

1

Introdução

O petróleo continua a ser uma das fontes de energia mais importante de nossa sociedade, fornecendo uma diversidade de produtos derivados de larga utilização, tornando-o um dos insumos fundamentais para o desenvolvimento econômico do mundo. Atualmente, uma significativa parte das reservas de petróleo está localizada a grandes distâncias da costa. As áreas de maior atividade na produção "offshore" são o Golfo de México, o Mar do Norte, o Mar da China, o oeste da África e a costa do Brasil. No Brasil, os estudos para a produção futura apontam para reservas situadas em águas ultra profundas, com lâminas de água entre 2000 e 3000 metros.

Dentre os muitos desafios na produção de petróleo em águas profundas e ultra profundas, a deposição de parafina nas paredes internas de linhas de transporte é um dos problemas críticos. O petróleo escoou dos poços para as linhas de produção a temperaturas variando entre 60 e 70°C. Estas linhas carregam o petróleo para as plataformas e das plataformas para as instalações em terra, como mostrado na fig. (1.1). A temperatura da água

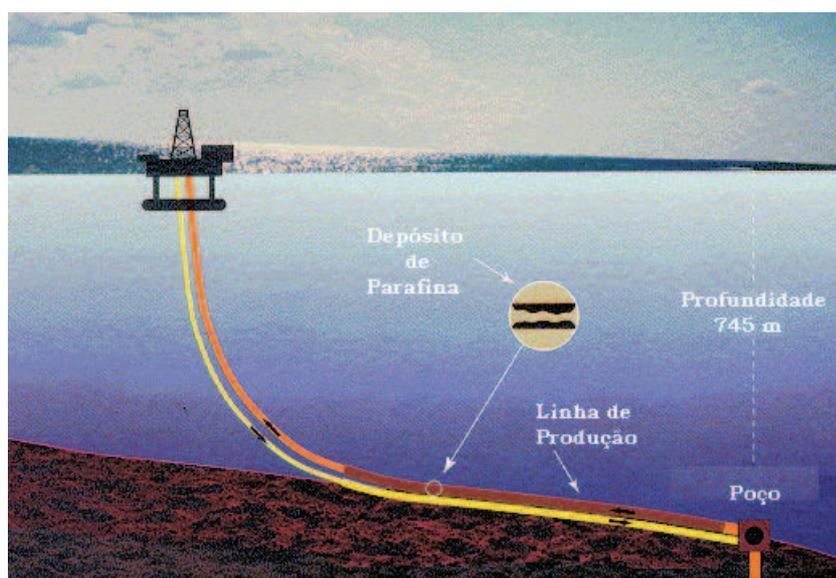


Figura 1.1: Linha de transporte de óleo

do mar em águas profundas é da ordem de 5°C. A solubilidade da parafina no óleo é uma função decrescente da temperatura. A medida que o petróleo deixa o reservatório e escoava através das linhas de transporte, sua temperatura decresce devido à interação com o ambiente mais frio, tornando-se menos solúvel até que a cristalização se inicia pelos componentes de alto peso molecular. A temperatura onde se inicia a cristalização é conhecido como ponto de névoa, ou temperatura inicial de aparecimento de cristais de parafina (TIAC). A medida que o fluido continua sendo resfriado, espécies de peso molecular mais baixos também cristalizam, somando-se à fração sólida. A acumulação deste material depositado leva ao aumento da potência de bombeamento requerida, à diminuição de vazão, podendo ainda causar a obstrução total da linha com perda de produção e investimentos, como é ilustrado na fotografia apresentada na fig. (1.2).

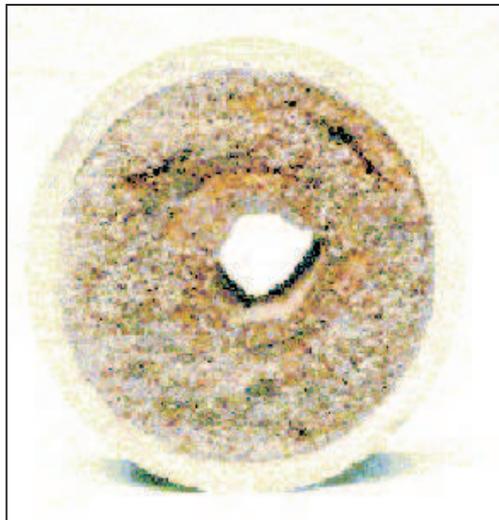


Figura 1.2: Linha parcialmente bloqueada por deposição de parafina (Cortesia do CENPES/Petrobras).

