



IBP1168_06

**MODELAGEM MATEMÁTICA E SIMULAÇÃO
COMPUTACIONAL DA DEPOSIÇÃO DE PARAFINA NO
TRANSPORTE DE ÓLEOS PESADOS ATRAVÉS DE DUTOS**
Gustavo de B. C. Kyotoku¹, Jean C. D. de Araújo¹, Sérgio Lucena²

Copyright 2006, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico foi preparado para apresentação na *Rio Oil & Gas Expo and Conference 2006*, realizada no período de 11 a 14 de setembro de 2006, no Rio de Janeiro. Este Trabalho Técnico foi selecionado para apresentação pelo Comitê Técnico do evento, seguindo as informações contidas na sinopse submetida pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho Técnico, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, seus Associados e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho Técnico seja publicado nos Anais da *Rio Oil & Gas Expo and Conference 2006*.

Resumo

Um grave problema enfrentado pela indústria de petróleo na sua área de transporte é a deposição de parafina no seu sistema de dutos, podendo ocasionar fatores de risco operacional culminando em paradas não programadas e perigos ambientais. As companhias de petróleo que trabalham com óleos parafínicos dispõem muitos recursos em procedimentos corretivos devido a este fenômeno. Este trabalho apresenta modelo matemático e resultados de simulação computacional com base no balanço de energia para estimar o perfil de temperatura, um modelo termodinâmico para prever o equilíbrio de fases e um balanço de massa para prever a quantidade de parafina depositada na parede interna do duto. Um aplicativo computacional de fácil treinamento foi desenvolvido em MATLAB para simulação computacional do fenômeno. Perfis de temperatura e deposição no duto foram obtidos como resultados das simulações, mostrando-se bastante consistente, quando comparados com resultados existentes na literatura.

Abstract

A serious problem faced by the petroleum industry in its transport area is the paraffin deposition in its pipelines system, being able to cause operational risk factors culminating in non programmed stops and environmental danger. Petroleum companies that work with paraffinic oils dispend lots of resources in corrective procedures due to this phenomenon. This work presents a mathematical model and results of computational simulation based in a energy balance to estimate the temperature profile, a thermodynamic model to predict the phase balance and a mass balance to predict the amount of paraffin deposited in the internal pipeline wall. Computational software of easy training was developed in MATLAB for the computational simulation of the phenomenon. Temperature and deposition profiles in the pipeline had been gotten as result of the simulations, showing very consistent, when compared with existing results in the literature.

1. Introdução

Óleos parafínicos são caracterizados por apresentarem em sua composição hidrocarbonetos pesados, em geral n-alcenos entre C18 e C70. O transporte de óleos parafínicos apresenta vários problemas: redução da qualidade do óleo, redução do diâmetro útil da tubulação, o que provoca gastos energéticos de bombeamento, utilização de componentes químicos inibidores de precipitação ou facilitadores de escoamento, falha nos equipamentos, perigo de vazamentos, entupimento dos dutos e dos equipamentos de processo. Geralmente no transporte esses óleos são aquecidos previamente, assim o óleo entra no sistema a uma temperatura mais elevada que a temperatura ambiente, perdendo calor através da parede do duto, e essa troca térmica estabelece um perfil de temperatura no escoamento que dependerá também da classificação reológica do fluido transportado.

Quando a temperatura local do duto estiver abaixo da temperatura de início de cristalização (TIAC) do óleo, alguns componentes passarão para a fase sólida, o gradiente de temperatura estabelecido na parede interna do duto provocará a transferência de massa desses componentes precipitados, ocorrendo a deposição.

¹ Aluno de Graduação, Engenharia Química – UFPE

² Doutor, Professor – UFPE

Na simulação computacional da deposição de parafina foi adotada uma abordagem clássica onde são acopladas a modelagem do processo de transferência de energia no escoamento, que permite a obtenção do perfil de temperatura, com a modelagem do equilíbrio de fases, que possibilita a obtenção da temperatura de início de cristalização e as concentrações de saturação da fase líquida e sólida permitindo o cálculo da constante de equilíbrio, e finalmente uma modelagem da transferência de massa que permite calcular a espessura de depósito ao longo do duto num dado tempo.

