



**Luis Renato Minchola Morán**

**Simulação Numérica da Deposição de Parafina em Dutos  
de Petróleo. Avaliação dos Mecanismos de Difusão  
Molecular e Difusão Browniana**

**Dissertação de Mestrado**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Angela Ourivio Nieckele

Co-orientador: Prof. Luis Fernando Alzuguir Azevedo

Rio de Janeiro  
Setembro de 2007



**Luis Renato Minchola Morán**

**Simulação Numérica da Deposição de Parafina em Dutos  
de Petróleo. Avaliação dos Mecanismos de Difusão  
Molecular e Difusão Browniana**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

**Angela Ourivio Nieckele**

Orientador

Departamento de Engenharia Mecânica – PUC-Rio

**Luis Fernando Alzuguir Azevedo**

Co-orientador

Departamento de Engenharia Mecânica – PUC-Rio

**Geraldo Afonso Spinelli Martins Ribeiro**

Exploração e Produção – Petrobras

**Sérgio Leal Braga**

Departamento de Engenharia Mecânica – PUC-Rio

**Prof. José Eugenio Leal**

Coordenador Setorial do Centro

Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 24 de Setembro de 2007

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

### **Luis Renato Minchola Morán**

Graduou-se em Engenharia Mecânica Universidad Nacional de Trujillo - Perú em 2000.

#### Ficha Catalográfica

Minchola Morán, Luis Renato

Simulação numérica da deposição de parafina em dutos de petróleo: avaliação dos mecanismos de difusão molecular e difusão browniana / Luis Renato Minchola Morán ; orientadora: Angela Ourivio Nieckele ; co-orientador: Luis Fernando Alzuguir Azevedo. – 2007.

104 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Setembro, 2007.

Inclui bibliografia

1. Engenharia mecânica – Teses. 2. Deposição de parafina. 3. Difusão molecular. 4. Difusão browniana. 5. Simulação numérica. I. Nieckele, Angela Ourivio. II. Azevedo, Luis Fernando Alzuguir. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Mecânica. IV. Título.

CDD: 621

## Agradecimentos

A minha orientadora, Professora Angela Ourivio Nieckele, e meu Co-orientador, professor Luis Fernando Alzuguir Azevedo, pelo apoio, e orientação durante o desenvolvimento do curso de mestrado.

A toda minha família, em especial para meu pai, mãe, irmão, e esposa pelo apoio de sempre.

Aos professores da PUC-Rio pelo ensino excelente, e pelos conhecimentos adquiridos.

Aos meus amigos e colegas de Termociências, com quem sempre compartilhei idéias, nos apoiamos nos estudos e em especial pela amizade.

Ao Departamento de Engenharia Mecânica da PUC-Rio e seus funcionários pela colaboração.

Finalmente minha gratidão à CAPES e à PUC-Rio pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido possível.

## Resumo

Minchola Morán, Luis Renato; Nieckele, Ângela Ourívio; Azevedo, Luis Fernando Alzuguir; “Simulação Numérica da Deposição de Parafina em Dutos de Petróleo. Avaliação dos Mecanismos de Difusão Molecular e Difusão Browniana” Rio de Janeiro 2007. 104p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica de Rio de Janeiro.

Deposição de parafinas é um dos mais críticos problemas operacionais no transporte de óleo cru, nos dutos que operam em ambientes frios. Portanto, uma predição acurada da deposição de parafinas é crucial para o projeto eficiente de linhas submarinas. Infelizmente, a deposição de parafinas é um processo complexo e os mecanismos de deposição ainda não são bem compreendidos. Visando identificar a importância relativa dos diferentes mecanismos de deposição, dois deles foram investigados: Difusão Molecular e Browniana. Para determinar a quantidade de depósito, as equações de conservação de massa, quantidade de movimento linear, energia, concentração da mistura e concentração da parafina fora da solução foram resolvidas numericamente pelo método de volumes finitos. Um sistema de coordenadas móveis não ortogonais que se adapta a interface do depósito da parafina foi empregado. Apesar da obtenção de uma concordância razoável do perfil de depósito, obtido com os mecanismos selecionados no regime laminar, com resultados disponíveis na literatura, uma discrepância significativa foi observada durante o transiente. O emprego do mecanismo de difusão browniana levou a uma pequena melhora na predição da solução nas regiões sub-resfriadas. A influência do regime turbulento como o mecanismo de difusão molecular também foi investigado, empregando o modelo de turbulência para baixo Reynolds  $\kappa - \epsilon$ . Os resultados obtidos apresentaram coerência física, com uma taxa menor de aumento do depósito com o tempo, pois a região próxima à interface com temperatura abaixo da temperatura de aparecimento de cristais é menor no regime turbulento.