Um considerável esforço de pesquisa tem sido direcionado para o entendimento e a modelagem do problema de deposição de parafinas (Burger *et al.* (1981), Brown *et al.* (1993), Creek *et al.* (1999), Svendsen (1993)). Trata-se de um problema complexo envolvendo diversas disciplinas como termodinâmica, transmissão de calor, transferência de massa, crescimento de cristais e mecânica dos fluidos. Uma previsão com bom nível de exatidão das distribuições temporais e espaciais dos depósitos de parafina ao longo das linhas seria uma informação valiosa que auxiliaria tanto na fase de projeto de desenvolvimento da produção dos campos submarinos, quanto na determinação do programa de intervenções na linha de modo a manter o escoamento nos níveis de vazões desejados.

Uma detalhada revisão crítica da literatura foi preparada como parte de um projeto de pesquisa na área de deposição de parafina (Azevedo e Teixeira, (2003)). Um dos principais trabalhos analisados nesta revisão foi aquele de Burger *et al.* (1981), onde os possíveis mecanismos responsáveis pela deposição de parafina foram sugeridos. Estes mecanismos eram a difusão molecular, difusão Browniana de cristais fora de solução, dispersão por cisalhamento e deposição gravitacional. Difusão molecular tem sido amplamente aceita como o mecanismo de deposição dominante, tendo por isso sido incluído na grande maioria dos modelos disponíveis na literatura aberta (por exemplo, Ribeiro *et al.* (1997) e Fusi (2003)). No entanto, na revisão da literatura mencionada anteriormente, Azevedo e Teixeira, (2003) concluíram que não há evidência experimental suficiente para confirmar que difusão molecular seja o mecanismo de deposição dominante. De fato, recentemente Fusi (2003) apresentou um modelo matemático para deposição de parafina que considera mecanismos tanto por difusão molecular quanto por dispersão por cisalhamento. Uma análise dos modelos de deposição disponíveis na literatura mostra que todos fazem uso da metodologia de ajuste de constantes para obter concordância das previsões com dados de laboratório ou de campo. Em nossa visão, esta prática, totalmente justificada quando se deseja obter boas previsões para linhas específicas, dificulta a tarefa de avaliar a importância relativa de cada mecanismo de deposição proposto.

O Departamento de Engenharia Mecânica da PUC-Rio desenvolve um programa de pesquisa com o objetivo de identificar a importância relativa dos mecanismos de deposição de parafina, contribuindo desta forma para o desenvolvimento de modelos de deposição de parafina mais exatos. A estratégia de pesquisa adotada está baseada em experimentos de laboratório de pequena escala, utilizando misturas simples de óleo e parafina com propriedades bem conhecidas. Os experimentos são conduzidos em seções de teste que permitem a utilização de condições de contorno e iniciais simples e bem definidas. Os dados sobre deposição obtidos são detalhados e incluem o desenvolvimento espacial e temporal da espessura dos depósitos, dados estes ainda não disponíveis na literatura. A estratégia de pesquisa é complementada por simulações numéricas dos experimentos de laboratório onde serão testados, um por vez, os diferentes mecanismos de deposição propostos na literatura. Nos modelos numéricos desenvolvidos, as propriedades reais dos fluidos testados em laboratório são utilizadas e os resultados obtidos não são ajustados aos dados experimentais por procedimentos de variações de propriedades, como é comum na literatura. Assim, espera-se obter uma real

avaliação da importância relativa dos mecanismos de deposição.

O presente trabalho insere-se nesta linha de pesquisa, contribuindo com o desenvolvimento de simulações que incorporam difusão molecular como o único mecanismo de deposição. Os resultados obtidos são comparados com os dados experimentais levantados por Leiroz (2004), obtidos para deposição sob condições de escoamento laminar em canal retangular, seguindo a filosofia de trabalho descrita no parágrafo anterior. A seguir é apresentada uma revisão bibliográfica sobre os mecanismos de deposição de parafina.

