



Catharina Melo Garcia

**Simulação do Modelo Puramente
Térmico de Deposição de Parafina em
Dutos de Petróleo**

Projeto de Graduação apresentado ao
Programa de Graduação em Engenharia
Mecânica da PUC-Rio.

Profa. Angela Ourivio Nieckele
Orientadora
Departamento de Engenharia Mecânica – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 09 de Julho de 2023

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha orientadora Angela O. Nieckele por seu apoio, auxílio e acompanhamento no desenvolvimento do estudo. Ressaltando sua grande disponibilidade e dedicação, sempre disposta a tirar dúvidas e revisar a simulação e modelo utilizado com o objetivo de garantir a coerência dos dados.

Ao professor Luis Fernando Azevedo por me apresentar o tema e o Laboratório de Engenharia de Fluidos da PUC-Rio (LEF), juntamente com as experiências de deposição de parafina, fazendo com que eu me interessasse pelo assunto em questão.

Ao Rodrigo Castello e Ivan Aguiar que me auxiliaram em diversos tópicos da simulação do modelo numérico.

Ao Departamento de Engenharia Mecânica da PUC-Rio pelo apoio e ensinamentos proporcionados durante todo o percurso da faculdade. À todos os profissionais da PUC-Rio que colaboram para o funcionamento exemplar da universidade todos os dias e acolhem os alunos.

À equipe AeroRio que fez parte da minha história e me proporcionou muito conhecimento e oportunidades. Ao Diretório Acadêmico Adhemar Fonseca que me acolheu assim que inciei a faculdade. Ambos proporcionaram amizades que cultivarei para o resto da vida e me apoiaram muito durante todos os momentos.

Agradeço à minha família, por sempre me fornecer todo suporte necessário para enfrentar as dificuldades da vida e seguir em frente, me incentivando e acreditando no meu potencial. Um agradecimento especial às minhas avós Leila e Maria de Lourdes, que me viram iniciar esta jornada, mas infelizmente não puderam estar presencialmente acompanhando até o final, porém estarão sempre no meu coração e serão um símbolo de força e orgulho na minha jornada profissional.

Agradeço também aos meus cachorros, que apesar de não se expressarem com palavras, sempre estão ao meu lado e demonstram diariamente a capacidade de seguirem princípios básicos que muitas vezes vemos escassos na sociedade, como respeito, empatia e companheirismo.

RESUMO

Garcia, Catharina Melo, Nieckele, Angela Ourivio (orientadora), **Simulação do Modelo Puramente Térmico de Deposição de Parafina em Dutos de Petróleo**. Rio de Janeiro, 2023. 64p. Trabalho de Conclusão – Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A deposição de parafina é definida como um dos grandes problemas nos projetos de linhas submarinas de produção e transporte de petróleo. A previsão da formação de depósitos pode levar a inclusão de isolamentos térmicos ao longo da linha, instalação de lançadores e recebedores de *pigs* para limpeza das tubulações, adição de inibidores de deposição, etc. Por estes grandes impactos técnicos e financeiros, a capacidade de gerar previsões acuradas do processo de formação de depósitos é crucial na indústria do petróleo. No entanto existe grande divergência da comunidade científica com relação aos mecanismos dominantes para a previsão do fenômeno de deposição.

No presente estudo, foi analisado o fenômeno de deposição a partir de simulações numéricas baseando-se no mecanismo de deposição puramente devido à transferência de calor. As propriedades de composição do fluido foram determinadas e escritas em tabelas numa etapa de pré-processamento baseadas na composição e faixas de trabalho de pressão e temperatura; e inseridas na simulação através de interpolações das tabelas termodinâmicas.

Diferentes configurações disponíveis na literatura foram selecionadas para avaliar a modelagem. Foram analisadas as previsões obtidas com modelos disponíveis na literatura, visando avaliar o modelo desenvolvido no presente estudo com relação a outros modelos (puramente termodinâmico, sendo o depósito determinado considerando saturação de sólido de 2%, ou considerando difusão de massa).

Os resultados obtidos com os diferentes modelos foram qualitativamente semelhantes e a seleção do melhor modelo ainda continua em aberto, pois melhores dados experimentais e fluidos melhor caracterizados ainda precisam ser disponibilizados.

Palavras-chave:

Deposição de parafina; garantia de escoamento; simulação numérica 1D.

ABSTRACT

Garcia, Catharina Melo, Nieckele, Angela Ourivio (orientadora), **Wax Deposition Purely Thermal Model Simulation in Petroleum Pipelines**. Rio de Janeiro, 2023. 64p. Trabalho de Conclusão – Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Wax deposition is defined as one of the major problems in oil production and transportation pipelines projects. The prediction of the deposition can lead include thermal insulation along the line, installation of launchers and receivers of pigs for cleaning the pipes, addition of deposition inhibitors, etc. Due to these major technical and financial impacts, the ability to generate accurate predictions of the deposition process is crucial in the oil industry. However, there is great divergence in the scientific community regarding the dominant mechanisms for predicting the deposition phenomenon.

In the present study, the deposition phenomenon was analyzed from numerical simulations based on the heat transfer mechanism. The fluid composition properties were adopted as pre-processing step based on the composition and pressure and temperature working ranges; and inserted in the simulation through thermodynamic tables.

Different configurations available in the literature were selected to evaluate the modeling. The predictions obtained with models available in the literature were analyzed, aiming to evaluate the model developed in the present study in relation to other models (purely thermodynamic, being the deposit determined considering solid saturation of 2%, or considering mass diffusion).

The results obtained with the different models were qualitatively similar and the selection of the best model is still open, as better experimental data and better characterized fluids still need to be available.

Keywords:

Wax deposition; flow assurance; 1D numerical simulation.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	II
RESUMO	III
ABSTRACT	IV
SUMÁRIO	V
LISTA DE TABELAS	VII
LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE SÍMBOLOS	X
1 INTRODUÇÃO	13
1.1 OBJETIVO	17
1.2 ORGANIZAÇÃO DO MANUSCRITO	17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1 COMENTÁRIOS FINAIS	22
3 MODELO MATEMÁTICO	24
3.1 CONFIGURAÇÃO DE INTERESSE	24
3.2 CONSERVAÇÃO DE MASSA	25
3.3 CONSERVAÇÃO DE ENERGIA DO LÍQUIDO	26
3.3.1 <i>Coefficiente de troca de calor interno</i>	28
3.4 CONSERVAÇÃO DE ENERGIA DO DEPÓSITO	29
3.5 DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA DO DEPÓSITO	30
4 MÉTODO NUMÉRICO	32
4.1 MALHA	32
4.2 DISCRETIZAÇÃO	33
4.3 INTERPOLAÇÃO DA TABELA TERMODINÂMICA	35

4.4	FLUXOGRAMA	36
5	ANÁLISE DE CASOS.....	38
5.1	CASO 1	38
5.2	CASO 2	45
5.3	CASO 3	49
6	CONCLUSÕES	53
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55
	APÊNDICE: VERIFICAÇÃO DO MODELO NUMÉRICO	61
A.1.	<i>Equação de Convecção Axial</i>	<i>61</i>
A.2.	<i>Equação de Difusão Radial</i>	<i>63</i>

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 – Mistura C. Fração mássica da parafina, solvente C₁₂H₂₆ 76% fornecido por Santos Jr (2021).....	41
Tabela 5.2 – Composição mássica de n- C₁₉ + presentes no óleo analisado por Kang et al. (2019).....	46
Tabela 5.3 - Composição da mistura do fluido adotado a partir de dados fornecidos por Kasumu & Menhotra (2013), solvente C₁₁H₂₄ 90%.	50
Tabela A-0.1 - Comparação de erros.....	64