## Palavras-chaves

Deposição de Parafina, Difusão Molecular, Difusão Browniana, Simulação Numérica.

## Abstract

Minchola Morán, Luis Renato; Nieckele, Ângela Ourivio; Azevedo, Luis Fernando Alzuguir; “Numerical Simulation of Wax Deposition in Petroleum Lines. Assesment of Molecular Diffusion and Brownian Diffusion Mechanisms” Rio de Janeiro 2007. 104p. MSc. Dissertation – Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica de Rio de Janeiro.

Wax deposition is one of the major critical operational problems in crude oil pipelines operating in cold environments. Therefore, accurate prediction of the wax deposition is crucial for the efficient design of subsea lines. Unfortunately, wax deposition is a complex process for which the mechanisms are still not fully understood. Aiming at the identification of the relative importance of the different deposition mechanisms, two of them were investigated: Molecular and Brownian Diffusion. To determine the amount of deposit, the conservation equations of mass, momentum, energy, concentration of the mixture and wax concentration outside the solution were numerically solved with the finite volume method. A non-orthogonal moving coordinate system that adapts to the wax interface deposit geometry was employed. Although for the laminar regime, the deposition profile predicted with the selected deposition mechanisms presented a reasonable agreement with available literature results for the steady state regime, a significant discrepancy was observed during the transient. The employment of the Brownian diffusion mechanism led to only a small improvement in the transient solution prediction in sub-cooled regions. The influence of the turbulent regime with the Molecular diffusion mechanism was also investigated by employing the Low Reynolds  $\kappa - \varepsilon$  turbulence model. The results obtained were physically coherent, presenting a smaller deposit thickness, since the region with temperature below the wax appearance temperature is smaller in the turbulent regime.

## keywords

Wax Deposition, Molecular Diffusion, Brownian Diffusion, Numerical Simulation.

## Sumário

<b>1. Introdução</b>	<b>18</b>
1.1. Objetivo	20
1.2. Organização do trabalho	20
<b>2. Revisão Bibliográfica</b>	<b>21</b>
2.1. Características da parafina	21
2.2. Mecanismos de deposição	21
2.2.1. Difusão molecular	22
2.2.2. Difusão browniana	22
2.2.3. Dispersão por cisalhamento	23
2.3. Modelos de deposição de parafina	24
<b>3. Modelagem Matemática</b>	<b>28</b>
3.1. Descrição do experimento	28
3.1.1. Massa específica da mistura óleo Spindle/parafina	30
3.1.2. Solubilidade da parafina	31
3.2. Modelagem do crescimento do depósito de parafina	32
3.2.1. Mecanismos de difusão molecular e difusão browniana	32
3.3. Equações de Conservação	34
3.3.1. Propriedades termofísicas	37
3.3.2. Modelagem do escoamento turbulento	38
3.4. Geração de partículas sólidas	41
3.4.1. Solubilidade e supersaturação	41
3.4.2. Nucleação	43

3.5. Formulação em coordenadas curvilíneas	44
3.5.1. Equação de conservação de massa	47
3.5.2. Equação de conservação da quantidade de movimento linear	48
3.5.3. Equação de conservação da energia	49
3.5.4. Equação de concentração da mistura óleo/parafina	50
3.5.5. Equação da concentração da parafina sólida fora da solução	50
3.5.6. Equação de conservação do modelo $\kappa$ - $\epsilon$	51
3.6. Condições iniciais e de contorno	51
<b>4. Método Numérico de Resolução</b>	<b>54</b>
4.1. Equação de conservação de massa	55
4.2. Equação de conservação de uma grandeza escalar	56
4.2.1. Esquema de interpolação	59
4.3. Equação de conservação de quantidade de movimento	60
4.4. Acoplamento velocidade pressão	63
4.5. Esquema de tratamento na interface	65
4.6. Esquema de solução do sistema algébrico	65
4.6.1. Critério de convergência	66
4.7. Procedimento da solução	66
<b>5. Resultados</b>	<b>68</b>
5.1. Modelo de difusão molecular	69
5.2. Modelo do movimento browniano com a difusão molecular	87



