica. Por isso as soluções analíticas das equações diferenciais parciais são limitadas a casos (geometrias e condições de contorno) simples. Por isso, para se resolver equações diferenciais para geometrias complexas é necessário utilizar um método numérico.

As equações diferenciais, quando transformadas em equações algébricas aproximadas, podem ser resolvidas numericamente através de diferentes métodos. Dentre eles, destacam-se: o método das Diferenças Finitas, o método dos Elementos Finitos e o método dos Volumes Finitos. Apesar da ampla aplicabilidade dos referidos métodos numéricos na solução de problemas de engenharia, a aplicação de cada um deles depende da natureza do fenômeno estudado. O método das Diferenças Finitas, por exemplo, possui larga aplicação em problemas de natureza difusiva [FERZIGER, PERIC 2002]. Assim, sabendo que o fenômeno da deposição de parafina é governado por equações de natureza difusiva (difusão molecular), optou-se pela utilização do método de Diferenças Finitas.

### **4.1 Discretização da Equação da Conservação da Espécie**

Para discretizar a equação da conservação da espécie, foram feitos balanço de massa para um volume de controle diferencial no nó interno, externo e central, como pode ser visto na Figura 5.

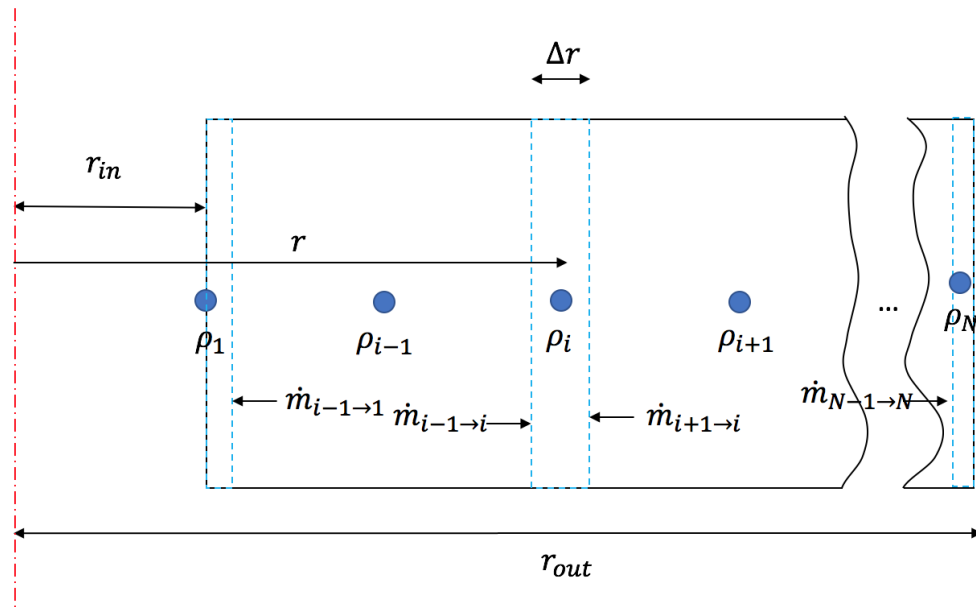


Figura 5 - Representação gráfica de um balanço das espécies em um volume de controle cilíndrico.

Fonte: Autoria própria.

#### 4.1.1 Discretização no nó central

A equação (8) representa o balanço de massa no nó central:

$$\dot{m}_{AR} + \dot{m}_{AL} = \dot{m}_{A,ACU} \quad (8)$$

e os termos  $\dot{m}_{AR}$  (fluxo mássico da espécie A que entra no volume de controle pela direita),  $\dot{m}_{AL}$  (fluxo mássico da espécie A que entra no volume de controle pela esquerda) e  $\dot{m}_{A,ACU}$  (fluxo mássico da espécie A que acumula no volume de controle) estão exemplificados nas equações (9), (10) e (11) na forma explícita, respectivamente:

$$\dot{m}_{AL} = D_{AB} 2\pi L \left( r_i - \frac{\Delta r}{2} \right) \left( \frac{\rho_{i-1}^p - \rho_i^p}{\Delta r} \right) \quad (9)$$

$$\dot{m}_{AR} = D_{AB} 2\pi L \left( r_i + \frac{\Delta r}{2} \right) \left( \frac{\rho_{i+1}^p - \rho_i^p}{\Delta r} \right) \quad (10)$$

$$\dot{m}_{A,ACU} = 2\pi r_i \Delta r L \left( \frac{\rho_i^{p+1} - \rho_i^p}{\Delta t} \right) \quad (11)$$

Isolando  $\rho_i^{p+1}$  na equação (8), obtém-se a equação (12)

$$\rho_i^{p+1} = \frac{D_{AB}\Delta t}{r_i\Delta r} \left[ \left( r_i + \frac{\Delta r}{2} \right) \left( \frac{\rho_{i+1}^p - \rho_i^p}{\Delta r} \right) + \left( r_i - \frac{\Delta r}{2} \right) \left( \frac{\rho_{i-1}^p - \rho_i^p}{\Delta r} \right) \right] + \rho_i^p \quad (12)$$

#### 4.1.2 Discretização no nó interno

A equação (13) representa o balanço de massa no nó interno:

$$\dot{m}_{AR} + \dot{m}_{AL} = \dot{m}_{A,ACU} \quad (13)$$

como pode ser visto na Figura 5 por questão de simetria  $\dot{m}_{AL} = 0$  e os termos  $\dot{m}_{AR}$  e  $\dot{m}_{ACU}$  estão exemplificados nas equações (14) e (15), respectivamente:

$$\dot{m}_{AR} = D_{AB}2\pi L \left( r_1 + \frac{\Delta r}{2} \right) \left( \frac{\rho_2^p - \rho_1^p}{\Delta r} \right) \quad (14)$$

$$\dot{m}_{A,ACU} = 2\pi r_1 L \frac{\Delta r}{2} \left( \frac{\rho_1^{p+1} - \rho_1^p}{\Delta t} \right) \quad (15)$$

