

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA
DO RIO DE JANEIRO



Mao Ilich Romero Velasquez

**Avaliação do Mecanismo de Difusão
Molecular para a Modelagem da Deposição
de Parafina em Dutos de Petróleo**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica do Departamento de Engenharia Mecânica da PUC-Rio

Orientadora: Prof. Angela Ourivio Nieckele
Co-Orientador: Prof. Luis Fernando Alzuguir Azevedo

Rio de Janeiro
setembro de 2005



Mao Ilich Romero Velasquez

**Avaliação do Mecanismo de Difusão
Molecular para a Modelagem da Deposição
de Parafina em Dutos de Petróleo**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre 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.

Prof. Angela Ourivio Nieckele

Orientadora

Departamento de Engenharia Mecânica — PUC-Rio

Prof. Luis Fernando Alzuguir Azevedo

Co-Orientador

Departamento de Engenharia Mecânica — PUC-Rio

Prof. Sérgio Nascimento Bordalo

Departamento de Engenharia Mecânica — UNICAMP

Prof. Paulo Roberto de Souza Mendes

Departamento de Engenharia Mecânica — PUC-Rio

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial do Centro Técnico

Científico—PUC-Rio

Rio de Janeiro, 16 de setembro de 2005

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

Mao Ilich Romero Velasquez

Graduou-se em Engenharia Mecânica na *Universidad Nacional de Ingenieria* - UNI (Lima, Perú) em 2003.

Ficha Catalográfica

Romero Velasquez, Mao Ilich

Avaliação do Mecanismo de Difusão Molecular para a Modelagem da Deposição de Parafina em Dutos de Petróleo. / Mao Ilich Romero Velasquez; orientadora: Angela Ourivio Nieckele; co-orientador: Luis Fernando Alzuguir Azevedo. — Rio de Janeiro : PUC, Departamento de Engenharia Mecânica, 2005.

[21], 84 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (mestrado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Mecânica.

Inclui referências bibliográficas.

1. Engenharia mecânica – Teses. 2. Deposição de parafina. 3. Difusão molecular. 4. Dutos. I. Nieckele, Angela. II. . III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Mecânica. IV. Título.

CDD: 621

Agradecimentos

A minha orientadora, Professora Angela Ourivio Nieckele, pelo apoio e confiança depositada.

Ao meu Co-orientador, professor Luis Fernando Alzuguir Azevedo, pela motivação e pela oportuna assistência durante o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço também ao meu irmão Oldrich Joel Romero, pelo apoio incondicional e pelas sugestões feitas ao trabalho apresentado.

Ao meu pai, o Sr. Pedro Romero Salas e toda minha família em Lima-Perú, pelo incentivo, apreço e carinho sempre manifestados, minha eterna gratidão.

A todos os amigos conhecidos em diversas circunstâncias durante minha permanência no curso de mestrado, eles fizeram certamente do caminho percorrido muito agradável: Epifanio, Jaime, Frank, Juan José, Hugo, Daniel, Melissa, Juliana, Danmer, Jhordan, David; em especial minha gratidão a Ana Paula pelo apoio e carinho.

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

Resumo

Romero Velasquez, Mao Ilich; . **Avaliação do Mecanismo de Difusão Molecular para a Modelagem da Deposição de Parafina em Dutos de Petróleo** Rio de Janeiro, 2005. 84p. Dissertação de Mestrado — Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Deposição de parafinas, com alto peso molecular, na parede interna de linhas submarinas de produção e transporte continua a ser um problema crítico encontrado pela indústria de petróleo. Uma previsão exata das taxas de deposição e da distribuição espacial da parafina depositada é uma informação fundamental para o projeto de linhas submarinas. Uma revisão minuciosa da literatura mostrou que não existem informações suficientes para determinar quais são os mecanismos mais relevantes para a deposição da parafina. No entanto, a maioria das simulações disponíveis emprega a difusão molecular como único mecanismo de deposição. Portanto, no presente trabalho realiza-se uma análise numérica do processo de deposição da parafina em dutos, utilizando o modelo de difusão molecular e compara-se com dados experimentais obtidos em um experimento simples e básico em um duto de seção retangular. Duas formulações matemáticas são utilizadas para modelar a taxa de transporte de parafina para a parede do duto; a primeira formulação é uni-dimensional e estima a taxa de deposição da parafina a partir do gradiente de temperatura; a segunda formulação é bi-dimensional e a taxa de deposição é determinada em função do gradiente de concentração da parafina. O método de volumes finitos é empregado para resolver as equações de conservação de massa, energia e da fração de massa juntamente com a equação difusiva que descreve o crescimento do depósito de parafina. Adicionalmente, investigou-se a influência do calor latente no balanço de energia. Verificou-se que o calor latente acelera o processo de deposição, mas não influencia na espessura final depositada, após atingir o regime permanente. Os resultados obtidos apresentam diferenças significativas com relação aos dados experimentais, indicando que a difusão molecular pode não ser o único mecanismo relevante para a deposição de parafina.