5.3. Modelo de deposição por difusão para o regime turbulento	90
---	----

<b>6. Conclusões, e Sugestões</b>	<b>99</b>
-----------------------------------	-----------

6.1. Conclusões	99
-----------------	----

6.2. Sugestões	101
----------------	-----

<b>7. Referências Bibliográficas</b>	<b>102</b>
--------------------------------------	------------

## Lista de Figuras

Figura 2.1 –	Perfil de concentração de cristais de parafina precipitados (Burger et al, 1981) .....	23
Figura 3.1 –	Detalhes da geometria, dimensões e materiais do canal, a) na vista principal, e, b) na vista transversal .....	29
Figura 3.2 –	Curvas da variação da massa específica da mistura óleo Spindle/parafina com a temperatura (°C). Traçado de uma linha de ajuste a os dados experimentais obtidos por Leiroz (2004) .....	31
Figura 3.3 –	Curvas da variação da solubilidade da mistura óleo/parafina, com a temperatura (°C). Traçado da curva de ajuste dos dados experimentais obtidos por Leiroz (2004) .....	31
Figura 3.4 –	Esquema do domínio computacional e dos eixos coordenado .....	32
Figura 3.5 –	Diagrama solubilidade supersaturação.....	42
Figura 3.6 –	Curva da taxa de nucleação com o nível de supersaturação .....	44
Figura 4.1 –	Esquema do volume de controle .....	54
Figura 4.2 –	Esquema dos componentes contravariantes e das pseudo-velocidades alinhadas na face e .....	61
Figura 5.1 –	Espessura da deposição de parafina no regime transiente para $Re=366$ .....	70
Figura 5.2 –	Perfil de temperatura para três diferentes posições axiais no canal e para quatro intervalos de tempo diferentes após iniciar o resfriamento, para $Re=366$ . (a) 1 minuto, (b) 3 minutos, (c) 5 minutos e (d) regime permanente .....	72

Figura 5.3 –	Perfil de concentração da mistura para três diferentes posições axiais no canal e para quatro intervalos de tempo diferentes após iniciar o resfriamento, para $Re=366$ . (a) 1 minuto, (b) 3 minutos, (c) 5 minutos e (d) regime permanente ...	73
Figura 5.4 –	Perfil de velocidade para três diferentes posições axiais no canal e para quatro intervalos de tempo diferentes após iniciar o resfriamento, para $Re=366$ . (a) 1 minuto, (b) 3 minutos, (c) 5 minutos e (d) regime permanente ..	75
Figura 5.5 –	Campo de temperatura, $Re=366$ . (a) 3 minutos, (b) regime permanente .....	76
Figura 5.6 –	Linhas de corrente, $Re=366$ . (a) 3 minutos, (b) regime permanente .....	76
Figura 5.7 –	Espessura da deposição de parafinas no regime transiente para $Re=516$ .....	77
Figura 5.8 –	Perfil de temperatura para três diferentes posições axiais no canal e para quatro intervalos de tempo diferentes após iniciar o resfriamento, para $Re=516$ . (a) 1 minuto, (b) 3 minutos, (c) 5 minutos e (d) regime permanente .....	78
Figura 5.9 –	Perfil de concentração da mistura para três diferentes posições axiais no canal e para quatro intervalos de tempo diferentes após iniciar o resfriamento, para $Re=516$ . (a) 1 minuto, (b) 3 minutos, (c) 5 minutos e (d) regime permanente ...	79
Figura 5.10 –	Perfil de velocidade para três diferentes posições axiais no canal e para quatro intervalos de tempo diferentes após iniciar o resfriamento, para $Re=516$ . (a) 1 minuto, (b) 3 minutos, (c) 5 minutos e (d) regime permanente .....	80
Figura 5.11 –	Espessura da deposição de parafinas no regime transiente para $Re=688$ .....	81