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Distribuição global do consumo energético percentual entre os anos 2000 e 2021 (BP 2022)	13
Figura 1.2 - Matriz energética brasileira 2021 (EPE, 2022)	14
Figura 1.3 - Campo offshore (Research Gate, 2018).....	14
Figura 1.4 - Exemplos de deposição de parafina em dutos de petróleo (NTNU, 2011)	15
Figura 1.5- Operação de passagem de <i>pig</i> para remoção de depósitos (Branco, 2019, PUC-Rio)	16
Figura 3.1 - Representação esquemática da deposição de parafina no duto	25
Figura 3.2 - Interface. (Ishi e Hibiki, 2011)	30
Figura 4.1 - Representação da malha axial	32
Figura 4.2 – Lógica da interpolação de temperatura no código do matlab utilizando a tabela termodinâmica.....	36
Figura 4.3 - Fluxograma do modelo matemático utilizado nas simulações	37
Figura 5.1 - Representação do estudo de caso Singh (Singh et al., 2011)	39
Figura 5.2 - Condições de operação da tubulação (Singh et al., 2011).....	39
Figura 5.3 – Fração em massa da parafina (Singh et al., 2011).....	40
Figura 5.4 – Comparação entre a fração em massa da fase sólida da Mistura C e o fluido apresentado por Singh et al. (2011) – (Santos Jr, 2021)	41
Figura 5.5 - Evolução temporal e axial da temperatura de mistura ao longo da tubulação. Caso 1.	43
Figura 5.6 - Comparação da espessura adimensional do depósito ao longo do tempo baseado nos dados fornecidos por Santos Jr (2021) e Singh et al. (2011).....	44
Figura 5.7 – Comparação da variação axial da temperatura do depósito para 2 instantes de tempo (1h e 2h), entre o presente modelo e Santos Jr. (2021).	44
Figura 5.8 - Composição dos componentes parafínicos (Kang et al., 2019).....	45

Figura 5.9 - Temperatura de mistura ao longo do comprimento da tubulação após (a) 2h, Kang et al. (2019) e Santos Jr (2021). (b) 30 min, presente modelo.	47
Figura 5.10 – Evolução da espessura do depósito no domínio axial da tubulação, após 30 min de resfriamento, com o presente modelo.	48
Figura 5.11 - Espessura do depósito adimensional ao longo do comprimento da tubulação com modelo de Kang et al. (2019), após 2h de resfriamento.	48
Figura 5.12: Espessura de depósito obtida por Santos Jr (2021). (a) 80 s (b) 2 h, com diferentes propriedades e condições de contorno.	49
Figura 5.13 - Composição dos fluidos usados na análise experimental baseada nos dados de Kasumu & Menhotra (2013).	50
Figura 5.14 – Variação de temperatura no depósito ao longo da tubulação comparado com dados fornecidos por Haj-Shafiei et al. (2014).	51
Figura 5.15 - Comparação da espessura adimensional do depósito ao longo do comprimento da tubulação baseado nos dados fornecidos por Haj-Shafiei et al. (2014).	52
Figura A.1: Evolução espacial da temperatura em diferentes tempos. Verificação com a literatura.	62
Figura A.2: Verificação do perfil espacial de temperatura no regime permanente. solução numérica x solução exata.	63
Figura A.3 - Temperatura no Depósito x Tempo.	64

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área interna da tubulação [m ²]
A_t	Área livre de escoamento [m ²]
C_p	Calor específico a pressão constante [J/kg/K]
D	Diâmetro [m]
D_{int}	Diâmetro interno da tubulação [m]
D_{ext}	Diâmetro externo da tubulação [m]
D_δ	Diâmetro da interface do depósito [m]
f	Coefficiente de atrito [-]
h_{ext}	Coefficiente de transferência de calor externo [W/m ² /K]
h_{int}	Coefficiente de transferência de calor interno [W/m ² /K]
k	Condutividade térmica do fluido [W/m/K]
k_t	Condutividade térmica do tubo [W/m/K]
L	Comprimento do tubo [m]
\dot{m}	Vazão em massa [kg/s]
Nu	Número de Nusselt [-]
Pr	Número de Prandtl [-]
P_m	Perímetro molhado [m]
P	Pressão [Pa]
q''	Fluxo de calor por unidade de área [W/m ²]
\dot{Q}	Taxa de transferência de calor [W]
Re	Número de Reynolds [-]

R_{ext}	Raio externo da tubulação [m]
R_{int}	Raio interno da tubulação [m]
R_{δ}	Raio da interface do depósito [m]
S_s	Saturação de sólido
T_m	Temperatura da mistura [°C]
$T_{m_{entrada}}$	Temperatura de entrada da mistura [°C]
T_{s_i}	Temperatura da superfície interna da tubulação [°C]
T_{s_e}	Temperatura da superfície externa da tubulação [°C]
T_{∞}	Temperatura do ambiente externo [°C]
T_{δ}	Temperatura da interface do depósito [°C]
t	Tempo [s]
t_t	Espessura da tubulação [m]
$TDMA$	Algoritmo de matriz tri diagonal (<i>Tri Diagonal Matrix Algorithm</i>)
$TIAC$	Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais [°C]
U_{GL}	Coeficiente global de transferência de calor [W/m ² /K]
V_z	Velocidade axial média [m/s]
\forall	Volume [m ³]
z	Coordenada axial [m]

Símbolos Gregos

Δ	Varição de uma propriedade
δ	Espessura do depósito [m]
ε	Rugosidade [m]
μ	Viscosidade dinâmica [Ns/m ²]
ρ	Massa específica [kg/m ³]

Subscritos

<i>ext</i>	Externo
<i>GL</i>	Global
<i>h</i>	Hidráulico
<i>int</i>	Interno
<i>k</i>	Referente à fase (gás ou condensado)
<i>m</i>	Mistura
<i>p</i>	Valor no ponto nodal
<i>s</i>	Referente a superfície (área)
δ	Depósito

Sobrescritos

ϕ^0	Referente ao ponto anterior
----------	-----------------------------

1 INTRODUÇÃO

O petróleo tem grande impacto mundial na geração de energia. Seus derivados são matérias primas de inúmeros itens essenciais do dia a dia da sociedade, tornando-se, portanto, muito aplicável e requisitado no mercado.

Apesar de nos últimos anos seu consumo ter reduzido devido ao surgimento e barateamento de energias renováveis, o petróleo continua sendo a energia mais utilizada, como demonstrado na Figura 1.1 (BP, 2022).

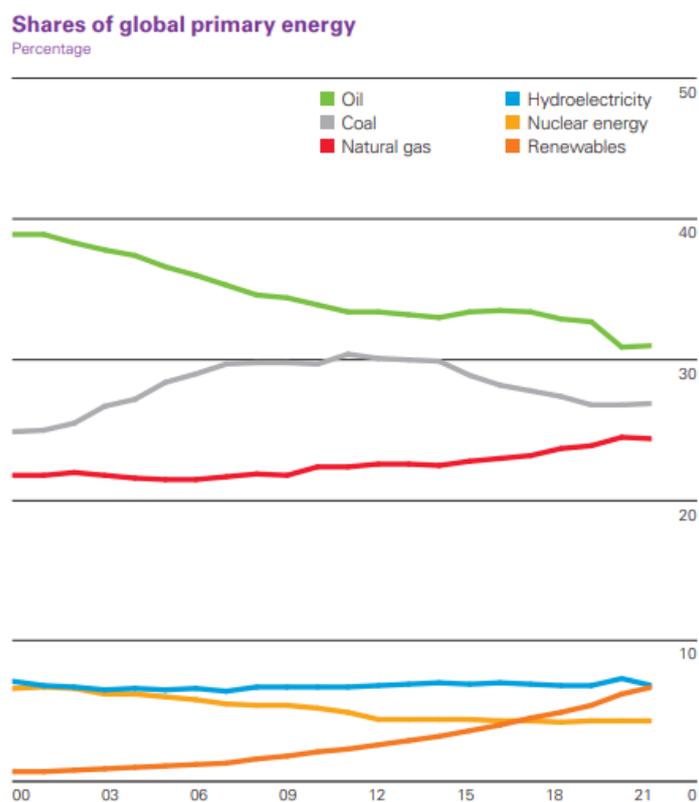


Figura 1.1 - Distribuição global do consumo energético percentual entre os anos 2000 e 2021 (BP 2022)

O consumo e produção de petróleo e derivados no Brasil é bastante significativo, apesar da matriz energética ser bem diversificada. De acordo com EPE (2022), o consumo de 34,4% da matriz energética é proveniente de petróleo e derivados (Figura 1.2). Segundo o EIA (2022), o Brasil é o 8º país dentre os maiores produtores de petróleo em 2021, considerando a produção de óleo cru.