Como  $r_1$  é igual a zero, substituindo as equações (14) e (15) na equação (13), obtém-se a equação (16)

$$\rho_2^p = \rho_1^p \quad (16)$$

#### 4.1.3 Discretização no nó externo

A equação (17) representa o balanço de massa no nó externo:

$$\dot{m}_{AR} + \dot{m}_{AL} = \dot{m}_{A,ACU} \quad (17)$$

como não há fluxo mássico de fora da parede para dentro dela o termo  $\dot{m}_{AR}$  é igual a zero os termos  $\dot{m}_{AL}$  e  $\dot{m}_{A,ACU}$  estão exemplificados nas equações (18) e (19), respectivamente:

$$\dot{m}_{AL} = D_{AB}2\pi L \left( r_N - \frac{\Delta r}{2} \right) \left( \frac{\rho_N^p - \rho_{N-1}^p}{\Delta r} \right) \quad (18)$$

$$\dot{m}_{A,ACU} = 2\pi r_N L \frac{\Delta r}{2} \left( \frac{\rho_N^{p+1} - \rho_N^p}{\Delta t} \right) \quad (19)$$

Substituindo as equações (18) e (19) na equação (17), obtém-se a equação (20)

$$\rho_N^{p+1} = \left( \frac{2D_{AB}\Delta t}{\Delta r^2} + \frac{D_{AB}\Delta t}{r_n\Delta r} + 1 \right) \rho_N^p - \left( \frac{2D_{AB}\Delta t}{\Delta r^2} + \frac{D_{AB}\Delta t}{r_n\Delta r} \right) \rho_{N-1}^p \quad (20)$$

## 4.2 Discretização da Equação da Conservação da Energia

Para se discretizar a Equação da energia, foi feito um balanço de energia para um volume de controle diferencial para o nó central e um para o nó interno. Como pode ser visto na Figura 6.

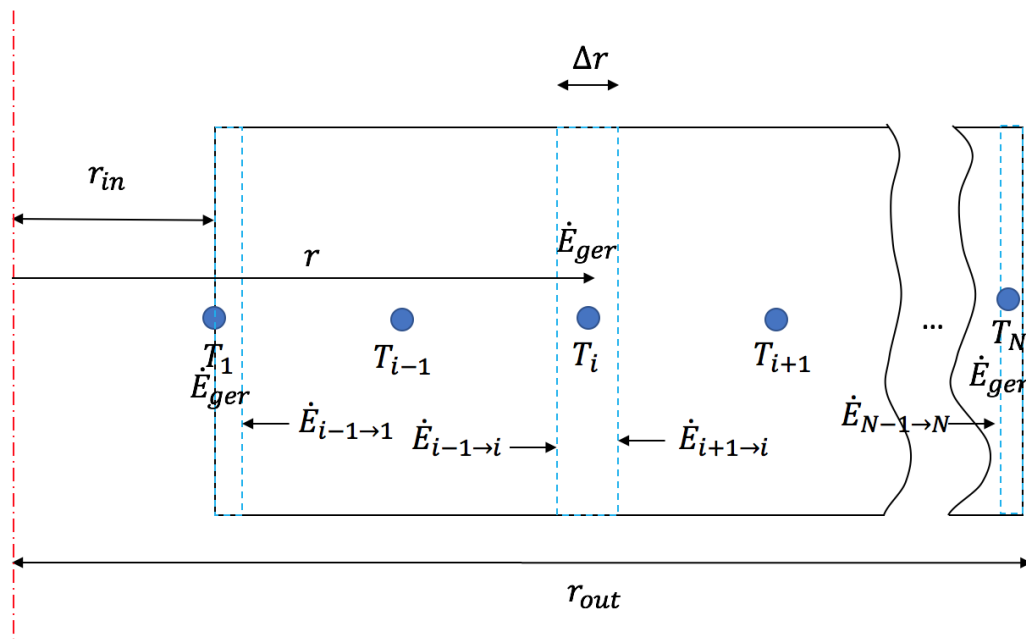


Figura 6 - Representação gráfica de um balanço de energia em um volume de controle cilíndrico.

Fonte: Autoria própria.

### 4.2.1 Discretização da Equação da Conservação da Energia no nó central

A equação (21) representa o balanço de energia no nó central:



$$\dot{E}_L + \dot{E}_R + \dot{E}_{ger} = \dot{E}_{acu} \quad (21)$$

e os termos  $\dot{E}_L$  (energia que entra no volume de controle pela esquerda),  $\dot{E}_R$  (energia que entra no volume de controle pela direita),  $\dot{E}_{ger}$  (energia gerada no volume de controle) e  $\dot{E}_{ACU}$  (energia acumulada no volume de controle) estão exemplificados nas equações (22), (23), (24) e (25), respectivamente:

$$\dot{E}_L = \frac{k2\pi L}{\Delta r} \left( r_i - \frac{\Delta r}{2} \right) (T_{i-1}^p - T_i^p) \quad (22)$$

$$\dot{E}_R = \frac{k2\pi L}{\Delta r} \left( r_i + \frac{\Delta r}{2} \right) (T_{i+1}^p - T_i^p) \quad (23)$$

$$\dot{E}_{ger} = \varphi n r_i 2\pi L \Delta r \quad (24)$$

$$\dot{E}_{acu} = \rho_{oil} c_p (2\pi L r_i \Delta r) \left( \frac{T_i^{p+1} - T_i^p}{\Delta t} \right) \quad (25)$$