2. Modelagem Matemática

A modelagem matemática foi dividida em três etapas. Primeiro fez-se a modelagem do processo de transferência de calor com o objetivo de obter a matriz de temperatura no interior do duto servindo esta como alimentação na modelagem do equilíbrio de fases, onde se determina a temperatura de início de precipitação e a constante de equilíbrio e finalmente a modelagem do processo de transferência de massa na parede interna do duto, considerando que o mecanismo de precipitação é dominado pela difusão molecular.

2.1. Processo de Transferência de Calor

A equação geral para o processo de troca térmica do escoamento de fluido dentro de um tubo circular, em coordenadas cilíndricas, está representado de acordo com a Equação 01.

$$u(r) \frac{\partial T}{\partial x} = \alpha \left(\frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right) \quad (01)$$

Como o fluido está em movimento pode-se desprezar o efeito da condução térmica no fluido ao longo do eixo axial da tubulação, obtendo-se a Equação 02.

$$u(r) \frac{\partial T}{\partial x} = \alpha \left(\frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) \right) \quad (02)$$

Na Equação 02, T é a temperatura, x é a posição ao longo da direção axial, r é o raio do duto e α a difusividade térmica expressa como apresentado na Equação 03.

$$\alpha = \frac{k}{\rho C_p} \quad (03)$$

Onde k é a condutividade térmica do fluido, ρ a sua densidade e C_p a capacidade calorífica e $u(r)$, é a velocidade ao longo do duto representada de acordo com a lei de Potência de Ostwald, Equação 04.

$$u(r) = \frac{3m+1}{m+1} u \left(1 - \left(\frac{r}{R_w} \right)^{\frac{m+1}{m}} \right) \quad (04)$$

Na Equação 04 m é o índice de potência que define o comportamento reológico do fluido, r o raio e R_w o raio útil do duto.

As condições, inicial e de contorno, são dadas de acordo com as Equações 05, 06 e 07.

$$T = T_0 \text{ em } x = 0 \quad (05)$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} = 0 \text{ em } r = 0 \quad (06)$$

$$T = T_l \text{ em } r = R_w \quad (07)$$

Pode-se ainda utilizar outra condição de contorno em $r = R_w$, que leva em conta a condução da parafina depositada, da parede do duto e da troca por convecção da tubulação com o meio, obtendo-se a Equação 08.

$$-k \frac{\partial T}{\partial r} = U(T - T_{amb}) \quad \text{em } r = R_w \quad (08)$$

Onde U é o coeficiente global de transferência de calor expressa de acordo com a Equação 09

$$U = \left[\frac{R_0}{R_e h_0} + \frac{R_0}{k_w} \ln \left(\frac{R_e}{R_0} \right) + \frac{R_0}{k_d} \ln \left(\frac{R_e}{R_0 - h} \right) \right]^{-1} \quad (09)$$

Na Equação 09 R_0 é o raio inicial interno da tubulação, R_e é o raio externo, h_0 é o coeficiente de troca por convecção com o meio, k_w é a condutividade térmica do material do duto, h é a espessura de parafina depositada e k_d é a condutividade térmica da parafina.

2.1. Equilíbrio de Fases

Para o cálculo do equilíbrio de fases foi utilizado a Equação 10, conforme demonstrado em Won (1986).

$$K_i^{SL} = \frac{s_i}{x_i} = \frac{\gamma_{xi}}{\gamma_{si}} \exp \left[\frac{\Delta H_i^f}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_i^f} \right) + \frac{\Delta H_i^{trans}}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_i^{trans}} \right) + \frac{\Delta C_{p,i}}{R} \left(1 - \frac{T_i^f}{T} + \ln \frac{T_i^f}{T} \right) \right], i=1,2,...,N \quad (10)$$

Onde K_i^{SL} é o constante de equilíbrio sólido-líquido, ΔH_i^f a entalpia de fusão, ΔH_i^{trans} a entalpia de transição de fase, T^f a temperatura de fusão, T^{trans} a temperatura de transição de fase, ΔC_p a capacidade calorífica do componente i , γ_x e γ_s o coeficiente de fugacidade da fase líquida e sólida, respectivamente, e R a constante dos gases ideais.

