

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA
DO RIO DE JANEIRO



Andrea Teixeira Leiroz

**Estudo sobre a Deposição de Parafina em
Linhas de Petróleo**

Tese de Doutorado

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica do Departamento de Engenharia Mecânica da PUC como parte dos requisitos parciais para obtenção Do título de Doutor em Engenharia Mecânica

Orientador: Prof. Luis Fernando Alzuir Azevedo

Rio de Janeiro
Maio de 2004



Andrea Teixeira Leiroz

**Estudo sobre a Deposição de Parafina em
Linhas de Petróleo**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica do Departamento de Engenharia Mecânica do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Luis Fernando Alzuguir Azevedo

Orientador

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

Paulo Roberto de Souza Mendes

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

Sergio Leal Braga

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

Geraldo Afonso Spinelli Martins Ribeiro

CENPES/PETROBRÁS

Iberê Nascentes Alves

Petrobrás

Helcio Rangel Barreto Orlande

COPPE/UFRJ

José Eugênio Leal

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico –
PUC-Rio

Rio de Janeiro, 21 de Maio de 2004

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

Andrea Teixeira Leiroz

Graduou-se em Engenharia Química na *Universidade Federal Fluminense* - UFF (Rio de Janeiro, Brasil) em 1997. Concluiu o Mestrado no IME (Rio de Janeiro, Brasil) em 2000 na área de Ciência dos Materiais estudando a ressonância ferromagnética em multicamadas de Fe/Cr.

Ficha Catalográfica

Leiroz, Andrea Teixeira

Estudo sobre a Deposição de Parafina em Linhas de Petróleo / Andrea Teixeira Leiroz ; orientador: Luis Fernando Alzuguir Azevedo. — Rio de Janeiro : PUC, Departamento de Engenharia Mecânica, 2004.

159 f.; 30 cm

Tese (doutorado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Mecânica.

Inclui referências bibliográficas.

1. Engenharia mecânica – Teses. 2. Deposição de parafina. 3. Linhas submarinas I. Azevedo, Luis Fernando Alzuguir. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Mecânica. III. Título.

CDD: 621

Agradecimentos

Ao meu orientador, Professor Luis Fernando Azevedo pela dedicação, compreensão e apoio ao longo de todo o curso.

Ao Professor Sidnei Paciornik pela oportunidade concedida para realizar os testes experimentais no Laboratório de Processamento de Imagem do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia. Ao Engenheiro Marcos Henrique de Pinho Maurício pela oportuna assistência durante o desenvolvimento das experiências.

Aos professores e funcionários do Departamento de Engenharia Mecânica da PUC-Rio que contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao Jandir pela construção das seções de teste e ao Lourenço pelo auxílio no laboratório.

Agradeço também aos Professores membros da banca, pela participação, comentários e sugestões feitas ao trabalho apresentado.

Ao meu marido, Albino, pelo amor e compreensão .

A toda minha família, pelo incentivo e carinho sempre manifestados, minha eterna gratidão.

A todos os amigos da Termociências que contribuíram de uma forma ou de outra para o sucesso deste trabalho.

Finalmente minha gratidão ao CENPES - PETROBRAS, em especial aos Engenheiros Marcelo Gonçalves, Carlos Henrique Dittz e Lenise, pelo fundamental apoio material e financeiro e ao CNPq e à PUC-Rio, pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

Resumo

Leiroz, Andrea Teixeira; Azevedo, Luis Fernando Alzuguir. **Estudo sobre a Deposição de Parafina em Linhas de Petróleo**. Rio de Janeiro, 2004. 159p. Tese de Doutorado — Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Deposição de parafinas de alto peso molecular nas paredes internas de linhas submarinas de produção e transporte é um dos problemas críticos encontrados pela indústria de petróleo. O acúmulo de material depositado pode ocasionar um aumento na potência de bombeamento requerida, diminuição da vazão ou mesmo o bloqueio completo da linha com conseqüente perda de produção e de investimentos.