Isolando  $T_i^{p+1}$  na equação (21), obtém-se a equação (26)

$$T_i^{p+1} = \frac{k\Delta t}{\rho_{oil} c_p r_i \Delta r^2} \left[ \left( r_i - \frac{\Delta r}{2} \right) (T_{i-1}^p) + \left( r_i + \frac{\Delta r}{2} \right) (T_{i+1}^p) \right] + \left( 1 - \frac{2k\Delta t}{\rho_{oil} c_p \Delta r^2} \right) T_i^p + \frac{k\varphi n \Delta t}{\rho_{oil} c_p} \quad (26)$$

#### 4.2.2 Discretização da Equação da Conservação da Energia no nó interno

A equação (27) representa o balanço de energia no nó interno:

$$\dot{E}_L + \dot{E}_R + \dot{E}_{ger} = \dot{E}_{acu} \quad (27)$$

e os termos  $\dot{E}_L$  (energia que entra no volume de controle pela esquerda) é igual a zero,  $\dot{E}_R$  (energia que entra no volume de controle pela direita),  $\dot{E}_{ger}$  (energia gerada no volume de controle) e  $\dot{E}_{ACU}$  (energia acumulada no volume de controle) estão exemplificados nas equações (28), (29) e (30), respectivamente:

$$\dot{E}_R = \frac{k2\pi L}{\Delta r} \left( r_1 + \frac{\Delta r}{2} \right) (T_2^p - T_1^p) \quad (28)$$

$$\dot{E}_{ger} = \varphi_n r_1 \pi L \Delta r \quad (29)$$

$$\dot{E}_{acu} = \rho_{oil} c_p (\pi L r_1 \Delta r) \left( \frac{T_1^{p+1} - T_1^p}{\Delta t} \right) \quad (30)$$

Como  $r_1$  é igual a zero, substituindo as equações (28), (29) e (30) na equação 27, obtêm-se a equação (31):

$$T_2^p = T_1^p \quad (31)$$

### 4.3 Condições de contorno

#### 4.3.1 Temperatura

Assume-se que a parede do oleoduto é mantida a uma temperatura constante  $T_1$ , abaixo da temperatura de precipitação do petróleo. Nesse caso as condições de contorno são:

$$T(R_N, t) = T_1(\text{constante}) \quad (32)$$

Por condição de simetria sabe-se o fluxo de calor em  $R_0$  é igual a zero, dessa forma obtêm-se a condição de contorno abaixo, demonstrada pela equação (33):

$$\frac{\partial T}{\partial r} = 0, \quad r_1 = 0 \quad (33)$$

Essa pode ser uma boa aproximação quando o tubo está limpo (sem deposição). Se a condutividade térmica  $k$ , da parafina e do petróleo são aproximadamente iguais, então a equação (32) serve mesmo depois que a deposição iniciar. A condição inicial do problema é estabelecida pela equação (34):

$$T(r, 0) = T_0(\text{constante}), \quad 0 \leq r \leq R_N \quad (34)$$

#### 4.3.2 Concentração mássica

A condição de contorno no raio da tubulação ( $R_N$ ) é de impermeabilidade, ou seja, não existem transferência de massa (espécie A) além desse nó (analogia com a condição adiabática na conservação de energia), como está demonstrado na equação (35), abaixo:

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial r}(R_N, t) = 0 \quad (35)$$

No centro da tubulação ( $R_0$ ), tem-se uma condição de simetria, semelhante com a condição de contorno explicada acima, ou seja:

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial r}(R_0, t) = 0 \quad (36)$$

Como no tempo inicial a temperatura é constante no interior do cilindro. Então obtém-se a condição inicial para a concentração mássica da espécie A, através da equação (35):

$$\rho_A(r, 0) = \rho_0(\text{constante}), \quad 0 \leq r \leq R_N \quad (37)$$

## 5 DISCUSSÃO DE RESULTADOS

### 5.1 Refino de Malha

Antes de gerar os resultados, foi feito um teste de malha simples para encontrar os valores adequados de  $\Delta r$  e  $\Delta t$  e respeitando os critérios de estabilidade para as equações (12), (20) e (26), que diz que os termos em frente a  $\rho_N^p$  e  $T_i^p$  devem ser maiores do que zero ou seja:

$$\frac{D_{AB}\Delta t \left( \frac{-r_i - \frac{1}{2}\Delta r}{\Delta r} + \frac{-r_i + \frac{1}{2}\Delta r}{\Delta r} \right)}{r_i\Delta r} + 1 > 0 \quad (38)$$