Palavras-chave

Deposição de parafina, dutos, escoamento laminar, difusão molecular.

Abstract

Romero Velasquez, Mao Ilich; . **Assessment of Molecular Diffusion as a Mechanism for Wax Deposition in Petroleum Pipelines** . Rio de Janeiro, 2005. 84p. MSc. Dissertation — Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Deposition of high molecular weight paraffins on the inner wall of subsea production and transportation pipelines continues to be a critical operational problem faced by the petroleum industry. The accurate prediction of wax deposition rates and deposited wax spatial distribution would be an invaluable information for the design of subsea pipelines. A critical review of the literature conducted lead to the conclusion that there is not enough experimental evidence to determine which are the more relevant mechanisms responsible for wax deposition. However, the majority of available simulations employ the molecular diffusion model as the only deposition mechanism. Therefore, in the present work, a numerical analysis of the wax deposition in ducts is performed employing the molecular diffusion model and a comparison with experimental data of a simple and basic experiment in a rectangular cross section duct is performed. Two mathematical models are investigated; the first formulation is one-dimensional and the wax deposition rate is determined from the temperature gradient. The second formulation is two-dimensional and the wax deposition rate is a function of the paraffin concentration gradient. The finite volume method was selected to solve the conservation equations of mass, energy and mass fraction, coupled with a diffusive equation to describe the growth of the wax deposition. Additionally, the influence of the paraffin latent heat was investigated. It was verified that the latent heat accelerates the deposition process, but does not affect the final wax thickness after reaching the steady state regime. The results obtained presented significant differences between experiments and computation, indicating that molecular diffusion might not be the only relevant mechanism responsible for wax deposition.

Keywords

Wax deposition, pipeline, laminar flow, molecular diffusion.

Conteúdo

1	Introdução	15
1.0.1	Mecanismos de Deposição	18
1.0.2	Modelos de Deposição de Parafina	20
1.1	Objetivos	23
1.2	Roteiro da Tese	23
2	Formulação Matemática	24
2.1	Breve Descrição do Experimento de Leiroz (2004)	25
2.1.1	Massa Específica da Mistura Óleo Spindle/parafina	27
2.1.2	Viscosidade da Mistura Óleo Spindle/Parafina	27
2.1.3	Solubilidade da Parafina	28
2.2	Modelo Físico	29
2.2.1	Modelagem do crescimento do depósito de parafina	31
2.3	Modelo Difusivo Unidimensional	32
2.3.1	Coeficiente de troca de calor da superfície interna, h_i .	33
2.3.2	Temperatura da mistura, T_m .	34
2.3.3	Temperatura na interface, T_{int} .	36
2.3.4	Cálculo da espessura depositada de parafina	37
2.3.5	Condições inicial e de contorno	38
2.4	Modelo Difusivo Bidimensional	39
2.4.1	Formulação em sistemas coordenadas móveis	41
2.4.2	Equação de conservação de massa	42
2.4.3	Conservação de energia	43
2.4.4	Conservação da fração volumétrica	45
2.4.5	Condições iniciais e de contorno	45
3	Método Numérico	46
3.1	Discretização das Equações do Modelo Difusivo Unidimensional	46
3.1.1	Equação de conservação de massa	47
3.1.2	Equação de energia	47
3.1.3	Solução do sistema algébrico	48
3.1.4	Temperatura da interface	50
3.1.5	Espessura de deposição	50
3.1.6	Critério de convergência	50
3.1.7	Procedimento de solução	51
3.2	Discretização das Equações do Modelo Difusivo Bidimensional	53
3.2.1	Equação de continuidade	54
3.2.2	Equação de Conservação de uma Grandeza Escalar	54
3.2.3	Esquema de Interpolação	57
3.2.4	Temperatura da interface e espessura de deposição	58
3.2.5	Solução do Sistema Algébrico	59
3.2.6	Critério de convergência	60
3.2.7	Procedimento de solução	60