O presente trabalho realizou uma análise detalhada da literatura sobre deposição de parafina onde concluiu-se que não existe evidência experimental suficiente para definir qual o mecanismo básico responsável pela deposição dos cristais de parafina.

Baseado no resultado da revisão bibliográfica foram realizados estudos experimentais e simulações numéricas sobre a deposição de parafina no interior de dutos. O trabalho foi direcionado para a condução de estudos de caráter fundamental onde buscou-se, através de experimentos simples, tentar contribuir para o melhor entendimento dos mecanismos de deposição de parafina. Experimentos com deposição em cavidades contendo fluido estagnado e em escoamento laminar produziram resultados para a evolução temporal e espacial da frente de deposição ainda não disponíveis na literatura.

O modelo numérico puramente difusivo proposto no presente trabalho para deposição em cavidades com fluido estagnado, subestima os valores de espessura de depósito quando comparados com os valores experimentais observados.

As observações realizadas não foram suficientes para corroborar a hipótese que a deposição de parafina é devida somente ao mecanismo de difusão molecular.

Palavras-chave

Deposição de Parafina, Dutos Submarinos.

Abstract

Leiroz, Andrea Teixeira; Azevedo, Luis Fernando Alzuguir. **Study of Wax Deposition in Petroleum Pipelines**. Rio de Janeiro, 2004. 159p. PhD. Thesis — Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Deposition of high molecular weight paraffin on the inner wall of subsea production and transportation pipelines continues to be a critical operational problem faced by the petroleum industry. The accumulation of the deposited material on the inner wall of the lines may lead to increased pumping power, decreased flow rate or even to the total blockage of the line, with loss of production and capital investment.

In the present work a critical review of the literature on wax deposition was conducted leading to the conclusion that there is not enough experimental evidence to determine which are the relevant mechanisms responsible for wax deposition.

Based on the conclusions of the literature search, experimental studies and numerical simulations were conducted. The focus of the work was on simple, basic studies that were able to contribute to the understanding of the relative importance of the deposition mechanisms.

The experiments on deposition cavities containing stagnant fluids and in laminar flow through channels yielded temporal and spatial distributions of paraffin deposits not yet available.

A molecular-diffusion-based model developed underestimated the deposit thickness for the stagnant cavity.

The results obtained were not sufficient to corroborate the hypothesis that the wax deposition process is controlled by molecular diffusion.

Keywords

Wax Deposition, Pipelines.

Conteúdo

1	Introdução	15
2	Revisão Bibliográfica	19
2.1	Características da parafina	19
2.2	Modelo Termodinâmico	22
2.3	Mecanismos de Deposição	27
2.4	Objetivo do Presente Trabalho	44
3	Métodos e Montagens Experimentais	45
3.1	Deposição em Fluido estagnado	45
3.2	Deposição sob escoamento laminar	57
4	Apresentação e Discussão dos Resultados	71
4.1	Deposição de Parafina com Camada Estagnada de Líquido	71
5	Estudo Numérico	101
5.1	Análise	101
5.2	Algoritmo de Solução	108
6	Conclusões e Comentários Finais	129
6.1	Conclusões	129
6.2	Sugestões para Trabalhos Futuros	132
	Referências Bibliográficas	132
A	Apêndice	139
A.1	Caracterização das Parafinas	139
A.2	Curva de Calibração da Bomba de Cavidade Progressiva	144
B	Apêndice	146
B.1	Programa	146