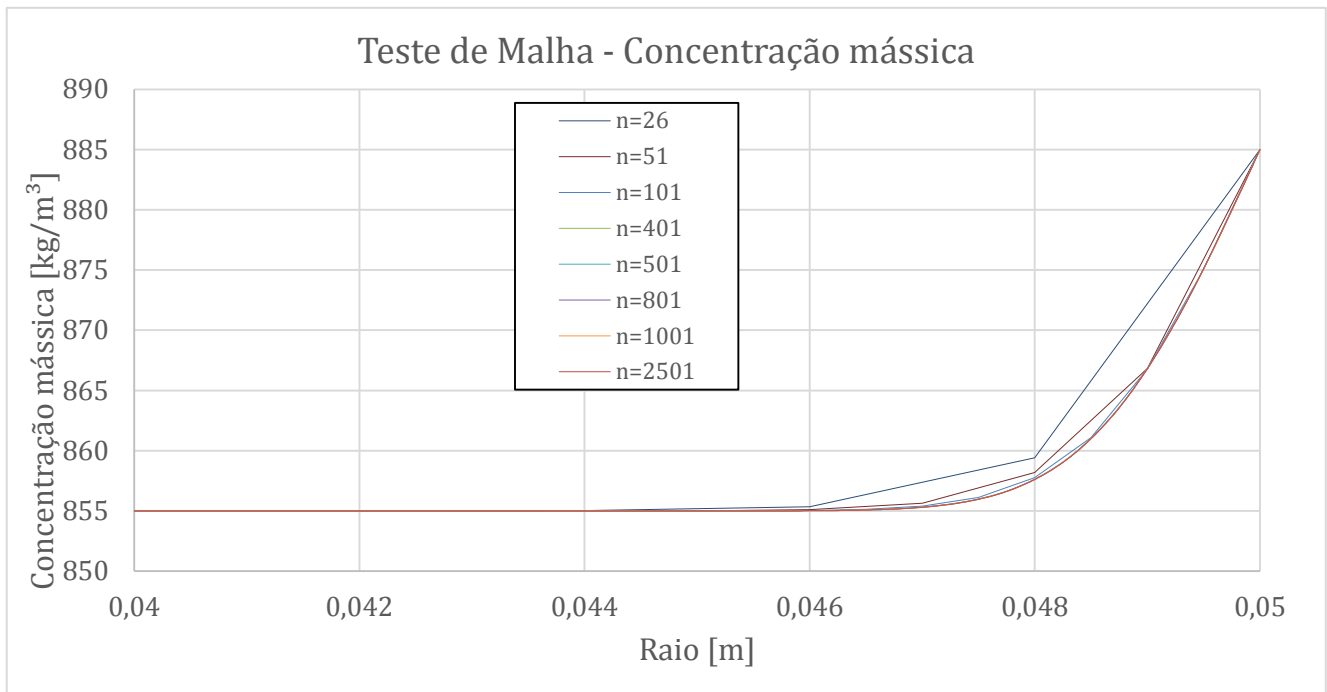
$$\left( \frac{2D_{AB}\Delta t}{\Delta r^2} + \frac{D_{AB}\Delta t}{r_n\Delta r} + 1 \right) > 0 \quad (39)$$

$$\left( 1 - \frac{2k\Delta t}{\rho_{oil}c_p\Delta r^2} \right) > 0 \quad (40)$$

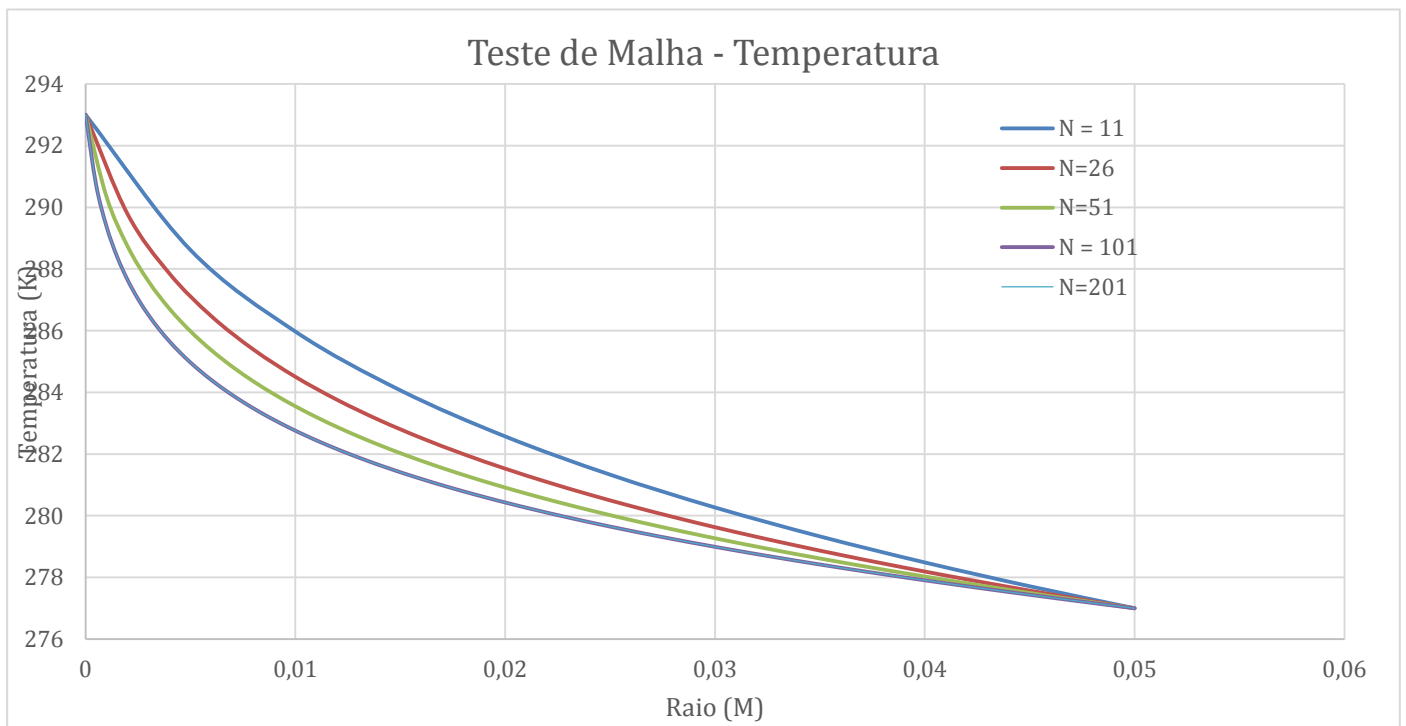
Dessa forma, escolhendo  $\Delta t$  como 1 segundo, variou-se o valor de  $\Delta r$  até que as curvas geradas, tivessem variações tão pequenas, que pudessem ser consideradas desprezíveis. O primeiro gráfico gerado foi a da concentração específica versus raio no em um tempo de 10 horas, como pode ser visto abaixo na Figura 7:

Desta maneira, determinou-se que para  $\Delta r = 0,0005(m)$ ,  $\Delta t = 1(s)$  e  $N = 101$  os valores obtidos já estavam refinados o suficiente de maneira que mais algum aumento de refino só resultaria em mais uso de capacidade computacional do computador, diminuindo desta forma a eficiência do programa.