4 Modelo de Difusão Uni-dimensional	63
4.0.8 Propriedades usadas na Solução do Problema	63
4.1 Resultados do Modelo Unidimensional	65
4.2 Resultados do Modelo Bidimensional	75
5 Conclusões e Sugestões	80
5.1 Conclusões	80
5.2 Sugestões	81
Referências Bibliográficas	81

Lista de Figuras

1.1	Linha de transporte de óleo	15
1.2	Linha parcialmente bloqueada por deposição de parafina (Cortesia do CENPES/Petrobras).	16
2.1	Vista esquemática da bancada experimental projetado por Leiroz (2004) (Cortesia de Leiroz).	25
2.2	Vista lateral e transversal do duto retangular projetado por Leiroz (2004), cotas em mm.	26
2.3	Curva da massa especifica da mistura óleo Spindle/parafina, em função da temperatura (°C). Linha de tendência foi ajustada a os dados experimentais obtidos por Leiroz (2004).	27
2.4	Curva da viscosidade da mistura em função da temperatura (°C). Linha de tendência foi ajustada a os dados experimentais obtidos por Leiroz (2004).	28
2.5	Curva de solubilidade da parafina em função da temperatura para a solução óleo Spindle/parafina. Linha de tendência foi ajustada a os dados experimentais obtidos por Leiroz (2004).	29
2.6	Volume de controle elementar do problema em questão.	30
2.7	Número de Nusselt para um duto de placas paralelas e temperatura uniforme nas placas.	34
2.8	Vista lateral e transversal do volume de controle elementar considerado no modelo difusivo unidimensional.	35
2.9	Vista lateral e transversal dos volumes de controle tanto para a região do fluido, parafina e cobre, que são considerados no modelo difusivo bidimensional.	40
3.1	Definição de malha para o primeiro modelo difusivo.	47
3.2	Malha genérica.	49
3.3	Diagrama de fluxo do procedimento numérico do primeiro modelo difusivo	52
3.4	Volume de controle bidimensional típico	53
3.5	Malha genérica.	59
3.6	Diagrama de fluxo do procedimento numérico do modelo difusivo bidimensional	62
4.1	Evolução espacial e temporal do depósito de parafina, $Re=366$.	66
4.2	Evolução espacial e temporal do depósito de parafina, $Re=516$.	67
4.3	Evolução espacial e temporal do depósito de parafina, $Re=688$.	67
4.4	Evolução espacial e temporal do depósito de parafina, $Re=856$.	67
4.5	Espessura do depósito de parafina para diferentes números de Reynolds, em regime permanente.	68
4.6	Evolução temporal do depósito de parafina, para diferentes instantes de tempo. $Re=366$.	69

4.7	Evolução temporal do depósito de parafina, para diferentes coeficientes de difusão. $Re=856$.	70
4.8	Evolução temporal do depósito de parafina, para diferentes posições, $Re=856$.	70
4.9	Evolução temporal do depósito de parafina, na posição central do duto, para diferentes Reynolds.	71
4.10	Evolução temporal da velocidade da mistura ao longo do canal retangular, $Re=856$.	71
4.11	Evolução temporal do perfil da temperatura de mistura ao longo do duto retangular, $Re=856$	72
4.12	Evolução temporal da temperatura da mistura para diferentes posições ao longo do canal retangular, $Re=856$.	72
4.13	Variação da temperatura da interface ao longo do duto retangular. $Re=856$.	73
4.14	Evolução temporal da temperatura da interface para diferentes posições ao longo do canal retangular, $Re=856$.	73
4.15	Fluxo de calor através da interface ao longo do canal retangular, para diferentes tempos. $Re=856$.	74
4.16	Variação temporal e espacial do depósito de parafina ao longo do canal retangular. $Re=366$.	76
4.17	Variação temporal e espacial do depósito de parafina ao longo do canal retangular. $Re=516$.	76
4.18	Variação temporal e espacial do depósito de parafina ao longo do canal retangular. $Re=688$.	77
4.19	Variação temporal e espacial do depósito de parafina ao longo do canal retangular. $Re=856$.	77
4.20	Comparação da perfil espacial do depósito de parafina ao longo do canal retangular. Experimental e bi dimensional. Para diferentes Reynolds, no regime permanente.	78
4.21	Comparação da perfil espacial do depósito de parafina ao longo do canal retangular. Modelo uni e bi dimensional. $Re=856$.	78
4.22	Comparação da perfil espacial do depósito de parafina ao longo do canal retangular. Modelo uni e bi dimensional. $Re=366$.	79
4.23	Variação temporal e espacial do depósito de parafina ao longo do canal retangular. $Re=856$. Comparação entre modelos 1D e 2D	79