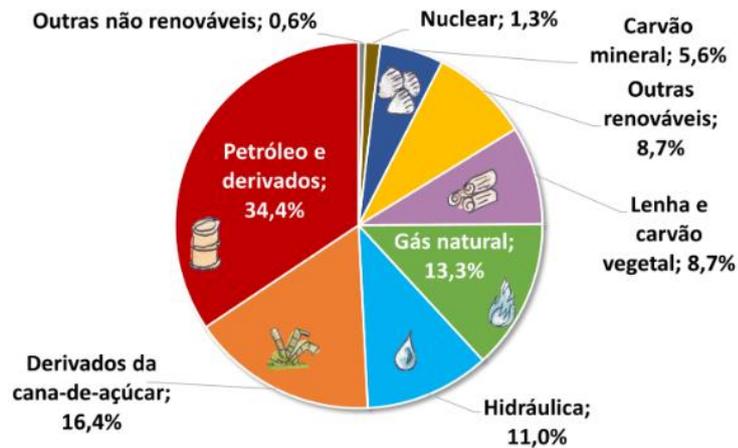


Figura 1.2 - Matriz energética brasileira 2021 (EPE, 2022)

O campo de petróleo *offshore* é o local longe da costa, onde é realizada a extração do óleo e seus derivados, podendo possuir um ou mais poços e sistemas submarinos. Os sistemas submarinos podem apresentar diversas configurações, desde de mais simples com um único poço conectado a uma plataforma fixa, até a mais complexa, em que diversos poços são conectados a um coletor (manifold) e este a uma unidade flutuante de produção, como representado na Figura 1.3.



Figura 1.3 - Campo offshore (Research Gate, 2018)

O petróleo, formado de hidrocarbonetos, é extraído dos reservatórios a uma temperatura alta ($\sim 60^{\circ}\text{C}$), enquanto a temperatura da água do mar ao redor do duto é baixa ($\sim 4^{\circ}\text{C}$). Durante o trajeto do reservatório para a plataforma, o fluido presente dentro dos dutos perde calor para o ambiente. Quando a temperatura cai abaixo de um determinado valor, inicia-se a precipitação de cristais. Esta

temperatura é denominada TIAC (Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais) ou em inglês *WAT (Wax Apperance Temperature)*. Coutinho et al. (2006) desenvolveram um modelo termodinâmico de Múltiplas Soluções Sólidas para prever a precipitação de cristais de parafina e determinar a TIAC.

A presença dos cristais pode elevar a viscosidade do fluido, e também formar depósitos nas paredes internas do duto, causando obstrução total ou parcial. Como consequência ocorre um aumento substancial da potência de bombeamento e/ou redução da vazão de produção, causando sérios prejuízos, podendo ainda, haver perda total da linha. Observa-se na Figura 1.4 dois casos de obstrução decorrente do fenômeno descrito. A deposição de parafina causando a obstrução de dutos é um dos maiores problemas na área de garantia de escoamento.

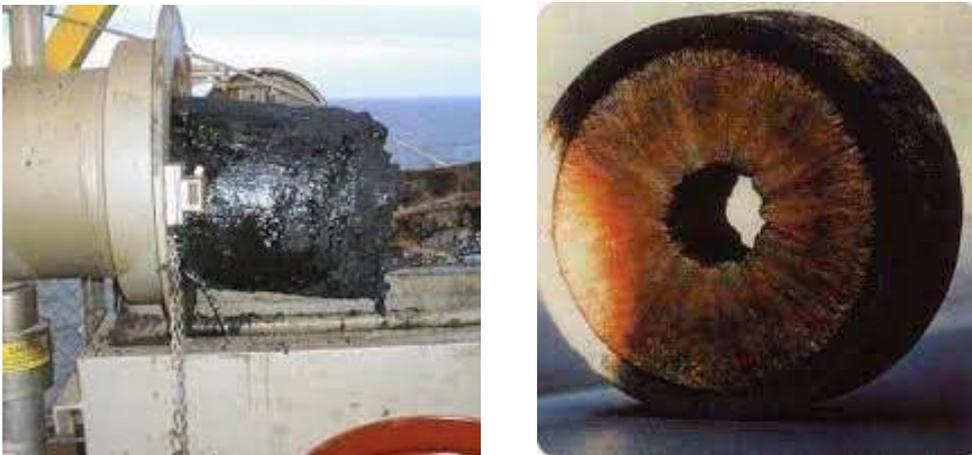


Figura 1.4 - Exemplos de deposição de parafina em dutos de petróleo (NTNU, 2011)

As indústrias de petróleo e gás em todo o mundo estão atualmente buscando os melhores métodos de combate à formação de parafina, um deles é a utilização de inibidores. Inibidores são produtos químicos que são injetados no petróleo corrente cuja função é impedir a deposição de parafina mesmo quando a temperatura do óleo é abaixo da temperatura de formação de cristais de parafina (Obaseki et al., 2020).

Os métodos utilizando recursos térmicos envolvem o aquecimento do óleo em alguns pontos ao longo do duto, a fim de elevar a temperatura acima da temperatura de aparecimento de cristais e aumentar a capacidade de escoamento do óleo (Tao et al., 2008).

Há um terceiro método muito utilizado que baseia-se na remoção mecânica dos depósitos de parafina, utilizando um instrumento chamado *pig*, observado um

exemplo na Figura 1.5. Um dos primeiros modelos simples para deslocamento de *pig* foi proposto por Mc Donald & Baker (1964).

Nieckele et al. (2001) apresentaram uma simulação do modelo transiente de *pigs* em tubulações considerando tanto gás quanto líquidos compressíveis, contribuindo para um melhor entendimento da dinâmica do *pig*. Foram utilizadas equações de conservação de massa e de quantidade de movimento linear do escoamento para o desenvolvimento do modelo, resolvidas numericamente e acopladas através do balanço de forças no *pig*, utilizando a técnica de diferenças finitas com malha móvel. Também baseado no método das diferenças finitas, Tolmasquim & Nieckele (2008) desenvolveram um código numérico para a simulação de operações de secagem e limpeza da tubulação, com controle de válvulas para manter a velocidade do *pig* dentro de limites aceitáveis, além de garantir pressões acima de pressões mínimas para evitar abertura de coluna a abaixo da máxima pressão admissível de operação (PMOA) do duto.

Jamshidi e Sarkari (2016) desenvolveram um modelo simplificado utilizando equações de conservação diferenciais unidimensionais, com discretização pelo método de diferenças finita, de forma explícita. Este tinha como objetivo simular o deslocamento de *pig* em dutos na presença de escoamento bifásico.

Os estudos citados contribuíram em diversas vertentes para auxiliar na simulação do deslocamento do *pig* nas tubulações, entendendo os melhores métodos a serem utilizados numericamente e comparados a dados de casos reais em campo. Branco (2019) desenvolve uma modelo para prever o deslocamento de *pigs* em gasodutos, prevendo a formação de condensado.

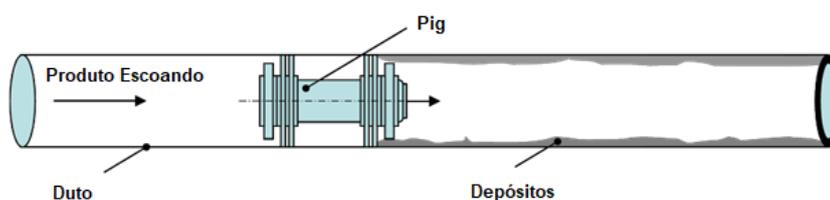


Figura 1.5- Operação de passagem de *pig* para remoção de depósitos (Branco, 2019, PUC-Rio)

Na etapa de projeto, a previsão da formação de depósitos durante o período de produção pode levar a inclusão de isolamentos térmicos ao longo da linha, instalação de lançadores e recebedores de *pigs* para limpeza das tubulações, etc. Logo, a capacidade de gerar previsões acuradas do processo de formação de depósitos é fundamental, tanto na fase de projeto, quanto na de operação das

linhas de produção e transporte do petróleo. Por estes grandes impactos financeiros, a simulação da formação do depósito é de importância crucial para a indústria do petróleo.

Devido a importância da previsão de formação de depósitos de parafina, existe um esforço muito grande da comunidade científica em identificar os mecanismos dominantes e desenvolver metodologias de previsão. Somente em 2022 e início de 2023 cerca de 40 artigos foram publicados relacionados ao fenômeno, tendo ênfases numéricas, experimentais, econômicas e com aplicação direta nos campos.