Na sequência foi feito o mesmo procedimento para a equação da energia (27). E Foi obtido o gráfico temperatura versus raio em um tempo de 10 horas, Figura 8:



**Figura 7 – Teste de Malha – Concentração mássica**  
 Autoria Própria



**Figura 8 – Gráfico Teste de Malha – Temperatura**  
 Autoria Própria

Como para  $\Delta t$  igual a 1 segundo,  $\Delta r$  não pode ser menor do que 0,0005 metros (N não pode ser maior do que 101) para que o critério de estabilidade seja cumprido. Desta forma foi simulado para valores de  $\Delta t$  igual a 0,25 segundo e  $\Delta r$  igual a 0,00025 metros (N igual a 201), porém como os valores obtidos não variaram dos obtidos para N igual a 101. Foi escolhido usar  $\Delta r = 0,0005(m)$ ,  $\Delta t = 1(s)$  e  $N = 101$  na implementação do programa.

## 5.2 Valores das constantes

As constantes usadas na implementação do programa estão na tabela 1. Esses dados foram obtidos do trabalho de Svendsen (2012) . Considera-se uma mistura binária de hidrocarbonetos, por simplicidade. O subscrito A refere-se ao componente parafínico na mistura binária A+B.

Tabela 1 – Valores das Constantes (Svendsen 2012)

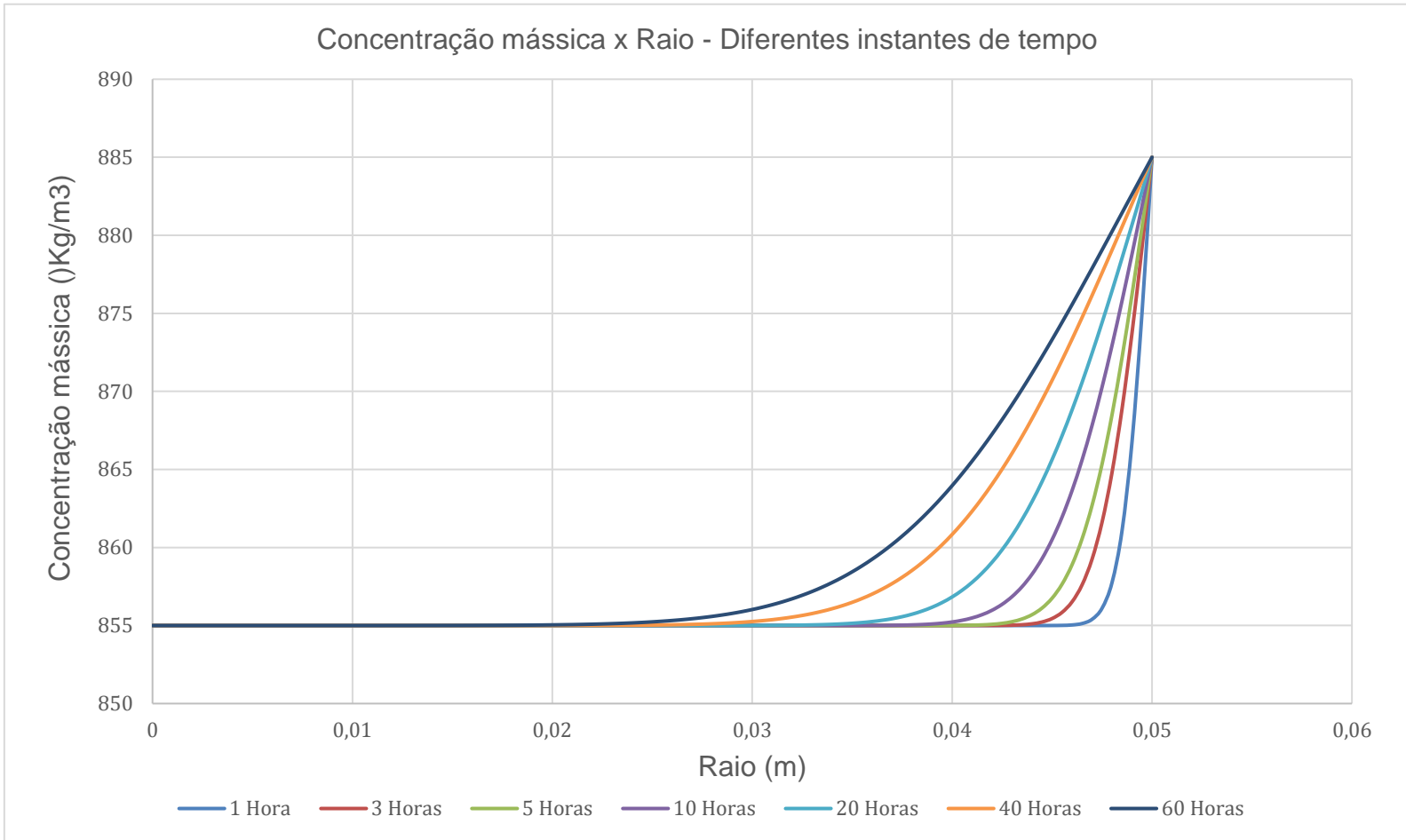
| <i>Constante</i> | <i>Valor</i>           | <i>Unidade</i>     |
|------------------|------------------------|--------------------|
| $\varphi n$      | 181,45                 | J/m <sup>3</sup> s |
| $D_{AB}$         | $1,876 \cdot 10^{-10}$ | m <sup>2</sup> /s  |
| $\rho_{oil}$     | 855                    | Kg/m <sup>3</sup>  |
| $c_p$            | 1920                   | J/KgK              |
| $T_1$            | 277                    | K                  |
| $T_0$            | 293                    | K                  |
| $M_A$            | 530                    | Kg/kmol            |
| $M_B$            | 215                    | Kg/kmol            |
| $\Delta H_A$     | 34.9                   | KJ/kmol            |
| $\Delta H_B$     | 107.8                  | KJ/kmol            |
| $R_N$            | 0,05                   | m                  |
| $R_1$            | 0                      | m                  |