Lista de Tabelas

1.1	Tabela de Mecanismos Considerados Dominantes no Processo de Deposição (n= numérico, e= experimental)	22
4.1	Propriedades Termofísicas	65

Lista de Símbolos

a	Altura do canal retangular.
A_t	Área da seção transversal do duto.
A_d	Área de deposição.
b	Longitude horizontal do canal retangular.
c_p	Calor específico a pressão constante.
D_h	Diâmetro hidráulico.
D_m	Coefficiente de difusividade da parafina líquida.
e_c, e_v	Espessura do cobre e do vidro respectivamente.
$\vec{e}_\xi, \vec{e}_\eta$	Vetores unitários tangentes à curva de ξ e η , respectivamente.
h_i	Coefficiente superficial interna de troca de calor.
h_ξ, h_η	Constantes de proporcionalidade nas direções ξ e η , respectivamente.
Ja	Jacobiano da transformação de coordenadas.
k	Condutividade térmica.
\dot{m}	Fluxo mássico da mistura óleo Spindle+parafina.
\dot{m}_p	Fluxo mássico de parafina depositada.
m_p	Massa de parafina depositada.
\vec{m}''	Fluxo difusivo da fração volumétrica.
\vec{n}	Vetor normal à superfície de transferência.
Nu_i	Número de Nusselt interno.
P_m	Perímetro molhado.
Pr	Número de Prandtl.
q_{int}	Fluxo de calor normal à interface.
q_L	Calor utilizado para a mudança de fase.
q_v	Fluxo de calor normal à lado lateral do duto retangular.
q_{wax}	Fluxo de calor na parafina.
\vec{q}''	Fluxo de calor difusivo.
\vec{r}	Vetor posição.
Re	Número de Reynolds.
S_T	Geração de calor por unidade de volume.
S_w	Fonte da fração volumétrica.
t	Tempo.
T	Temperatura.

u, v	Componentes cartesianos da velocidade absoluta nas direções x e y respectivamente.
\vec{u}	Velocidade do fluido na direção x .
\forall	Volume.
∇	Gradiente.
U_v	Coefficiente global de troca de calor no vidro.
u_g, v_g	Componentes cartesianos da velocidade da malha nas direções x e y , respectivamente.
U, V	Componentes contravariantes da velocidade absoluta nas direções normais a x e y , respectivamente.
\tilde{U}, \tilde{V}	Componentes contravariantes da velocidade relativa nas direções normais a ξ e η , respectivamente.
x, y	Coordenadas cartesianas horizontal e vertical respectivamente.

Abreviaturas

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

Símbolos Gregos

α	Difusividade térmica.
β_ξ, β_η	Áreas normais aos fluxos de calor secundários, tangentes a ξ e η , respectivamente.
δ	Espessura do depósito de parafina.
λ	Calor latente.
μ	Viscosidade dinâmica.
ξ, η	Coordenadas no plano transformado.
Γ	Coefficiente de difusão.
ρ	Massa específica.
τ	Tempo transformado.
$\vartheta_\xi, \vartheta_\eta$	Áreas principais na direção normal a ξ e η , respectivamente.
ϕ	Porosidade.
Φ	Variável dependente na equação geral discretizada.
ω	Fração volumétrica da parafina na fase líquida.

Subscritos

c	Cobre.
e, ee, e, ne, s, se, w	Faces dos volumes de controle.
H_2O	Água.
i, I	Posição axial ao longo do duto.
int	Interface.
m	Mistura.
p	Parafina.
$P, N, S, E, W, NE, NW, SE, SW$	Pontos nodais do domínio computacional.
sev	Superfície externa do vidro.
sc	Superfície externa do cobre.
v	Vidro.
wax	Parafina sólida.
ξ, η	Coordenadas curvilíneas.
∞	Ambiente.