Existem diversos modelos que podem influenciar na formação do depósito. Dentre estes, os modelos de difusão de massa são os utilizados utilizados (Burger et al. 1981; Huang et al.; 2011; Eskin et al., 2014; Quan et al., 2016; Rittirong et al., 2017; Yang et al., 2020; Sun et al. 2020; Veiga et al., 2020)). Porém, o grupo de pesquisa de A.K. Mehrotra afirma que o fenômeno é governado puramente por transferência de calor: Bhat & Mehrotra (2005, 2008), Fong & Mehrotra (2007), Kasumu & Mehrotra (2013), Mehrotra et al. (2004, 2020), Tiwary & Mehrotra (2009), Haj-Shafiei et al. (2014). Uma avaliação de qual das duas modelagens pode ser mais representativa para prever a formação do depósito ainda é uma questão em aberto.

1.1 Objetivo

O objetivo do presente estudo consiste em desenvolver uma metodologia numérica para prever o fenômeno de deposição em tubulações, considerando um enfoque puramente térmico. As previsões obtidas serão comparadas com dados experimentais e previsões baseadas em modelos de difusão de massa, para inferir qual das duas metodologias é mais promissora.

1.2 Organização do Manuscrito

O atual trabalho contém 6 capítulos, incluindo a presente introdução. O capítulo 2 contempla a revisão da literatura onde são discutidos os mecanismos de deposição. No capítulo 3 é apresentado o modelo matemático proposto para prever a formação de parafina, juntamente com as hipóteses adotadas. Em sequência, no capítulo 4, é descrita a modelagem numérica usada para realizar as simulações e implementar o modelo matemático no código. O capítulo 5

apresenta o desempenho do modelo proposto aplicado aos casos selecionados, comprando com dados da literatura. No capítulo 6 são apresentadas as conclusões e comentários finais relativos ao presente trabalho e recomendações para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O petróleo bruto é uma mistura de hidrocarbonetos contendo principalmente alcanos e quantidades variáveis de naftenos (cicloalcanos), aromáticos e outras impurezas como sais inorgânicos, areia e água. Dentre as principais frações encontradas no petróleo têm-se: gás, C1 a C4; éter de petróleo e ligroína (nafta leve), C5 a C7; gasolina, C6 a C12; querosene, C9 a C15; óleos combustíveis, C14 a C18; óleos lubrificantes, parafinas, asfaltenos, aromáticos e resinas (Turner 1971, Rønningsen et al. 1991, Misra et al., 1995, Rocha, 1997).

As parafinas possuem cadeias lineares, ramificadas ou cíclicas, realizando ligações simples. Costumam representar cerca de 15 a 20% do petróleo, porém variam em limites amplos (3 a 35%) (Thomas et al., 1996). Seus componentes possuem fortes interações físicas que pode levar à formação de uma camada de cristais (Singh et al., 2000).

Na fase em que a temperatura do petróleo cai abaixo da TIAC (Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais) ou, em inglês, WAT (*Wax Apperance Temperature*), ocorre a precipitação de cristais, podendo elevar a viscosidade do fluido. Esta temperatura inicial da cristalização também é conhecida como ponto de névoa. Resfriando ainda mais o fluido, espécies de peso molecular mais alto cristalizam, somando-se à fração sólida. A cristalização da parafina está diretamente relacionada com a temperatura e com a composição do petróleo, especialmente dos compostos leves (Kok & Saracoglu, 2000).

Existem diferentes mecanismos propostos para prever a formação do depósito, como a difusão molecular, difusão Browniana, gravitacional, por cisalhamento ou por influência da temperatura. Uma excelente discussão sobre alguns dos mecanismos é apresentada por Merino-Garcia et al. (2007). Azevedo & Teixeira (2003) apresentaram uma revisão extensada literatura e chamaram a atenção para o fato de que apesar da difusão ser considerada como mecanismo dominante por muitos pesquisadores, outros mecanismos precisam ser considerados. Hoje ainda não existe uma definição clara e comprovação de qual é o fenômeno dominante. Entre 2020 e 2023 pelo menos 10 artigos focaram somente em revisão dos mecanismos de deposição, como Van der Geest et al

(2021), Mehrotra et al. (2020), Argawal et al. (2021), Ferreira et al. (2020), Ragunathan et al. (2020), Liu et al. (2020), dentre outros.

A difusão molecular baseada na lei de Fick é um dos mecanismos mais adotados nas literaturas relacionadas à deposição de parafina. O trabalho realizado por Burger et al. (1981) foi um dos primeiros trabalhos a destacar a difusão molecular para modelar a deposição de parafina.

Yang et al. (2020) descreve o fenômeno através da difusão molecular a fim de explicar como o depósito é formado: ao transportar o fluido do poço à plataforma, um gradiente radial de temperatura se estabelece, esfriando mais a região próxima à parede do que o interior do duto. Portanto, a diferença de concentração parafínica, resulta em um gradiente difusivo em direção a parede, levando à formação de depósitos na parede da tubulação.

Diversos autores consideram a difusão molecular como o principal mecanismo de deposição, por exemplo: Huang et al. (2011) e Eskin et al. (2014) que desenvolveram modelos numéricos baseados neste método; Quan et al. (2016), Rittirong et al. (2017) e Sun et al. (2020) desenvolveram estudos experimentais.

A difusão Browniana considera o transporte de partículas na fase sólida, também utilizando a lei de Fick. A dispersão por cisalhamento e efeitos gravitacionais são mecanismos estudados, porém desconsiderados por grande parte dos estudos.

Merino-García et al. (2007) e Mehrotra et al. (2020) discutem que a taxa inicial de crescimento do depósito apresenta uma velocidade muito elevada, já a difusão molecular, leva a um lento processo de deposição. Dessa forma, é possível considerar que o início do processo é governado pela transferência de calor, e a difusão molecular atua em tempos mais avançados.

Cabanillas et al. (2016) realizaram estudos experimentais com a presença de deposição de parafina em tubos e foi observado que com diferentes condições de fluxo de calor impostas, os cristais se comportam de maneiras diferentes. Desta forma, foi observado que não existe depósito quando a parede se apresenta em uma temperatura maior que o fluido. Assim, é constatado que a difusão não deve ser o único mecanismo de deposição a ser considerado. Mahir et al. (2019, 2021) realizaram experimentos comprovando a rapidez do processo decorrente à aproximação da temperatura do fluido se iguala à TIAC.

Veiga et al. (2020) realizam experimentos detalhados em um duto anular, medindo espacialmente e temporalmente a espessura do depósito, assim como o

perfil de temperatura dentro do depósito. Utilizando um modelo entalpia-porosidade bi-dimensional prevêem a espessura do depósito com excelente concordância com os dados experimentais.

Mehrotra et al. (2020) indicam que a transferência de calor é o método mais indicado para descrever o fenômeno. Foi discutido por Bidmus & Mehrotra (2004) que apenas 2% de teor de sólidos já se torna suficiente para haver depósito quando a temperatura do fluido é igual à TIAC.

Como mostra-se evidente, a deposição de parafina é um dos grandes problemas na indústria de óleo e gás e os estudos visando inibir e melhor compreender este fenômeno vem crescendo a cada ano. Diversos autores destacaram o método de transferência de calor como principal mecanismo para o estudo do fenômeno de deposição, além dos já mencionados acima destacam-se também estudos mais recentes, como Golçalves & Matar (2022), Yao et al. (2023), Kiyingi et al. (2022), Akinsete et al. (2023), dentre outros.

As simulações computacionais e numéricas também estão sendo desenvolvidas e exploradas com novos métodos e análises para validação do mecanismo, como será apresentado nas exemplificações abaixo.

No artigo apresentado por Xiao et al. (2022) foi realizada uma otimização de códigos a partir de grupos de dados experimentais de deposição de parafina de petróleo bruto na área de operação de Huachi. Utilizou-se o *Matlab* para a simulação, junto ao método de Algoritmo Genético otimizado BPNN(GA-BPNN) e a rede neural BP não otimizada como modelos comparativos para análise. Outro estudo recente utilizando um o Algoritmo Genético é o apresentado por Ahmadi (2023), utilizando também um método de acoplamento da lógica *Fuzzy* nas análises.