|          |       |                    |
|----------|-------|--------------------|
| $k$      | 0,134 | W/mK               |
| $T_{fA}$ | 341   | K                  |
| $T_{fA}$ | 272   | K                  |
| $\rho_N$ | 885   | KgA/m <sup>3</sup> |

### 5.3 Resultados gráficos

Para que os resultados obtidos através do programa implementado em Fortran possam ser mais facilmente compreendidos e visualizados, eles serão apresentados de forma gráfica.

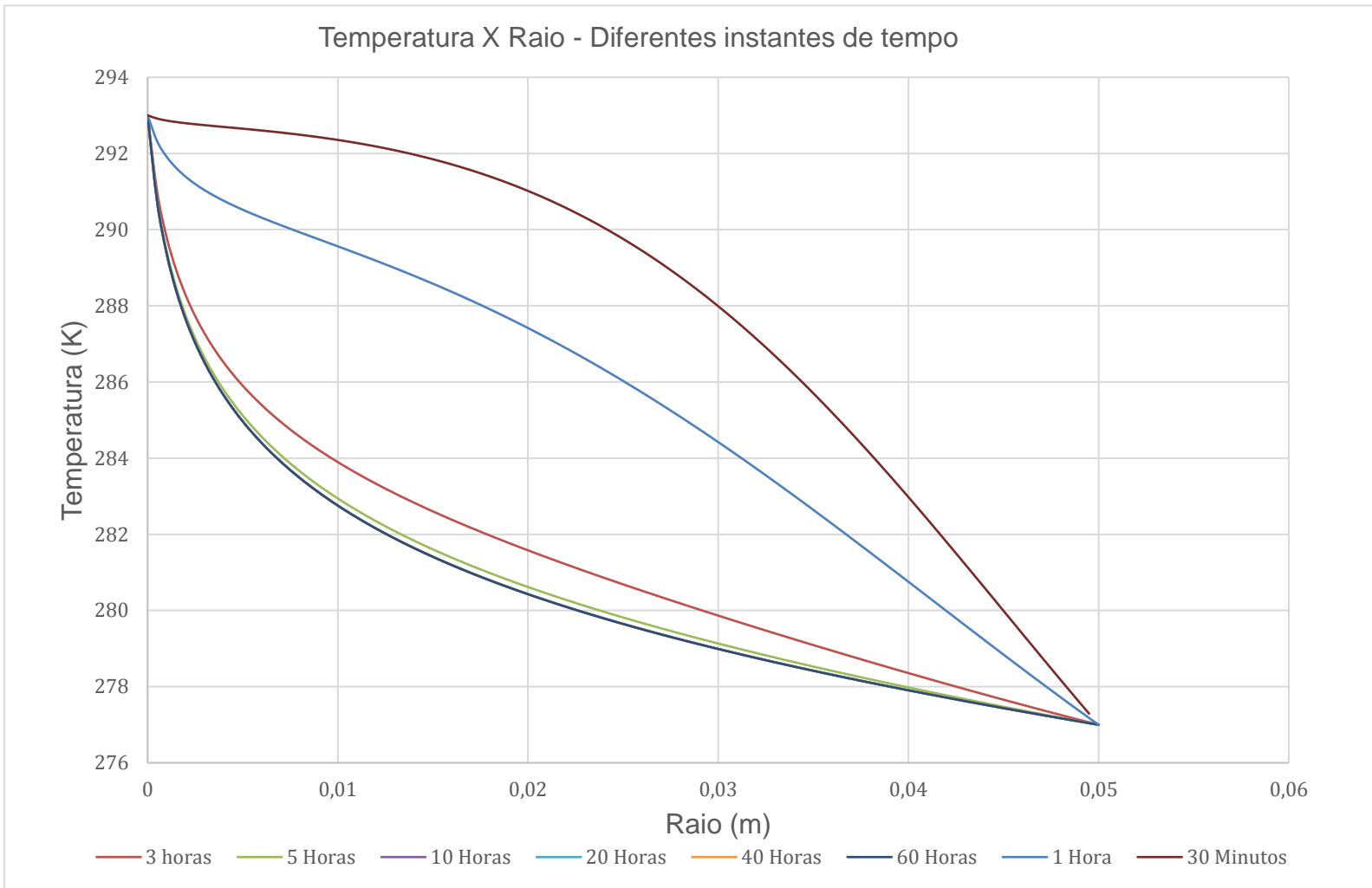
O primeiro gráfico de resultados, Figura 9, gerado foi o de concentração mássica versus raio para diferentes instantes de tempo. Nele observa-se que devido a difusão molecular há um aumento da concentração mássica na direção da parede do cilindro, o que levará a deposição do componente parafínico. Isso ocorre devido a existência de um gradiente de temperatura radial no interior do cilindro, que por sua vez estimula o início de um gradiente de concentração mássica.