Para realizar o cálculo de flash no equilíbrio fez-se uso da Equação 11.

$$\sum_{i=1}^N \frac{z_i (K_i^{SL} - 1)}{1 + L_s (K_i^{SL} - 1)} = 0 \quad (11)$$

Onde z_i é a fração molar do componente i da mistura e L_s é o número de mols na fase sólida sobre o número de mols da mistura.

A razão dos coeficientes de fugacidade é constante e aproximadamente igual a 1, Svendsen (1993). Os valores das entalpias de fusão, entalpia de transição e capacidades caloríficas são calculadas utilizando correlações contidas no trabalho de Firoozabadi (1999)

2.1. Transferência de Massa

É assumido que o mecanismo de transferência de massa no processo ocorre de acordo com a lei de Fick, onde a fração mássica do componente e a densidade média da mistura dependerão da temperatura local, assim o fluxo numa posição (r, z) , de acordo com a Equação 12.

$$J = -D_m \frac{\partial \rho_x}{\partial r} = -D_m \rho_m \left[-T \frac{\partial w_s}{\partial T} + (1 - w_s) \frac{T}{\rho_m} \frac{\partial \rho_m}{\partial T} \right] \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial r} = -D_m \rho_m \omega \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial r} \quad (12)$$

Onde D_m é a constante de difusividade média, ρ_x é a densidade do líquido, ρ_m é a densidade da mistura e w_s é a fração mássica da fase sólida. Para um óleo ρ_m é aproximadamente uma função linear da temperatura e a densidade da

cera depositada, ρ_w , pode ser assumida da mesma forma, Svendsen (1993). E ω é um rearranjo do termo entre colchetes da Equação 12 e é expresso de acordo com a Equação 13

$$\omega = \sum_{i=1}^n \omega_i = \sum_{i=1}^n (\sigma_i - \varepsilon_i) = \sigma - \varepsilon \quad (13)$$

Onde σ_i e ε_i são descritos pelas Equações 14 e 15 respectivamente.

$$\sigma_i = \frac{w_i \left[T(1 + \theta)^2 \frac{\partial L_x}{\partial T} + \theta \frac{\Delta H_i^f}{RT} \right] K_i}{(1 + \theta K_i)^2}, \quad i=1,2,\dots,N \quad (14)$$

$$\varepsilon_i = \frac{w_i T \alpha_i}{1 + \theta K_i}, \quad i=1,2,\dots,N \quad (15)$$

Onde w_i é a fração mássica do componente i , L_x é o número de mols na fase líquida pelo número de mols da mistura e $\theta = (1 - L_x)/L_x$ e $\alpha_i = -(\partial \rho_m / \partial T) / \rho_m$. A difusividade média pode ser calculada com a correlação de Wilke-Chang, Equação 16, onde C_1 é um parâmetro a ser determinado para cada óleo, e a viscosidade pela correlação de Guzman-Andrade, Equação 17, onde A e B também são parâmetros do óleo.

$$D_m = \frac{C_1}{\mu} \quad (16)$$

$$\mu = A e^{\frac{B}{T}} \quad (17)$$

A quantidade de massa depositada ao longo do duto, M_w , no duto pode ser calculada com a Equação 18, onde j_i é a difusividade do componente i do óleo.

$$M_w(t, z) = \sum_{i=1}^n M_{wi}(t, z) = \sum_{i=1}^n 2\pi \int_0^t \int_0^z R_w j_i dz dt \quad (18)$$

Com a massa depositada é possível calcular o raio útil do duto, Equação 19, onde $\partial M_w / \partial z$ é a derivada parcial de M_w com relação a z .

$$R_w = \left(R_0^2 - \frac{1}{\pi \rho_{wa}} \frac{\partial M_w}{\partial z} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (19)$$

Para o cálculo da espessura de deposição basta subtrair o raio inicial do raio útil calculado com a Equação 19.

3. Resultados e Discussões

Para a solução da Equação 02 do processo de transferência de calor foi utilizado uma função do programa MATLAB para resolução de equações diferenciais parciais, baseado no método dos elementos finitos. A matriz obtida dessa simulação é utilizada para alimentar o cálculo de flash, resultando num sistema de equações não-lineares resolvido pelo método de Newton-Raphson, de onde se obtém os dados necessários para se efetuar o balanço de massa que define o perfil dinâmico de deposição.