Estudos utilizando simulações 2D também são vastamente aplicadas, como no caso de Ventura et al. (2022), em que são realizados testes de resfriamento em um curto período de tempo visando relacionar o tempo de resfriamento com a deposição e retorno ao fluxo do escoamento. Neste foram analisados três estágios: condições normais de operação, estágio de resfriamento em repouso após a parada e reiniciar por uma queda de pressão imposta.

Wang et al.(2023) propuseram um modelo implícito de produção integrado (IPM), reunindo equações 3D de reservatórios, equações de rede de dutos e busca por soluções simultâneas. Com isso, foram feitos estudos de casos para validar e aprofundar o estudo. Modelos tridimensionais também foram adotados por Hui-Shu et al. (2022), onde foi utilizado o mecanismo de transferência de calor

para prever o modelo robusto de um escoamento bifásico estratificado em um tubo circular.

Estes estudos recentes apresentados são apenas exemplos da enorme crescente demanda dentro do meio para serem desenvolvidos inibidores e prever a formação de parafina em estudos preliminares de engenharia para serem utilizados nos novos poços de petróleo a serem explorados.

2.1 Comentários Finais

Apesar dos diversos mecanismos apresentados, não existe nenhum método comprovado como o correto para prever a deposição de parafina. A partir dos estudos apresentados e ampla pesquisa, conclui-se que ainda são necessários estudos experimentais e análises de casos reais para a validação dos mecanismos.

Um estado estacionário térmico para a deposição de parafina é alcançado em um período de tempo muito curto, como confirmado em estudos utilizando a abordagem de transferência de calor, Bidmus & Mehrotra (2004), Fong & Mehrotra (2007), Tiwary & Mehrotra (2009), Bhat & Mehrotra (2008). Na condição imposta para esses estudos, todas as temperaturas tornam-se constantes em relação ao tempo, considerando que pequenas mudanças na composição do depósito ainda podem continuar ocorrer. Em contraste, apresentado por Singh et al. (2000) utilizando a abordagem da difusão molecular, mostra-se a obtenção lenta de estabilidade do estado, com o tempo medido em dias enquanto o modelo de transferência de calor tem ordem de grandeza de segundos, minutos e horas.

A deposição de parafina é um tipo de incrustação a partir da solidificação, que está associada ao congelamento e cristalização de um líquido puro em uma superfície sub-resfriada. Menhotra et al. (2020) estabeleceu que o fenômeno de deposição não pode prosseguir sem um gradiente de temperatura e transferência de calor. A temperatura da interface líquido-depósito permanece constante durante todo o processo de deposição, que é considerado TIAC. Os cálculos de transferência de calor envolvem o fluxo de energia térmica através de diferentes resistências térmicas convectivas e condutivas em série, incluindo os termos de calor sensível e latente.

Para o presente estudo será investigado um modelo puramente térmico baseado nos trabalhos do grupo de pesquisa: Bhat & Mehrotra (2005, 2008), Fong & Mehrotra (2007), Kasumu & Mehrotra (2013), Mehrotra et al. (2020), Tiwary &

Mehrotra (2009), Haj-Shafiei et al. (2014), como apresentado no decorrer desta seção, e comparado com as previsões de uma modelo difusivo investigado por Santos Jr (2021).

3 MODELO MATEMÁTICO

Neste capítulo é apresentado o modelo matemático utilizado para prever o fenômeno de deposição de parafina, utilizando um enfoque puramente térmico, de acordo com a modelagem de Mehrotra et al. (2020). Inicialmente a configuração de interesse é descrita, seguida pelas hipóteses e equações de conservação, juntamente com as condições iniciais e de contorno.

O fluido é formado por hidrocarbonetos e todas as propriedades serão obtidas com o modelo termodinâmico de Coutinho et al. (2006), a partir da composição do fluido, da pressão e temperatura.

3.1 Configuração de Interesse

Na Figura 3.1 é observada uma representação esquemática do domínio onde ocorre a formação do depósito. A tubulação possui comprimento L , R_{ext} e R_{in} correspondem ao raio externo e interno da tubulação, respectivamente, t_t é a espessura da tubulação, δ a espessura do depósito. O fluido entra no domínio com vazão constante \dot{m} e temperatura de mistura $T_{m_{entrada}}$ alta. T_{si} e T_{se} são as temperaturas da superfície interna e externa da tubulação, T_{∞} é a temperatura fria ambiente externo, sendo h_{ext} o coeficiente de troca de calor entre a superfície externa do tubo e o meio externo. A temperatura do depósito é T_{δ} . Na modelagem desenvolvida, considera-se que a temperatura da interface do depósito $T_{\delta}(r = R_{\delta})$ é igual à TIAC (Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais).

Considerando a configuração de duto circular com diâmetro $D_{int} = 2R_{int}$; sendo a espessura do depósito igual a δ , os parâmetros geométricos como área interna da tubulação (A), área livre de escoamento (A_t), área transversal do depósito (A_{δ}), e o perímetro molhado e de troca de calor (P_m) encontram-se representados abaixo, onde D_{δ} e R_{δ} são diâmetro e raio da interface do depósito, respectivamente.

$$A = \frac{\pi D_{int}^2}{4} \quad (3.1)$$

$$A_t = \frac{\pi D_{\delta}^2}{4} \quad ; \quad D_{\delta} = 2 R_{\delta} = D_{int} - 2 \delta \quad (3.2)$$

$$A_\delta = A - A_t \quad (3.3)$$

$$P_m = \pi D_\delta \quad (3.4)$$

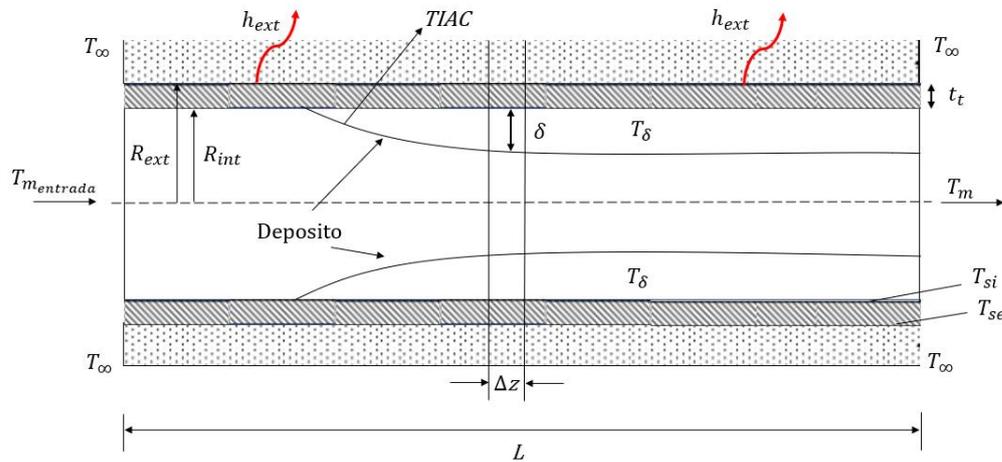


Figura 3.1 - Representação esquemática da deposição de parafina no duto

Uma vez que as tubulações de interesse apresentam um comprimento com ordens de grandeza maior que o diâmetro, considera-se o escoamento unidimensional, uniforme na seção transversal, com propriedades também uniformes na seção transversal.

De acordo com Mehrotra et al. (2020), o fenômeno é governado puramente pela transferência de calor. O problema independe da pressão, porém o nível de pressão é necessário para avaliar as propriedades.

A temperatura do fluido e do sólido (depósito) são obtidas respeitando a equação de conservação de energia. Para cada domínio, hipóteses diferentes são utilizadas. Para o domínio fluido, considera-se propriedades uniformes na seção transversal e despreza-se o fluxo de energia devido a difusão frente ao fluxo convectivo. Já no domínio sólido, uma vez que a interface do depósito com o fluido encontra-se sempre com temperatura igual à TIAC, e o ambiente externo encontra-se com temperatura constante T_∞ , continua-se desprezando a difusão axial, porém, determina-se a distribuição de temperatura dentro do depósito, entre esses dois potenciais, considerando a difusão radial, assim como a energia armazenada no depósito, lembrando que o domínio de interesse cresce com o tempo.