Lista de Figuras

1.1	Exemplo de uma Linha Bloqueada por Depósito de Parafina (Cortesia do CENPES/Petrobras).	16
2.1	Comparação entre Valores Medidos e Previstos para o Equilíbrio Sólido-Líquido[48]: ◆ Óleo 1 (microscópio); ■ Óleo 2 (microscópio); ▲ Óleo 3 (microscópio); — Modelo.	23
2.2	Perfil de Concentração para Cristais de Parafina Precipitados (baseado no trabalho de [6]).	30
2.3	Taxa de deposição de parafina para escoamento com alta taxa de cisalhamento [6].	34
2.4	Taxa de deposição de parafina para escoamento com baixa taxa de cisalhamento [6].	35
2.5	Espessura do Depósito de Parafina versus Posição . ([52])	40
3.1	Primeira seção de testes construída para visualização da deposição de parafina.	46
3.2	Vista esquemática da montagem para iluminação da cavidade.	46
3.3	Vista da seção de teste para visualização da deposição de parafina.	47
3.4	Vista esquemática da segunda seção de testes construída para visualização da deposição de parafina.	48
3.5	Detalhe da segunda seção de testes construída para visualização da deposição de parafina.	49
3.6	Vistas de conjunto e explodida da seção de teste para visualização da deposição de parafina.	53
3.7	Vista frontal e em perspectiva da seção de testes com cavidade de vidro para uso com microscópio.	55
3.8	Vista esquemática da seção de testes para ensaios de deposição de parafina sob escoamento laminar.	58
3.9	Vista de conjunto e explodida do canal para estudos de deposição de parafina com escoamento laminar.	59
3.10	Vista do canal com os reservatórios.	60
3.11	Vista de frente e detalhe do canal de visualização.	61
3.12	Vista lateral e detalhe da fixação dos vidros do canal de visualização.	62
3.13	Vista lateral e de topo do reservatório de aço inox.	63
3.14	Tampa do reservatório de aço inox.	64
3.15	Tampa do reservatório de alumínio.	64
3.16	Vista lateral e de topo do reservatório de alumínio.	65
3.17	Vista superior da montagem experimental para estudo da deposição de parafina sob escoamento laminar.	67
3.18	Vista da montagem experimental para estudo da deposição de parafina sob escoamento laminar.	68

- 4.1 Evolução dos perfis de temperatura para testes com fluido em cavidade estagnada. Temperatura da parede quente igual a 30°C, temperatura da parede fria igual a 20°C, TIAC igual a 27°C. 73
- 4.2 Evolução da espessura de parafina depositada em cavidade estagnada. Temperatura da parede quente igual a 30°C, temperatura da parede fria igual a 20°C, TIAC igual a 27°C. 74
- 4.3 Crescimento do depósito de parafina em cavidade estagnada. Temperatura da parede superior igual 30°C e inferior 20°C. Temperatura externa 25°C. Imagens representam tempos de 0,6, 4, 8, 12, 16 e 20 minutos após início do resfriamento. 76
- 4.4 Evolução da espessura de deposição para diversas temperaturas externas à cavidade para fluido estagnado. Temperatura da parede quente igual a 32°C, temperatura da parede fria igual a 12°C, TIAC igual a 27°C. 78
- 4.5 Evolução da espessura de deposição para diversas temperaturas externas à cavidade para fluido estagnado. Temperatura da parede quente igual a 42°C, temperatura da parede fria igual a 12°C, TIAC igual a 27°C. 79
- 4.6 Crescimento do depósito de parafina em cavidade estagnada. Temperatura da parede superior igual 32°C e inferior 12°C. Temperatura externa 25°C. Imagens representam tempos de 0, 15, 33, 48, 71 e 125 segundos após início do resfriamento. 80
- 4.7 Crescimento do depósito de parafina. Intervalo entre imagens de aproximadamente 0,5 s. Aumento de 50 vezes. Rampa de resfriamento de 1°C/min. Imagens digitais e animação disponíveis no disco que acompanha a tese na pasta Figura-4.7. 82
- 4.8 Visualização do processo de formação de cristais de parafina junto à parede fria. Parede fria à esquerda das figuras. Aumento de 200x. Rampa de resfriamento de 0,1°C/min. Intervalo entre as imagens de 3 segundos. Imagens digitais e animação disponíveis no disco que acompanha a tese na pasta Figura-4.8 84
- 4.9 Visualização do processo adensamento dos cristais que formam o depósito de parafina. Aumento de 100x. Rampa de resfriamento de 1/3°C/min. Intervalo entre a primeira e última imagem de 39 minutos. Imagens digitais e animação disponíveis no disco que acompanha a tese na pasta Figura-4.9. 86
- 4.10 Visualização do crescimento de cristais. Aumento de 1000x. Rampa de resfriamento de 0,10°C/min. Intervalo entre as imagens de 75 segundos. Imagens digitais e animação disponíveis no disco que acompanha a tese na pasta Figura-4.10 87
- 4.11 Distribuição axial de temperatura ao longo do eixo central do canal, para números de Reynolds iguais a 238, 279 e 536. Temperatura de entrada do óleo igual a 40°C. Temperatura da parede igual a 2°C. 89
- 4.12 Testes de repetibilidade das medições de espessura de depósito. Temperatura de entrada da solução igual a 40°C. Temperatura da parede igual a 5°C. Re = 431. TIAC igual a 36°C. 92