Figura 5.12 – Perfil de temperatura para três diferentes posições axiais no canal e para quatro intervalos de tempo diferentes após iniciar o resfriamento, para $Re=688$ . (a) 1 minuto, (b) 3 minutos, (c) 5 minutos e (d) regime permanente .....	81
Figura 5.13 – Perfil de concentração da mistura para três diferentes posições axiais no canal e para quatro intervalos de tempo diferentes após iniciar o resfriamento, para $Re=688$ . (a) 1 minuto, (b) 3 minutos, (c) 5 minutos e (d) regime permanente ....	82
Figura 5.14 – Perfil de velocidade para três diferentes posições axiais no canal e para quatro intervalos de tempo diferentes após iniciar o resfriamento, para $Re=688$ . (a) 1 minuto, (b) 3 minutos, (c) 5 minutos e (d) regime permanente .....	82
Figura 5.15 – Espessura da deposição de parafinas no regime transiente para $Re=856$ .....	83
Figura 5.16 – Perfil de temperatura para três diferentes posições axiais no canal e para quatro intervalos de tempo diferentes após iniciar o resfriamento, para $Re=856$ . (a) 1 minuto, (b) 3 minutos, (c) 5 minutos e (d) regime permanente .....	83
Figura 5.17 – Perfil de concentração da mistura para três diferentes posições axiais no canal e para quatro intervalos de tempo diferentes após iniciar o resfriamento, para $Re=856$ . (a) 1 minuto, (b) 3 minutos, (c) 5 minutos e (d) regime permanente ....	84
Figura 5.18 – Perfil de velocidade para três diferentes posições axiais no canal e para quatro intervalos de tempo diferentes após iniciar o resfriamento, para $Re=856$ . (a) 1 minuto, (b) 3 minutos, (c) 5 minutos e (d) regime permanente .....	84

Figura 5.19 –	Comparação experimental e numérica, da espessura da deposição da parafina no regime permanente, para diferentes Reynolds .....	85
Figura 5.20 –	Comparação experimental e numérica, da espessura da deposição da parafina no regime permanente, para diferentes Reynolds. (a) Campo de velocidade imposto (Romero, 2005). (b) Campo de velocidade determinado .....	86
Figura 5.21 –	Espessura da deposição de parafinas para o mecanismo de deposição de difusão molecular e para o mecanismo de difusão browniano e difusão molecular, para $Re=366$ .....	87
Figura 5.22 –	Perfil de concentração da parafina fora da solução para três diferentes posições axiais no canal e para quatro intervalos de tempo diferentes após iniciar o resfriamento, para $Re=856$ . (a) 1 minuto, (b) 3 minutos, (c) 5 minutos e (d) regime permanente ....	89
Figura 5.23 –	Espessura da deposição de parafinas para o mecanismo de deposição de difusão molecular e para o mecanismo de difusão browniano e difusão molecular, para $Re=366$ . Com o coeficiente de difusão browniano aumentado .....	90
Figura 5.24 –	Espessura da deposição de parafinas para o mecanismo de deposição de difusão molecular, para $Re=4000$ .....	91
Figura 5.25 –	Perfil de temperatura para três diferentes posições axiais no canal e para quatro intervalos de tempo diferentes após iniciar o resfriamento, para $Re=4000$ . (a) 1 minuto, (b) 3 minutos, (c) regime permanente .....	92
Figura 5.26 –	Perfil de concentração da mistura para três diferentes posições axiais no canal e para três intervalos de tempo diferentes após iniciar o	93

	resfriamento, para $Re=4000$ . (a) 1 minuto, (b) 3 minutos, (c) regime permanente .....	
Figura 5.27 –	Perfil de velocidade para três diferentes posições axiais no canal e para quatro intervalos de tempo diferentes após iniciar o resfriamento, para $Re=4000$ , (a) 1 minuto, (b) 3 minutos, (c) regime permanente .....	94
Figura 5.28 –	Perfil da energia cinética turbulenta para três diferentes posições axiais no canal e para três intervalos de tempo diferentes após iniciar o resfriamento, para $Re=4000$ . (a) 1 minuto, (b) 3 minutos, (c) regime permanente .....	95
Figura 5.29 –	Perfil da dissipação de energia para três diferentes posições axiais no canal e para três intervalos de tempo diferentes após iniciar o resfriamento, para $Re=4000$ . (a) 1 minuto, (b) 3 minutos, (c) regime permanente .....	96
Figura 5.30 –	Campo de temperatura, $Re=4000$ . (a) 1 minuto, (b) regime permanente .....	97
Figura 5.31 –	Campo de linhas de corrente, $Re=4000$ . (a) 1 minuto, (b) regime permanente .....	97
Figura 5.32 –	Campo de energia cinética turbulenta, $Re=4000$ . (a) 1 minuto, (b) regime permanente .....	98
Figura 5.33 –	Campo de dissipação de energia cinética turbulenta, $Re=4000$ . (a) 1 minuto, (b) regime permanente .....	98