3.2 Conservação de Massa

Considera-se o escoamento em regime permanente, de forma que a vazão em massa é constante.

$$\vec{u}_m = V_z \vec{e}_z \quad ; \quad \bar{V} = \frac{\dot{m}}{\rho A_t} \quad (3.5)$$

sendo \bar{V} a velocidade média na seção transversal da direção axial z , ρ é a massa específica do fluido, A_t é área livre de escoamento (Eq. 2). A vazão em massa \dot{m} é definida na entrada do duto.

3.3 Conservação de Energia do Líquido

A temperatura de mistura do fluido T_m é obtida a partir de um balanço de energia no fluido, em elemento de volume infinitesimal com comprimento dz . Na ausência de trabalho e desprezando efeitos gravitacionais, assim como de energia cinética tem-se

$$-\dot{Q}_{int} = \frac{\partial}{\partial t} \int_{VC} \rho h dV + \int_{SC} h \rho \vec{u}_m \cdot \vec{n} dA \quad (3.6)$$

onde $\dot{Q}_{int} = q'' P_m dz$ é a taxa de transferência de calor perdido pelo fluido, sendo q'' o fluxo de calor, t é o tempo, \vec{n} é o vetor normal a superfície do volume de controle V . Considera-se que a entalpia h depende somente da temperatura de mistura T_m ($dh = C_p dT_m$, sendo C_p o calor específico a pressão constante).

Quando a temperatura cai abaixo da TIAC, os cristais de parafina se precipitam e o depósito começa a se formar por mudança de fase. A equação da energia do líquido depende se ocorreu ou não formação do depósito.

A taxa de transferência de calor perdida pelo fluido é

$$\frac{\dot{Q}_{int}}{dz} = \frac{(T_m - T_{int})}{1/(h_{int} P_m)} \quad (3.7)$$

onde h_{int} é o coeficiente de transferência de calor por convecção entre o fluido a superfície sólida. Na ausência de depósito ($T_m > TIAC$), a temperatura da interface T_{int} corresponde a temperatura da superfície interna do duto T_{si} ($T_{int} = T_{si}$). Na presença de depósito, quando $T_m \leq TIAC$, a temperatura da interface entre fluido e depósito é a TIAC ($T_{int} = TIAC$).

A taxa de transferência de calor externa é determinada desprezando a variação da energia armazenada na parede do duto

$$\frac{\dot{Q}_{ext}}{dz} = \frac{(T_{si} - T_{se})}{Res_{kt}} = \frac{(T_{si} - T_{\infty})}{1/(U_g P_m)} \quad (3.8)$$

onde T_{se} é a temperatura da superfície externa do duto, Res_{kt} e U_g são resistências térmicas dadas por

$$Res_{k_t} = \frac{\ln\left(\frac{R_{ext}}{R_{int}}\right)}{2 \pi k_t} \quad (3.9)$$

$$U_g = \frac{1}{R_{int}\left[Res_{k_t} + \frac{1}{h_{ext}R_{ext}}\right]} \quad (3.10)$$

sendo h_{ext} o coeficiente de troca de calor entre a superfície externa do duto e o meio externo e k_t a condutividade térmica do duto.

Na região com $T_m > TIAC$, na ausência de depósito, despreza-se a variação da energia armazenada na parede do duto e tem-se

$$\frac{\dot{Q}_{int}}{dz} = \frac{\dot{Q}_{ext}}{dz} \rightarrow \frac{\dot{Q}_{int}}{dz} = \frac{(T_m - T_{si})}{1/(h_{int} P_m)} = \frac{(T_{si} - T_{se})}{Res_{k_t}} = \frac{(T_{si} - T_{\infty})}{1/(U_g P_m)} = \frac{(T_m - T_{\infty})}{1/(U_{GL} P_m)} \quad (3.11)$$

sendo a resistência global de transferência de calor, U_{GL} dada por

$$U_{GL} = \frac{1}{\left[\frac{1}{h_{int}} + \frac{1}{U_g}\right]} \quad (3.12)$$

Dependendo de cada aplicação, a diferença de potencial térmico conhecido pode variar, e qualquer uma das igualdades apresentadas na Eq. (7) pode ser aplicada.

Na presença de depósito, quando $T_m \leq TIAC$, a energia armazenada no depósito (que cresce de tamanho a medida que o tempo passa) é considerada e a taxa de transferência de calor através da superfície interna não é igual à externa.

$$\frac{\dot{Q}_{int}}{dz} \neq \frac{\dot{Q}_{ext}}{dz} \rightarrow \frac{(T_m - TIAC)}{1/(h_{int} P_m)} \neq \frac{(T_{si} - T_{se})}{Res_{k_t}} = \frac{(T_{si} - T_{\infty})}{1/(U_g P_m)} = \frac{(T_m - T_{\infty})}{1/(U_{GL} P_m)} \quad (3.13)$$

O fluxo líquido convectivo de energia é

$$\int_{S_C} h \rho \vec{u}_m \cdot \vec{n} dA = -\dot{m} C_p T_m + \dot{m} C_p \left(T_m + \frac{\partial T_m}{\partial z} dz \right) = \dot{m} C_p \frac{\partial T_m}{\partial z} dz \quad (3.14)$$

A variação da energia armazenada para $T_m > TIAC$ é

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{V_C} \rho h dV = \rho C_p A_t dz \frac{\partial T_m}{\partial t} \quad (3.15)$$

Quando a $T_m \leq TIAC$, o fluido é formado por líquido e partículas sólidas, sendo S_s a saturação de sólido (fração volumétrica de sólidos).

$$S_s = \frac{V_s}{V} \quad (3.16)$$

Neste caso, a variação da energia armazenada deve levar em consideração a variação de entalpia das fases, assim como a variação do volume ocupado por

cada fase.

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{V_C} \rho h dV = \frac{\partial \rho (h_l V_l + h_s V_s)}{\partial t} = \rho C_p A_t dz \frac{\partial T_m}{\partial t} - \rho \lambda \frac{\partial S_s}{\partial t} \quad (3.17)$$

onde os subscritos l e s representam as fases líquida e sólida, e λ é o calor latente dado por

$$\lambda = (h_l - h_s) \quad (3.18)$$

A equação resultante para determinar a temperatura de mistura do fluido por unidade de comprimento dz é

Se $T_m > TIAC$

$$\rho C_p A_t \frac{\partial T_m}{\partial t} = - \dot{m} C_p \frac{\partial T_m}{\partial z} - h_{int} P_m (T_m - T_{si}) \quad (3.19)$$

Se $T_m \leq TIAC$

$$\rho C_p A_t \frac{\partial T_m}{\partial t} = - \dot{m} C_p \frac{\partial T_m}{\partial z} - h_{int} P_m (T_m - TIAC) + \rho \lambda \frac{\partial S_s}{\partial t} A_t \quad (3.20)$$

Para resolver a equação da energia, considera-se que inicialmente o fluido em todo o domínio encontra-se com temperatura igual a temperatura da entrada $T_{m_{inlet}} > TIAC$, a qual é mantida constante. Inicialmente a espessura do depósito é nula.

Para determinar a temperatura de mistura do fluido, o coeficiente de transferência de calor convectivo interno h_{int} , deve ser calculado, o qual depende do escoamento no duto, sendo apresentado a seguir.

3.3.1 Coeficiente de troca de calor interno

O coeficiente de troca de calor interno h_{int} pode ser determinado a partir do número de Nusselt Nu

$$h_{int} = Nu \frac{k}{2R_\delta} \quad (3.21)$$

onde k é a condutividade térmica do fluido. Nu depende do regime de escoamento, o qual é definido pelo número de Reynolds

$$Re = \frac{\rho \bar{v} D_h}{\mu} = \frac{4 \dot{m}}{\mu 2 \pi R_\delta} ; D_h = \frac{4A_t}{P_m} \quad (3.22)$$

sendo μ a viscosidade molecular do fluido e D_h é o diâmetro hidráulico.