Os dados utilizados nos cálculos estão contidos na Tabela 1.

Tabela 1. Dados de entrada

Parâmetro	Valor
Tempo de deposição (h)	80
Comprimento (m)	1,0
Raio inicial (m)	0,005
A (Pa.s)	$1,056 \times 10^{-7}$
B (K)	3429,5
Massa molar do componente 1 (g/mol)	215
Massa molar do componente 2 (g/mol)	530
Fração mássica do componente 1	0,85
Fração mássica do componente 2	0,15
Temperatura inicial (K)	303
Temperatura da parede interna (K)	278
Condutividade (W/m.K)	0,134
Capacidade calorífica (J/kg.K)	1,920

Para a obtenção do perfil de temperatura ao longo do duto um conjunto de propriedades físicas do óleo é necessário, o resultado da simulação computacional da transferência de calor no duto no instante inicial, assumindo que a temperatura da parede interna do duto é conhecida pode ser visto na Figura 1, trata-se de um perfil clássico de escoamento de um fluido quente através de um duto submetido a uma temperatura ambiente mais baixa que a da entrada. No uso da matriz de temperatura para os cálculos dinâmicos de deposição é assumido que a condutividade térmica do depósito é aproximadamente igual à do óleo.

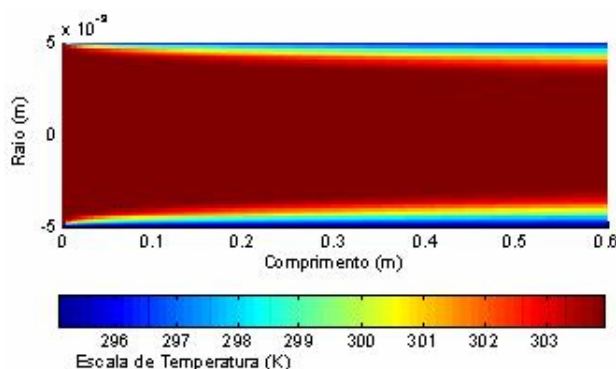


Figura 1. Perfil de Temperatura do Escoamento.

A Figura 2 representa o gráfico da temperatura variando com o raio em alguns pontos selecionados da tubulação, como é possível observar na legenda. Com ela é possível ter uma melhor visualização de como ocorre a variação da temperatura dentro do duto e como ela irá influenciar na deposição. Conforme a Equação 12 só irá ocorrer deposição enquanto houver um gradiente de temperatura, logo a deposição irá cessar assim que a temperatura ficar constante, o que ocorre aproximadamente na metade do diâmetro da tubulação.

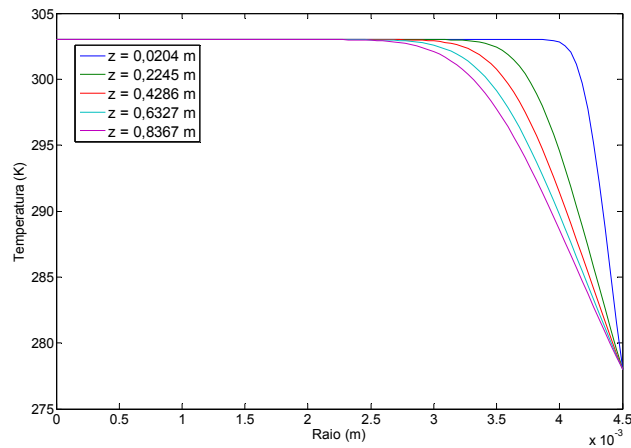


Figura 2. Temperatura em função do raio em diversas distâncias da entrada da tubulação.

Para o cálculo do fluxo mássico dos componentes é necessário saber o número de mols da fase líquida sobre o número de mols da mistura, Lx , esse valor é encontrado por meio de um cálculo de flash local com base no modelo termodinâmico já apresentado, o resultado da variação de Lx com a temperatura é mostrado na Figura 3. Esse gráfico também indica a temperatura de início de cristalização (TIAC), ou seja, quando Lx passa a ser menor que 1 e começa a aparecer cristais de parafina no óleo, para este caso específico 319 K. Este dado é de grande importância pois indica o ponto onde poderá se iniciar a deposição, que ocorre quando o óleo próximo a parede do duto estiver com a temperatura abaixo da TIAC.