1.0.1 Mecanismos de Deposição

Burger *et al.* (1981) realizaram um estudo bastante completo sobre os mecanismos de deposição, sendo referência mais citada nesta área. Eles realizaram testes em tubos verticais e horizontais, mostrando que os efeitos gravitacionais não devem ser importantes no processo de obstrução da linha. Modelaram matematicamente as contribuições da difusão molecular, difusão Browniana, e dispersão por cisalhamento, concluindo que a primeira domina para maiores temperaturas e fluxo de calor, enquanto a dispersão por cisalhamento ocorre em menores temperaturas e fluxo de calor. Os autores concluíram que a deposição por difusão Browniana é desprezível comparada com os outros mecanismos. Eles também observaram que a camada de parafina depositada possuía uma estrutura porosa composto por cerca de 14 a 17 % de parafina sólida.

A modelagem do processo de deposição de parafina requer o entendimento dos mecanismos responsáveis pelo transporte de parafina, seja no estado líquido ou sólido, da região central do duto para a parede do duto. Estes mecanismos, tal como propostos por Burger *et al.* (1981) são resumidamente apresentados a seguir:

Difusão Molecular

Durante o escoamento do óleo, quando a temperatura da superfície interna da linha é menor que a temperatura da mistura, origina-se um gradiente térmico. Independentemente do regime do escoamento, este gradiente térmico gera outro, de concentração de parafina dissolvida na fase líquida do óleo, decrescente na direção radial, atingindo seu menor valor na interface sólido/líquido. No caso da temperatura desta interface estar abaixo do

ponto de névoa do óleo, moléculas de parafina precipitarão da solução até que a fase líquida entre em equilíbrio com a fase sólida. Como a solubilidade da parafina é uma função decrescente da temperatura, o gradiente de temperatura estabelecido produzirá um gradiente de concentração da parafina líquida na solução. A região mais fria junto à parede apresentará uma menor concentração de parafina, induzindo o transporte de parafina desde o centro para a parede do duto por difusão molecular.

Difusão Browniana

É possível que alguma região do escoamento esteja a uma temperatura abaixo da temperatura do ponto de névoa. Neste caso, moléculas de parafina precipitarão da solução e estarão suspensas no fluido em escoamento. Os cristais em suspensão colidirão com moléculas do fluido termicamente agitadas produzindo um movimento randômico. Caso exista um gradiente de concentração de cristais sólidos, estas partículas tenderão a se deslocar no sentido decrescente do perfil de concentração, depositando ao colidirem com a parede.

Dispersão por Cisalhamento

Assim como a difusão Browniana, a dispersão por cisalhamento, é um mecanismo de transporte lateral de partículas sólidas em suspensão. O movimento destas partículas depende de seus tamanhos, densidade relativa e concentração. Vários estudos sobre suspensões concentradas indicam que o transporte lateral de partículas imersas em um escoamento cisalhante é na direção oposta ao do gradiente da taxa de cisalhamento (Hampton *et al.* (1997) e Tetlow *et al.* (1998)). Isto levaria a um movimento de cristais para longe da parede, onde o cisalhamento é máximo.

Diversos trabalhos foram realizados em circuitos de teste de deposição de parafina sob as condições de fluxo de calor nulo. Nestes estudos, misturas de óleo e parafina com temperatura inferior ao ponto de névoa, foram bombeadas através de tubos. A parede dos tubos era mantida na mesma temperatura de entrada da solução, de maneira a garantir que não houvesse fluxo de calor do fluido para a parede. Sob estas condições, era esperado que cristais de parafina estivessem presente em todo o fluido e disponíveis para a deposição nas paredes. Como o fluxo de calor é nulo, não há possibilidade do mecanismo de deposição por difusão molecular agir. Também, como não há fluxo de calor radial e, conseqüentemente, não há fluxo radial difusivo

de parafina líquida, não haverá possibilidade da existência de gradiente de concentração de partículas sólidas próximo à parede. Pode-se concluir que, sob condições de fluxo de calor nulo, a deposição só será possível devido a um mecanismo induzido pelo escoamento, como a dispersão por cisalhamento. Todos os resultados experimentais disponíveis na literatura (por exemplo, Burger *et al.* (1981) e Weingarten *et al.* (1986)), no entanto, mostram que não há deposição de parafina sob condições de fluxo de calor nulo. Assim, aparentemente vê-se que a dispersão por cisalhamento não deve ser um mecanismo relevante na deposição de cristais de parafina.