Para regime laminar, correspondendo a número de Reynolds $Re \leq 2300$ e considerando temperatura constante, $Nu = 3,66$. Para regime turbulento ($Re > 2300$) pode-se utilizar a correlação de Gnielinski (Incropera e Dewitt, 2008), a qual depende do número de Reynolds Re , do número de Prandtl Pr e do fator de atrito f .

$$Nu = Pr \frac{\left(\frac{f}{8}\right)(Re-1000)}{1+12,7\sqrt{\left(\frac{f}{8}\right)}(Pr^{2/3}-1)} \quad (3.23)$$

$$f = 0,25 \left[\log \left(\frac{\epsilon/D_h}{3,7} + \frac{5,74}{Re^{0,9}} \right) \right]^{-2} ; Pr = \frac{\mu C_p}{k} \quad (3.24)$$

3.4 Conservação de Energia do Depósito

Considera-se o fluxo de calor no depósito somente devido a condução na direção radial. Como no caso do fluido, a variação da energia armazenada leva em consideração a variação da fração volumétrica de sólido e das entalpias das fases. Considerando ainda que as propriedades são uniformes dentro do depósito, obtém-se a seguinte equação de conservação por unidade de volume para cada coordenada axial, onde o subscrito δ indica variáveis determinadas dentro do depósito.

$$\rho_\delta C_{p\delta} \frac{\partial T_\delta}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(k_\delta r \frac{\partial T_\delta}{\partial r} \right) + \rho_\delta \lambda \frac{\partial S_{\delta s}}{\partial t} \quad (3.25)$$

O domínio do depósito é definido com $R_\delta = R_{int} - \delta \leq r \leq R_{int}$. Tendo em vista que o domínio é móvel, ou seja, a espessura do depósito varia no decorrer do tempo, é conveniente utilizar um sistema de coordenadas móvel, coincidindo com a interface do depósito, tal que

$$\eta = \eta(r, t) = \frac{r}{\delta(t)} \quad \tau = t \quad (3.26)$$

As coordenadas móveis (η, τ) se relacionam com as coordenadas (r, t) de acordo com

$$\frac{\partial}{\partial r} = \frac{\partial}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial \tau} \frac{\partial \tau}{\partial r} ; \frac{\partial \eta}{\partial r} = \frac{1}{\delta} ; \frac{\partial \tau}{\partial r} = 0 \quad (3.27)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \tau} \frac{\partial \tau}{\partial t} ; \quad \frac{\partial \eta}{\partial t} = \frac{1}{\delta} \left(-\frac{1}{\delta} \frac{\partial \delta}{\partial t} \right) ; \quad \frac{\partial \tau}{\partial t} = 1 \quad (3.28)$$

Introduzindo a mudança de coordenadas, e simplificando a equação obtém-se

$$\rho_{\delta} C_{p\delta} \left[\frac{\partial T_{\delta}}{\partial t} + u_{\delta} \frac{\partial T_{\delta}}{\partial r} \right] = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(k_{\delta} r \frac{\partial T_{\delta}}{\partial r} \right) + \rho_{\delta} \lambda \frac{\partial S_{\delta s}}{\partial t} \quad (3.29)$$

onde a velocidade da interface u_{δ} é

$$u_{\delta} = \left(-\frac{1}{\delta} \frac{\partial \delta}{\partial t} \right) \quad (3.30)$$

Ressalta-se que as condições de contorno para essa equação são apresentadas abaixo.

$$r = R_d \rightarrow T_{\delta} = TIAC \quad (3.31)$$

$$r = R_{int} \rightarrow \frac{\dot{Q}_{ext}}{2 \pi R_{in} dz} = -k_{\delta} r \frac{\partial T_{\delta}}{\partial r} \Big|_{r=R_{int}} \quad (3.32)$$

3.5 Determinação da Espessura do Depósito

A espessura do depósito é determinada através de um balanço de massa e de energia na interface do depósito. Considere um volume de controle como ilustrado na Figura 3.2 de $n_1 = -n_2$ ($\vec{n}_1 = \vec{n}_l = -\vec{e}_r$; $\vec{n}_2 = \vec{n}_s = \vec{e}_r$).

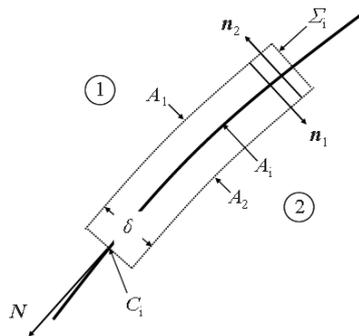


Figura 3.2 - Interface. (Ishi e Hibiki, 2011)

O salto de massa na interface é dado em função da velocidade da interface U_{δ} como

$$\int_{A_i} \rho (\vec{V} \cdot \vec{n} - U_{\delta}) d A_i = 0 \quad (3.33)$$

onde o símbolo $\| x \|$ indica a diferença da grandeza x entre as fases separadas pela interface. Desprezando a velocidade do sólido, tem-se

$$U_l = \frac{(\rho_l - \rho_s)}{\rho_l} U_\delta \quad (3.34)$$

A velocidade da interface é

$$U_\delta = \frac{\partial R_\delta}{\partial t} = - \frac{\partial \delta}{\partial t} \quad (3.35)$$

O salto de energia na interface é

$$\int_{A_i} \left[\rho h (\vec{V} \cdot \vec{n} - U_\delta) + \vec{q} \cdot \vec{n} \right] dA_i = 0 \quad (3.36)$$

Resultando em

$$- \rho_l S_{\delta_s} \lambda U_\delta + q_l - q_s = 0 \quad (3.37)$$

onde

$$q_s = \left(- k_\delta \frac{\partial T_\delta}{\partial r} \right)_{R_d} \quad (3.38)$$

$$q_l = -q_{int} = -h_{int} (T_m - T_{IAC}) ; \text{ normal para fora} \quad (3.39)$$

Combinado as equações anteriores obtêm-se

$$\frac{\partial \delta}{\partial t} = \frac{\left(- k_\delta \frac{\partial T_\delta}{\partial r} \right)_{R_d} - h_{int} (T_m - T_{IAC})}{\rho S_{\delta_s} \lambda} \quad (3.40)$$

4 MÉTODO NUMÉRICO

Neste capítulo é descrita a metodologia baseado no método numérico de volumes finitos utilizada para discretização das equações de conservação descritas no capítulo anterior. A implementação foi realizada utilizando o software *Matlab*.

De forma a agilizar o processo computacional, numa etapa de pré-processamento, tabelas com as propriedades termodinâmicas são criadas, utilizando um nível de pressão e faixas de temperaturas, de acordo com o procedimento empregado por Santos Jr (2021). A fração de sólido precipitado e todas as propriedades são obtidas interpolando as tabelas termodinâmicas.

4.1 Malha

A malha axial utilizada encontra-se ilustrada na Figura 4.1. O volume de controle i possui tamanho Δz_{fi} e a distância entre pontos nodais δz_{pi} .

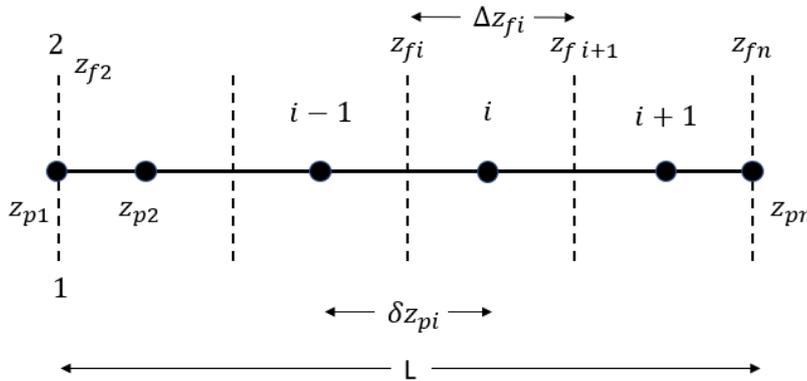


Figura 4.1 - Representação da malha axial

A coordenada da face é representada por z_f , onde L é o comprimento da tubulação, N_z é o número total de pontos na direção axial.

$$z_f(i) = L \left(\frac{i-2}{N_z-2} \right)^{Pwz} ; 2 \leq i \leq N_z \quad (4.1)$$

onde o expoente Pwz permite que uma malha não uniforme seja utilizada ($Pwz = 1$ corresponde a espaçamento uniforme).

A coordenada do ponto nodal z_p é definida no centro do volume.

$$z_p(i) = \frac{1}{2} [z_f(i) + z_f(i + 1)] ; 2 \leq i \leq N_z - 1 \quad (4.2)$$

$$z_p(1) = z_f(2) ; \quad z_p(N) = z_f(N) \quad (4.3)$$

Para cada coordenada axial, uma malha radial uniforme é criada para determinação do campo de temperatura dentro do depósito

$$r_f(j_f) = R_\delta + \delta \left(\frac{j-2}{N_r-2} \right) ; 2 \leq j \leq N_r \quad (4.4)$$

O ponto nodal radial também é definido no centro do volume de controle.