**Figura 9 – Concentração mássica x Raio – Diferentes Instantes de Tempo**  
**Autoria Própria**

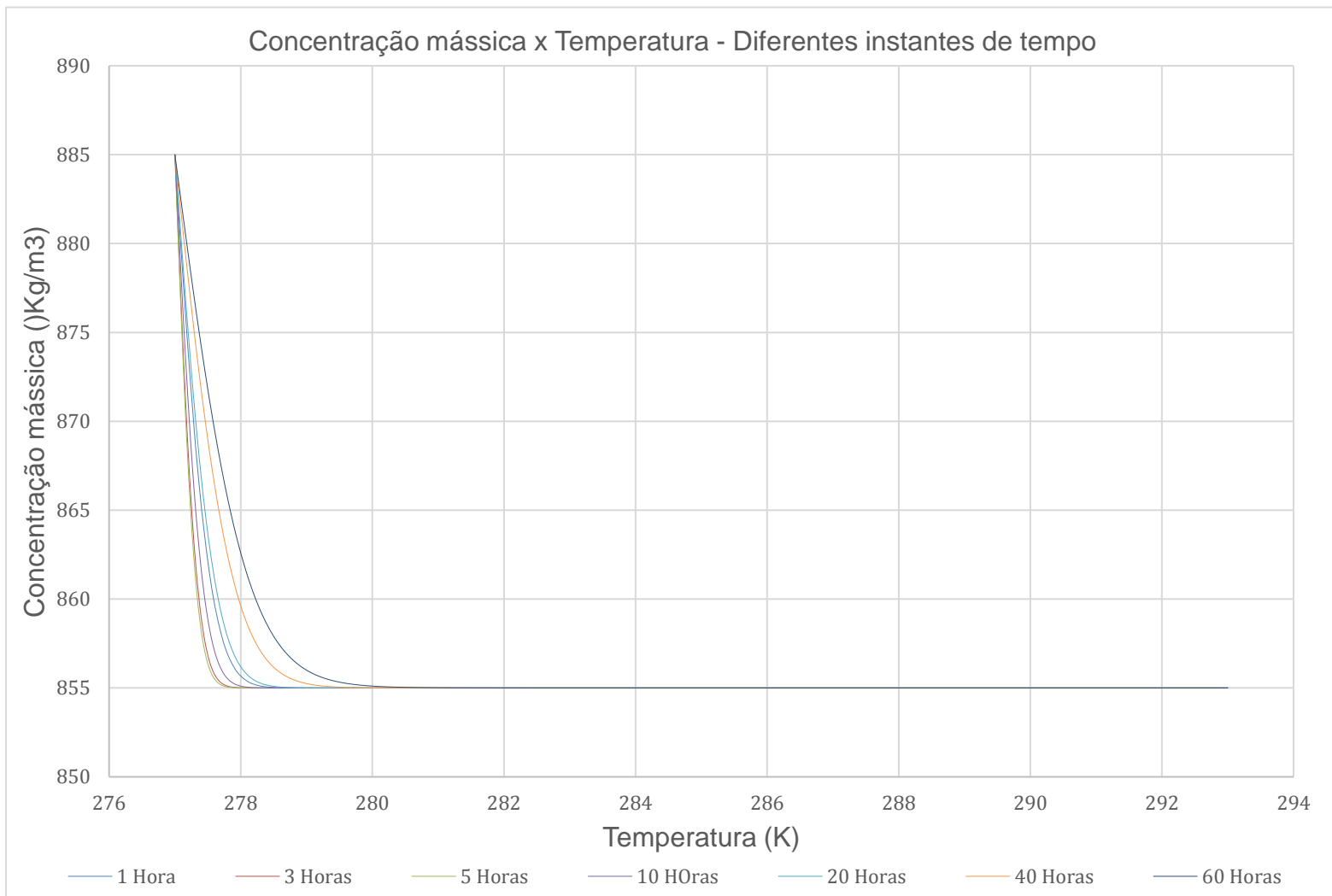
No gráfico temperatura versus raio, Figura 10, pode-se observar que conforme o tempo aumenta a temperatura vai diminuindo na direção da parede, o que proporciona um gradiente de temperatura radial. Possibilitando desta forma que ocorra deposição de parafina via difusão molecular.





**Figura 10 - Temperatura X Raio – Diferentes instantes de tempo**  
**Autoria Própria**

Ainda é apresentado na Figura 11 o gráfico concentração mássica versus temperatura para diferentes instantes de tempo. Nele observa-se que devido ao gradiente de temperatura radial ocorre um aumento da concentração mássica com o passar do tempo.



**Figura 11 – Concentração mássica X Temperatura – Diferentes Instantes de Tempo  
Autoria Própria**

Uma vez que se conhece a distribuição de concentração mássica do componente parafínico (A) na mistura binária, o próximo passo seria obter a deposição de parafina na parede da tubulação, ou seja, a espessura de parafina em função do tempo.

Sugere-se primeiramente obter a massa de parafina depositada em função do tempo:

$$M_A(t) = 2\pi L \int_0^t R_A j_A dt \quad (41)$$

onde  $R_A$  seria o raio útil ao escoamento, que é função do tempo, e  $j_A$  o fluxo mássico (obtido da lei de Fick) em  $\text{kg/m}^2 \text{ s}$ .