## Lista de Símbolos

$a$	Altura do canal retangular.
$A_d$	Área de deposição.
$b$	Longitude horizontal do canal retangular.
$b_w, b_v$	Termos de fonte na equações de conservação de quantidade de movimento linear nas direções $x$ e $y$ , respectivamente.
$c_p$	Calor específico a pressão constante.
$c_\mu, c_{1\varepsilon}, c_{2\varepsilon}$	Constantes empíricas utilizadas no modelo de turbulência.
$D_m$	Coefficiente de difusão da mistura óleo/parafina.
$D_b$	Coefficiente de difusão browniano.
$d_p$	Diâmetro das partículas de parafina geradas.
$\bar{e}_\xi, \bar{e}_\eta$	Vetores unitários tangentes à curva de $\xi$ e $\eta$ .
$f_\mu, f_1, f_2$	Funções de amortecimento do modelo de turbulência.
$h_\xi, h_\eta$	Métricas referentes às direções $\xi$ e $\eta$ , respectivamente.
$Ja$	Jacobiano da transformação de coordenadas.
$k$	Condutividade térmica.
$K_B$	Constante de Boltzmann .
$\dot{m}$	Fluxo mássico da mistura óleo Spindle/parafina.
$\dot{m}_p$	Fluxo mássico da parafina depositada.
$\bar{n}_\xi, \bar{n}_\eta$	Vetores unitários normal à curva de $\xi$ e $\eta$ consnates.
$\dot{N}_N$	Taxa cinética de nucleação.
$p'$	Correção de pressão.
$P_\kappa$	Termo de produção da energia cinética turbulenta.
<b>Pr</b>	Número de Prandtl.
<b>Re</b>	Número de Reynolds.
$R_p$	Termo de geração de partículas na equação de conservação das partículas sólidas fora da solução.
<b>Sc</b>	Número de Smith para a mistura.

$Sc_p$	Número de Smith para a partícula sólida de parafina fora da solução.
$t$	Tempo.
$T$	Temperatura.
$u_g, v_g$	Componentes cartesianos da velocidade da malha nas direções $x$ e $y$ respectivamente
$u, v, w$	Componentes cartesianos da velocidade absoluta nas direções $x, y, z$ , respectivamente
$U, V$	Componentes contravariantes da velocidade relativa nas direções normais a $x$ e $y$ respectivamente.
$\tilde{U}, \tilde{V}$	Componentes contravariantes da velocidade relativa nas direções normais $\xi$ e $\eta$ respectivamente
$\vec{u}$	Vetor velocidade
$x, y$	Coordenadas cartesianas horizontal e vertical respectivamente
$\forall$	<i>Volume.</i>

### Abreviaturas

$SC$	Superfície de controle.
$VC$	Volume de controle.
$TDMA$	Algoritmo matricial tridiagonal.

### Símbolos gregos

$\alpha$	Difusividade térmica
$\alpha_\xi$ e $\alpha_\eta$	Área principal na direção normal a $\xi$ e $\eta$ , respectivamente.
$\beta_\xi, \beta_\eta$	Áreas normais aos fluxos de calor secundários, tangentes a $\xi$ e $\eta$ , respectivamente.
$\varepsilon$	Taxa de dissipação viscosa da energia cinética turbulenta.
$\phi^*$	Porosidade
$\phi$	Variável dependente na equação geral discretizada
$\Phi$	Quantidade física aleatória.
$\xi, \eta$	Coordenadas no plano transformado.
$\kappa$	Energia cinética turbulenta.



$\mu$	Viscosidade dinâmica.
$\sigma_\kappa ; \sigma_\varepsilon$	Constantes empíricas empregadas no modelo de turbulência.
$\delta$	Espessura do depósito de parafina.
$\Gamma$	Coefficiente de difusão térmica.
$\rho$	Massa específica.
$\omega_m$	Fração em massa da mistura óleo/parafina
$\omega_p$	Fração em volume da parafina sólida fora da solução.
$\omega_{sol}$	Fração da parafina saturada na interface.
$\tau_{ij}$	Tensor de Reynolds
$\tau$	Tempo transformado

### Subscritos

$e, ee, e, ne, s, se, w$	Faces dos volumes de controle
$int$	Interface
$in$	entrada do canal
$m$	Mistura
$p$	Partículas de parafina fora da solução
$s$	sólido
$t$	turbulento
P, N, S, E, W, NE, NW, SE, SW	Pontos nodais do domínio computacional.
$\xi, \eta$	Coordenadas curvilíneas.