4.13	Teste para a avaliação da simetria da camada de parafina depositada nas paredes inferior e superior do canal. Temperatura de entrada da solução igual a 40°C. Temperatura da parede igual a 15°C. $Re = 580$. TIAC igual a 36°C.	92
4.14	Evolução temporal e espacial da espessura do depósito de parafina na parede inferior do canal. Temperatura de entrada da solução igual a 40°C. Temperatura da parede igual a 15°C. $Re = 301$. TIAC igual a 36°C.	95
4.15	Evolução temporal e espacial da espessura do depósito de parafina na parede inferior do canal. Temperatura de entrada da solução igual a 40°C. Temperatura da parede igual a 15°C. $Re = 431$. TIAC igual a 36°C.	96
4.16	Evolução temporal e espacial da espessura do depósito de parafina na parede inferior do canal. Temperatura de entrada da solução igual a 40°C. Temperatura da parede igual a 15°C. $Re = 580$. TIAC igual a 36°C.	97
4.17	Evolução temporal e espacial da espessura do depósito de parafina na parede inferior do canal. Temperatura de entrada da solução igual a 40°C. Temperatura da parede igual a 15°C. $Re = 729$. TIAC igual a 36°C.	97
4.18	Seqüência de imagens mostrando a evolução do depósito nas paredes inferior e superior do canal. Escoamento na figura da esquerda para a direita. Temperatura de entrada igual a 40°C. Temperatura da parede igual a 15°C. $Re = 580$.	99
5.1	Esquema da geometria estudada.	102
5.2	(a) e (b) Evolução dos perfis de temperatura para simulações em cavidade com fluido estagnado. $Ste = 0,19$ e $Le=2,96$; $Ste = 0,29$ e $Le=2,96$, respectivamente.	112
5.3	(c) e (d) Evolução dos perfis de temperatura para simulações em cavidade com fluido estagnado. $Ste = 0,19$ e $Le=29,6$; $Ste = 0,29$ e $Le=29,6$, respectivamente.	113
5.4	(e) e (f) Evolução dos perfis de temperatura para simulações em cavidade com fluido estagnado. $Ste = 0,19$ e $Le=296$; $Ste = 0,29$ e $Le=296$, respectivamente.	114
5.5	(a) Evolução dos perfis de fração mássica para simulações em cavidade com fluido estagnado. $Ste = 0,19$ e $Le = 2,96$	115
5.6	(b) e (c) Evolução dos perfis de fração mássica para simulações em cavidade com fluido estagnado. $Ste = 0,29$ e $Le=2,96$, $Ste = 0,19$ e $Le=29,6$, respectivamente	116
5.7	(d) e (e) Evolução dos perfis de fração mássica para simulações em cavidade com fluido estagnado. $Ste = 0,29$ e $Le=29,6$, $Ste = 0,19$ e $Le=296$, respectivamente	117
5.8	(f) Evolução dos perfis de fração mássica para simulações em cavidade com fluido estagnado. $Ste = 0,29$ e $Le=296$	118
5.9	(a) e (b) Variação temporal da temperatura da interface em cavidade estagnada. $Ste = 0,19$ e $Le=2,96$; $Ste = 0,29$ e $Le = 2,96$, respectivamente.	119