Deposição por Gravidade

Por serem mais densos que o óleo, os cristais de parafina tenderiam a depositar-se no fundo das linhas de transporte. Burger *et al.* (1981) realizou testes de deposição em dutos verticais e horizontais, observando que a diferença de quantidade depositada é insignificante, concluindo assim que a deposição por gravidade pode ser desprezada.

1.0.2

Modelos de Deposição de Parafina

São vários os autores que consideram a difusão molecular como único mecanismo responsável pela deposição de parafina. Hamouda e Ravnoy (1992) compararam seu resultados numéricos com dados de campo, objetivando explicar o comportamento da perda de carga nas linhas. Os resultados obtidos apresentaram uma discrepância significativa em magnitude, mas a evolução temporal da pressão refletiu o mesmo comportamento que sua correspondente no campo. Uma alteração na rugosidade da tubulação permitiu encontrar resultados com concordância da ordem de 10 por cento. Ribeiro *et al.* (1997) utilizaram um modelo uni-dimensional em regime laminar e permanente para estudar a deposição de parafina. Eles ajustaram seus resultados com um coeficiente de solubilidade para serem comparados com dados de campo para diferentes óleos.

Singh *et al.* (2000) desenvolveram um modelo matemático para prever o crescimento e o conteúdo de parafina do depósito assumindo um processo quasi-permanente. A transferência de calor foi considerada unidimensional e a condutividade térmica do depósito como sendo uma função do conteúdo de parafina. Uma boa concordância com dados experimentais por eles obtidos foi observada.

Hernandez *et al.* (2003) apresentaram um novo modelo para prever a deposição de parafina, este modelo é similar ao proposto por Singh *et al.* (2000), onde também consideram que parte do fluxo total irá contribuir para o crescimento do depósito novo e o restante irá difundir dentro do depósito existente. O modelo também inclui difusão contínua da parafina dentro do depósito. Eles consideram que o enriquecimento do depósito é responsável pelo aumento do seu endurecimento com o tempo. O efeito de remoção por cisalhamento foi também incorporado no modelo. As previsões foram comparadas com os resultados de modelos anteriormente propostos, assim como com dados experimentais, observando uma melhor concordância do que as de Singh *et al.* (2000).

Outros autores consideram além da difusão molecular como mecanismo controlador da deposição, os efeitos de cisalhamento como mecanismo de remoção. Brown *et al.* (1993) desenvolveram um modelo numérico para prever as taxas de deposição de parafina em linhas de transporte de petróleo e realizaram testes para validá-lo. Concluíram que o aumento da taxa de cisalhamento diminui a taxa de deposição e aumenta a quantidade de parafina sólida no depósito (*i.e.*, diminui a porosidade). Verificaram também a eficiência dos inibidores de deposição de parafina mais comuns no mercado, observando que a maior parte destes não afeta a deposição e em alguns casos chega a aumentá-la.

Nazar *et al.* (2001) desenvolveram um modelo matemático para a deposição de parafina tanto em escoamento laminar como em escoamento turbulento. Tanto o mecanismo de deposição como o efeito da erosão foram considerados durante escoamento turbulento. O modelo $\kappa - \varepsilon$ foi utilizado para modelar os efeitos da turbulência. A comparação dos resultados com dados experimentais apresentou uma concordância razoável. No regime laminar o líquido foi considerado como Newtoniano ou não-Newtoniano. Os autores consideraram que os resultados para escoamento laminar foram muito bons.

Banki e Firoozabadi (2002) afirmaram que a deposição de parafina em linhas de petróleo é resultado do gradiente de temperatura radial e subsequente difusão de fluxo de massa de espécies nesta direção. Os autores escreveram primeiro a expressão para o fluxo difusivo em termos de difusão molecular e difusão térmica. Um exemplo numérico para uma mistura binária mostra que ambas difusividades levam as espécies de parafina para a parede, e que para longos períodos de tempo afetam o endurecimento da camada na qual a parafina é formada. Utilizaram a termodinâmica de processos irreversíveis para modelar o fluxo difusivo

em condições não-isotérmicas. Eles incluíram também a velocidade radial convectiva na formação da parafina para escoamento laminar.