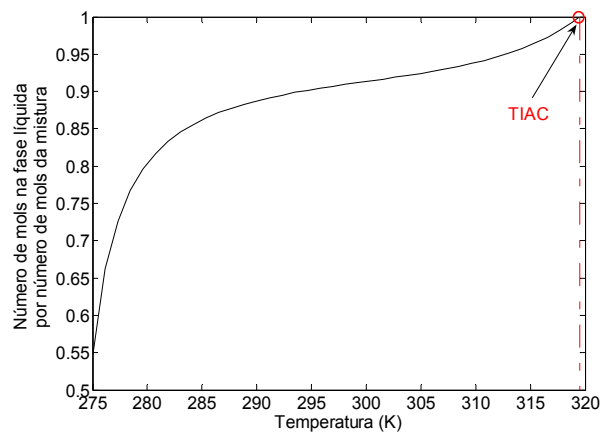


Figura 3. Número de mols na fase líquida por número de mols da mistura em função da temperatura.

A função ω , cujo gráfico em função da temperatura está representado na Figura 4, indica como ocorrerá o fluxo mássico a temperaturas moderadas. Esse parâmetro é bastante interessante, pois indica que mesmo a temperaturas abaixo da TIAC não haverá tanto fluxo mássico.

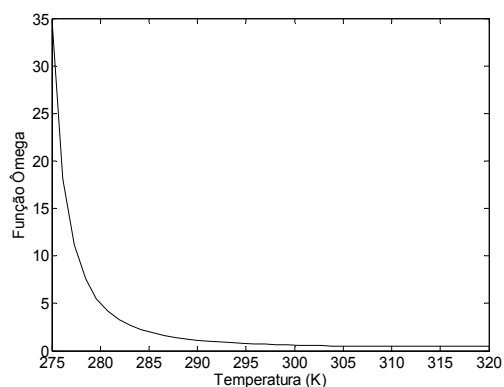
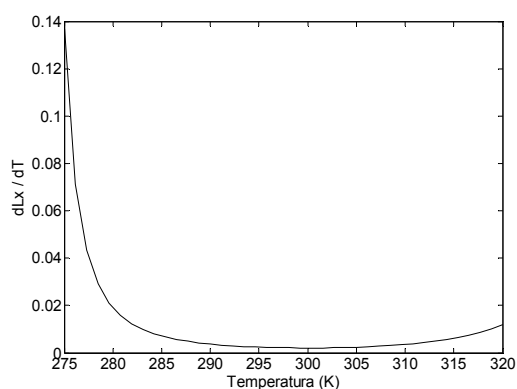


Figura 4. Ômega em função da temperatura.

Outra importante variável a ser acompanhada é a derivada de L_x com relação à temperatura, $\partial L_x / \partial T$ que influenciará no fluxo dos componentes de acordo com a Equação 17 e definirá os valores de ω , que terão o mesmo comportamento com a variação da temperatura, como mostra as Figuras 4 e 5. Para valores de temperatura no intervalo de operação, $292 \leq T \leq 303$ a variação de $\partial L_x / \partial T$ com a temperatura é pequena o que indica uma baixa deposição na parede do duto, se considerarmos valores moderados de $\partial T / \partial r$.

Figura 5. Derivada de L_x com a temperatura em função da temperatura.

A Figura 6 representa o perfil de deposição de parafina ao longo do duto no final de um período de 80 horas. As Figuras 7 são fotos da deposição simulada dentro do duto ocorrendo em diversos tempos, a parte preta representa o óleo na fase líquida e a branca a cera depositada. Elas representam o perfil dinâmico do processo de deposição ocorrendo no duto.