5.10 (c) e (d) Variação temporal da temperatura da interface em cavidade estagnada. $Ste = 0,19$ e $Le=29,6$; $Ste = 0,29$ e $Le = 29,6$, respectivamente.	120
5.11 (e) e (f) Variação temporal da temperatura da interface em cavidade estagnada. $Ste = 0,19$ e $Le=296$; $Ste = 0,29$ e $Le = 296$, respectivamente.	121
5.12 (a) Variação temporal da fração mássica na interface em cavidade estagnada. $Ste = 0,19$ e $Le = 2,96$	122
5.13 (b) e (c) Variação temporal da fração mássica na interface em cavidade estagnada. $Ste = 0,29$ e $Le = 2,96$; $Ste = 0,19$ e $Le = 29,6$, respectivamente.	123
5.14 (d) e (e) Variação temporal da fração mássica na interface em cavidade estagnada. $Ste = 0,29$ e $Le = 29,6$; $Ste = 0,19$ e $Le = 296$, respectivamente.	124
5.15 (d) e (e) Variação temporal da fração mássica na interface em cavidade estagnada. $Ste = 0,29$ e $Le = 296$	125
5.16 Variação temporal da espessura de depósito de parafina em cavidade estagnada.	126
5.17 Variação temporal da espessura de depósito de parafina em cavidade estagnada.	127
5.18 Variação temporal da espessura de depósito de parafina em cavidade estagnada.	128
5.19 Variação temporal da espessura de depósito de parafina em cavidade estagnada.	128
A.1 Determinação da TIAC Utilizando Microscopia Ótica. Parafina P130 + n-Parafina.	140
A.2 Massa Específica em Função da Temperatura para mistura Parafina P130 + n-Parafina.	141
A.3 Massa Específica em Função da Temperatura para mistura Óleo Spindle+parafina.	142
A.4 Variação da viscosidade com a temperatura.	143
A.5 Curva de Solubilidade da Parafina P130.	143
A.6 Curva de Calibração da Bomba de Cavidade Progressiva.	145

Lista de Tabelas

2.1	Frações típicas obtidas pela destilação do petróleo.([59])	20
2.2	Comparação entre os três métodos de determinação do ponto de névoa. (Reprodução parcial)[53]	26
5.1	Parâmetros computacionais utilizados na solução numérica do problema.	111

Lista de Símbolos

Símbolos Romanos

A	área, m^2
C	fração volumétrica da parafina na solução, adimensional
C_w^*	fração de partículas sólidas, adimensional
c_p	calor específico, $J/kg.K$
D	coeficiente de difusão, m^2/s
H	entalpia, J/mol
K	coeficiente de equilíbrio, adimensional
k	condutividade térmica, $W/m.K$
k^*	constante da taxa de deposição, kg/m^2
L	calor latente de solidificação, J/kg
Le	número de Lewis, adimensional, $Le = \alpha/D$
M	peso molecular, kg/mol
m	massa, kg
R	constante dos gases, $8,314J/mol.K$
r	coordenada radial, m
S	posição da interface, m
Ste	número de Stefan, adimensional, $Ste = (T_q - T_f)cp/L$
T	temperatura, K
t	tempo, s
$TIAC$	temperatura de aparecimento dos primeiros cristais, K
V	volume molecular, m^3/mol
w_w	fração mássica de parafina na fase líquida, adimensional
x	fração molar, adimensional
y	coordenada espacial, m

Símbolos Gregos

α	difusividade térmica, W/m^2K
γ	coeficiente de atividade, adimensional
$\dot{\gamma}$	taxa de cisalhamento, $1/s$
δ	espessura do depósito, m
ε	parâmetro de associação, adimensional
θ	temperatura adimensional
μ	viscosidade dinâmica, Pa/s
ν	viscosidade cinemática, m^2/s
ρ	massa específica, kg/m^3
ϕ	porosidade do depósito de parafina, adimensional

Subscritos e Superescritos

B	browniana
f	fusão
i	componente
int	interface
L	fase líquida
m	molecular
S	fase sólida
SL	sólido - líquido
s	dispersão por cisalhamento
T	total
w	parafina
*	adimensional