Leiroz (2004) realizou uma série de experiências de deposição de parafina em cavidade retangular contendo fluido estagnado e em canal sob regime de escoamento laminar, ambos sujeitos a gradientes transversais de temperatura. Resultados para a evolução temporal e espacial dos depósitos de parafina foram obtidos. Os resultados das experiências em canais revelam uma perfeita simetria entre os depósitos obtidos nas paredes superior e inferior do canal, o que foi tomado como uma indicação da insignificância do mecanismo de deposição gravitacional. O modelo matemático desenvolvido para fluido estagnado utilizando o modelo difusivo subestimou significativamente os perfis de deposição medidos nos experimentos.

A tabela (1.1) apresenta um histórico dos mecanismos considerados no processo de deposição por alguns pesquisadores.

Referência	Mecanismos Considerados	Data	Tipo
Burger	Dif. Molecular e Disp. Cisalhamento	1981	n/e
Weingarter	Dif. Molecular e Disp. Cisalhamento	1988	n/e
Majjed	Dif. Molecular	1990	n/e
Brown	Dif. Molecular	1993	n/e
Hamouda	Dif. Molecular	1993	n/e
Hsu	Dif. Molecular e Disp. Cisalhamento	1994	n/e
Souza mendes	Dif. Molecular	1995	n
Ribeiro	Dif. Molecular	1997	n
Hsu	Dif. Molecular e Disp. Cisalhamento	1998	n
Singh	Dif. Molecular	2000	n/e
Kok e Saracoglu	Dif. Molecular e taxa de incorporação	2000	n
Nazar	Dif. Molecular e Disp. Cisalhamento	2001	n
Banki e Firoozabadi	Dif. Molecular	2002	n
Fusi	Dif. Molecular e Disp. Cisalhamento	2003	n
Hernandez	Dif. Molecular e Disp. Cisalhamento	2003	n

Tabela 1.1: Tabela de Mecanismos Considerados Dominantes no Processo de Deposição (n= numérico, e= experimental)

Uma detalhada revisão bibliográfica realizada por Azevedo e Teixeira (2003), revelou que ainda não existem evidências experimentais suficientes para determinar a importância relativa dos mecanismos responsáveis pela deposição de parafina.

1.1 Objetivos

Neste trabalho é realizada uma análise numérica do processo de deposição da parafina em dutos retangulares considerando-se a difusão molecular como único mecanismo responsável pela deposição. O objetivo é, através da comparação com dados experimentais de laboratório, avaliar a importância do mecanismo difusivo na deposição de parafina. Duas formulações são consideradas para modelar a taxa de transporte de parafina para a parede do duto: A primeira formulação utiliza uma versão modificada da equação da Lei de Fick para difusão, a qual é reescrita em termos de quantidades diretamente mensuráveis como massa específica da parafina sólida, área de deposição, coeficiente de difusão da parafina líquida, coeficiente de solubilidade e gradiente da temperatura na interface. A segunda formulação utiliza a equação de Fick para difusão, baseada em gradientes de concentração da espécie química. A primeira formulação conduz a um modelo unidimensional e a segunda a um modelo bidimensional.

Os resultados numéricos são comparados com os dados experimentais obtidos por Leiroz (2004). Esta comparação dos resultados numéricos e experimentais é um bom teste para avaliar a importância relativa do mecanismo de difusão molecular.

1.2 Roteiro da Tese

No capítulo 2 é apresentada a modelagem matemática que compreende a descrição do experimento modelado, as hipóteses propostas, juntamente com a apresentação do equacionamento geral do problema com suas duas formulações para o modelo difusivo, bem como as condições iniciais e de contorno.

O Capítulo 3 aborda as técnicas numéricas aplicadas na resolução do conjunto de equações que governam o problema. Ao final do capítulo é apresentado um fluxograma com as principais etapas do modelo computacional.

Os resultados obtidos com o simulador desenvolvido neste trabalho são apresentados no Capítulo 4. inicialmente, apresentam-se testes de validação, para em seguida comparar-se os resultados numéricos com dados experimentais, tanto do primeiro como do segundo modelos.

Por último, no Capítulo 5 são apresentadas as conclusões finais sobre este trabalho e algumas recomendações para trabalhos futuros.