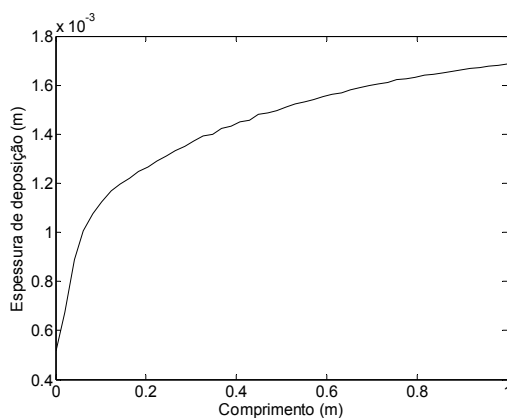


Figura 6. Perfil de deposição e parafina em função do comprimento do duto.

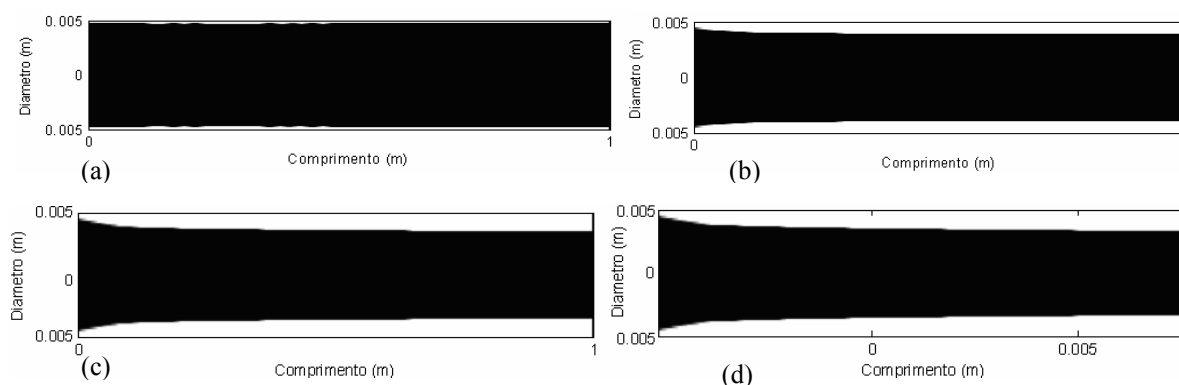


Figura 7: Perfil de deposição dinâmica no duto ocorrendo no tempo de aproximadamente a) 2 horas, b) 27 horas, c) 54 horas e d) 80 horas.

4. Conclusões

Um modelo matemático de deposição de parafinas foi desenvolvido, metodologia para a solução numérica foi aplicada, podendo-se simular o processo de precipitação da parafina, obtendo-se como resultado importantes parâmetros para identificação de pontos críticos na tubulação, referente ao fenômeno de precipitação da parafina. Este trabalho permitirá um melhor acompanhamento do fenômeno nas linhas de transporte de óleo parafínico, reduzindo custos com paradas, otimizando processos de aquecimento e diminuindo riscos de acidentes.

5. Agradecimentos

A ANP pelo apoio financeiro através das bolsas do PRH-28, ao LACO por toda estrutura física fornecida e aos colegas de laboratório.

6. Referências

- COUTINHO, J. A. P., DARIDON, J. L. Low-pressure modeling of wax formation in crude oils. *Energy & fuels*, 2001.
- DAUPHIN, C., DARIDON, J. L., COUTINHO, J., BAYLÈRE, P., POTIN-GAUTIER, M. Wax content measurements in partially frozen paraffinic systems. *Fluid Phase Equilibria*, v. 161, p. 135-151, 1999.
- FIROOZABADI, A. *Thermodynamics of hydrocarbon reservoirs*. McGraw-Hill, 1999.
- McCAIN Jr, W. D. *The properties of petroleum fluids*. PennWell Publishing Company, 1990
- SOLAIMANY NAZAR, A. R., DABIR, B., ISLAM, M. R. Measurement and Modeling of Wax Deposition in Crude Pipelines. *SPE*, 69425, 2001.
- SVENDENSEN, J. A. Mathematical modeling of wax deposition in oil pipeline systems. *AIChE J.*, v. 39, n. 8, p. 1377-1388, 1993.
- WON, K. W. Thermodynamics for solid solution-liquid-vapor equilibria: wax phase formation from heavy hydrocarbon mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, v. 30, p. 265-279, 1986.