Baseando-se no trabalho de Svendsen (1993), para o cálculo de deposição e espessura da parede de parafina:

$$R_A(t) = \left( R_0 - \frac{1}{\pi \rho_{Aa}} \right) \quad (42)$$

onde  $R_0$  é o raio interno da tubulação em  $t=0$  e  $\rho_{Aa}$  é a concentração mássica média de parafina ao longo da direção radial. Assim, a espessura de deposição seria:

$$h(t) = R_0 - R_w(t) \quad (43)$$

Sendo assim, fica aqui sugerido a implementação da metodologia explanada acima para o cálculo da espessura de deposição.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Uma modelagem matemática para o gradiente de concentração mássica e para o gradiente de temperatura no interior do oleoduto para o caso de fluxo de petróleo igual a zero (o que representa o caso de uma parada programada da produção, ou uma parada de emergência) foi obtida. Os resultados obtidos através de uma implementação numérica do problema foram expostos graficamente a fim de facilitar a visualização dos dados gerados.

Observou-se uma acumulação de concentração do composto parafínico na parede da tubulação, o que leva à deposição dos cristais de parafina e a uma redução na área útil do escoamento. Optou-se por usar uma mistura binária de hidrocarbonetos, o que inicialmente facilitou a visualização gráfica desse tipo de comportamento.

Dada a complexidade do problema de deposição de parafinas, várias simplificações se fizeram necessárias neste trabalho: Só foi considerada a deposição de parafinas através da difusão molecular; o fluxo de óleo foi considerado nulo; foi considerado que o óleo é constituído apenas de dois hidrocarbonetos. Essas simplificações foram necessárias por este ser um trabalho inicial na área de deposição de parafinas na UTFPR.

Apesar da simplicidade da modelagem matemática apresentada no presente trabalho, gostaria-se de ressaltar a multidisciplinaridade ao qual entrou-se em contato durante a execução do mesmo. Foram estudados tópicos de transferência de massa, transferência de calor, além de termodinâmica de misturas.

Fica sugerido para os próximos trabalhos calcular os efeitos da deposição via dispersão por cisalhamento, que é o mecanismo que causa mais deposição quando o gradiente de temperatura é pequeno e simular a deposição de parafina também quando durante a produção do petróleo, ou seja, quando o fluxo de óleo é diferente de zero.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

**Balço Energético Nacional 2015**, Ministério de Minas e Energia. Disponível em [www.mme.gov.br](http://www.mme.gov.br).

WANG M., TIAN L., DU R., **Reserach on the interaction patterns among the global crude oil imort dependency countries: A complex network approach**, Applied Energy 180 (2016) 779-791.

**World Energy Outlook 2015**, International Energy Agency. Disponível em [www.iea.org](http://www.iea.org).

KUMAR S., MAHTO V., **Emulsification of Indian heavy crude oil in water for its efficient transportation through offshore pipelines**, Chemical Engineering Research and Design 115 (2016) 34-43.

MARTÍNEZ-PALOU R. ET. AL., **Transportation of heavy and extra-heavy crude oil by pipeline: A review**, Journal of Petroleum Science and Engineering 75 (2011) 274-282.

SVENDSEN J. A., **Mathematical Modeling of Wax Deposition in Oil Pipelines Systems**, Hydro Research Centre, N-3901 Porsgrumm, Norway 1992.

HANSEN, J. H., A. FREDENSLUND, K. SCHOU PEDERSEN, AND H.P. RENNINGSSEN, **A Thermodynamic Model for Predicting Wax Formation in Crude Oils**, AIChE J., 34(12), 1937 (1988).

WON, K. W., **Thermodynamics for Solid Solution-Liquid-Vapor Equilibria: Wax Phase Formation from Heavy Hydrocarbon Mixtures**, Fluid Phase Equilibria, 30, 265 (1986).

VENKATESAN R., NAGARAJAN N. R., PASO K. YI W. B., SASTRY A. M., FOGLER H. S., **The strength of paraffin gels formed under static and flow conditions**, Chemical Engineering Science 60 (2005) 3587-3598.

HAMOUDA A. A., VIKEN B. K., **Mathematical Modeling of Wax Deposition in Oil Pipelines Systems**, AIChE Journal, August (1993).

- BURGUER E. D., PERKINS T. K., STRIEGLER J.H., **Studies of Wax Deposition in the Trans Alaska Pipeline**, Journal of Petroleum Engineering (June 1981) 1075 – 1086
- COX R. G., MASON S. G., **Suspended Particles in Fluid Through Tubes**, Annual Review of Fluid Mechanics 3 (1971) 291 – 316
- RIBEIRO F. S., MENDES P. R. S., BRAGA S.L., **Obstruction of Pipelines due to Paraffin Deposition During the Flow of Crude Oils**, Elsevier Science Ltd 40 (1997), p. 4319 – 4328
- HUANG Z., LEE H. S., SENRA M., FOGLER S., **A Fundamental Model of Wax Deposition in Subsea Oil Pipelines**, American Institute of Chemical Engineers Journal 57 (2011) 2955 – 2964
- KOK M. V., SARACOGLU O., **Mathematical Modelling of Wax Deposition in Crude Oil Pipeline Systems**, Dept. of Petroleum and Natural Gas Eng. Middle East Technical University, 06531, Ankara-Turkey (2000) 1-7
- SINGH P., VENKATESAN R., FOGLER H.S., NAGARAJAN N., **Formation and Aging of Incipient Thin Film Wax-Oil Gels**, American Institute of Chemical Engineers Journal 46 (2000) 1059 – 1074
- GOMES E. A. S., **Estudo da cristalização de parafinas em sistemas solventes/tenso ativos/água**, Tese (Doutorado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, (2009).
- AKBAZARDEH K., ZOUGARI M., **Introduction to a Novel Approach for Modelling Wax Deposition in Fluid Flows**, American Chemical Society Volume 47 (2008), 953-963
- FERZIGER J.H., PERIC M., **Computational Methods for Fluid Dynamics**, 3 ed., Berlin, (2002)