O domínio computacional é sempre formado pela região de líquido e de sólido. Na ausência de depósito, define-se uma espessura mínima, fictícia, igual a $\delta = R_{int}/100$. Os testes foram realizados variando este tamanho de inicialização do domínio sólido na faixa de 30 a 100 000 e a solução variou cerca de 0,1% no caso extremo, indicando que o valor selecionado como referência não afeta a solução.

4.2 Discretização

Para resolver numericamente as equações de conservação é necessário que uma discretização seja realizada com o objetivo de reescrever as equações como equações algébricas válidas em cada ponto nodal do domínio.

Para a discretização temporal das equações da energia para ambos os domínios, utilizou-se o método Totalmente Implícito de Euler, representado pela equação abaixo, a qual garante estabilidade na obtenção da solução.

$$\Phi^{n+1} = \Phi^n + f(t_{n+1}, \Phi^{n+1}) \Delta t \quad (4.5)$$

Para determinar a temperatura do fluido nas presença de um escoamento, discretizou-se o termo convectivo utilizando o método Upwind, de primeira ordem (Parankar, 1980) , o que permite obter a solução marchando ao longo da coordenada z para cada instante de tempo. O método Upwind, consiste em considerar que o valor da grandeza de interesse na face do volume de controle, corresponde ao valor à montante, o que é excelente aproximação para problemas puramente convectivos, como é o caso do presente caso.

$$Se \ u_{f_i} > 0 \ \phi_{f_i} = \phi_{i-1} \ ; \ se \ u_{f_i} < 0 \ \phi_{f_i} = \phi_i \quad (4.6)$$

A equação discretizada da energia na região do fluido (eliminando os subscritos " $n + 1$ ", e utilizando o subscrito " o " para os dados no instante de tempo anterior " n ", conhecido) é

$$a_P T_i = a_W T_{i-1} + b \quad (4.7)$$

$$a_W = \dot{m} C_p \quad ; \quad a_P^o = \frac{\rho C_p A_t \Delta z_{f_i}}{\Delta t} \quad ; \quad a_P = a_W + a_P^o - S_p \Delta z_{f_i} \quad (4.8)$$

$$b = a_P^o T_i^o + S_c \Delta z_{f_i} \quad (4.9)$$

$$S_p = -h_{int} P_m \quad ; \quad S_c = h_{int} P_m T_{int} + S_{fase} \quad (4.10)$$

$$S_{fase} = 0 \text{ se } T \geq WAT \text{ e } S_{fase} = \rho_l \lambda A_t \frac{\partial S_s}{\partial t} \text{ se } T < WAT \quad (4.11)$$

Após a solução da equação da energia no fluido, o calor perdido pelo fluido é determinado

$$q_{c_i} = h_{int} (T_{m_i} - T_{interface}) \quad (4.12)$$

$$\text{se } \delta = 0, T_{interface} = T_{s_i} \quad ; \quad \text{se } \delta \neq 0, T_{interface} = TIAC \quad (4.13)$$

A equação da energia na região sólida é difusiva, porém, devida a malha móvel, obtém-se também uma parcela convectiva, a qual também é tratada com a aproximação Upwind. A malha na direção radial é uniforme, e a velocidade da malha dentro do depósito é constante. A velocidade da malha é

$$u_{grid_i} = \left(-\frac{1}{\delta_i} \frac{\delta_i - \delta_i^o}{\Delta t} \right) \quad (4.14)$$

A parcela difusiva é aproximada utilizando o método de Diferenças Centrais

$$\left(\frac{d\Phi}{dr} \right)_{f_j} = \frac{(\Phi_i - \Phi_{j-1})}{\delta r_j} \quad (4.15)$$

A equação de discretização para cada coordenada i resultante é

$$a_P T_{\delta_j} = a_N T_{\delta_{j+1}} + a_S T_{\delta_{j-1}} + b \quad (4.16)$$

$$a_S = \frac{\alpha_\delta r_{f_j}}{\delta r_j} \quad ; \quad a_N = \frac{\alpha_\delta r_{f_{j+1}}}{\delta r_{j+1}} - u_{grid} r_{f_{j+1}} \quad ; \quad a_P^o = \frac{r_j \Delta r_{f_j}}{\Delta t} \quad (4.17)$$

$$a_p = a_N + a_S + a_P^o \quad ; \quad b = a_P^o T_{\delta_j}^o + Sc r_j \Delta r_{f_j} \quad (4.18)$$

$$Sc = \frac{\lambda}{c_{p\delta}} \frac{S_{\delta_s} - S_{\delta_s}^o}{\Delta t} \quad (4.19)$$

Para resolver esta equação para cada coordenada i , e determinar a temperatura dentro do depósito, o algoritmo de Thomas, TDMA (*Tri Diagonal Matrix Algorithm*) (Patankar, 1980) para matrizes tri diagonais é utilizado.

Após a obtenção do perfil de temperatura dentro do depósito, o fluxo de calor na interface do depósito com o fluido é calculado

$$q_{k_i} = a_{S_{j=2}} (TIAC - T_{\delta_{j=2}}) \quad (4.20)$$

Finalmente a nova espessura do depósito pode ser calculada

$$\delta_i = \delta_i^o - \frac{(q_{c_i} - q_{k_i})}{\rho_{\delta} S_{\delta_s} \lambda} \Delta t \quad (4.21)$$

4.3 Interpolação da Tabela Termodinâmica

Como mencionado, as propriedades são obtidas interpolando uma tabela termodinâmica gerada numa etapa de pré-processamento em função da composição do fluido, do nível de pressão e faixa de temperatura do caso de interesse. Detalhes de criação desta tabela podem ser encontrados no trabalho de Santos Jr (2021).

Para que seja possível utilizar os dados tabela são realizadas interpolações entre a temperatura do ponto com a temperatura de referência disponível na tabela. Desta forma, obtém-se a propriedade termodinâmica referente à cada ponto nodal da malha.

Esta interpolação está representada na Figura 4.2, em que a temperatura da mistura no ponto nodal em questão está sendo dada como input, representada como T_m . Uma vez que a temperatura dada como input é diferente da temperatura apresentada na tabela, é necessário realizar a interpolação. Com isso, é selecionada uma temperatura acima e uma abaixo da T_m , representadas respectivamente por T_a e T_c , ou seja, $T_a > T_m > T_c$. Uma vez identificados os parâmetros pelo programa, é realizada o cálculo da interpolação, resultando na propriedade da mistura na temperatura selecionada ($Prop_m$).

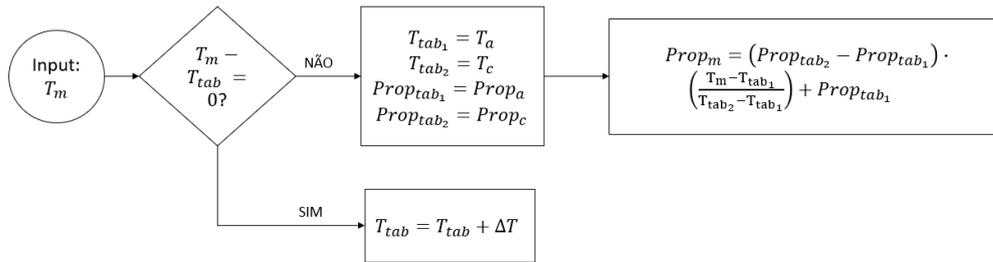


Figura 4.2 – Lógica da interpolação de temperatura no código do matlab utilizando a tabela termodinâmica

4.4 Fluxograma

O fluxograma ilustrado na Figura 4.3 demonstra sucintamente o desenvolvimento utilizado no código para a obtenção da solução. Inicialmente realiza a leitura dos dados, para então inicializar as variáveis e criar a malha axial do escoamento. Em seguida as propriedades são obtidas a partir da interpolação da tabela termodinâmica considerando a temperatura da mistura naquele instante e ponto nodal em questão. A geometria é atualizada, obtendo novos valores do rario do depósito (R_δ), perímetro molhado (P_m) e área livre de escoamento (A_t). Com isso, é calculado o coeficiente interno de troca de calor (h_{int}) e posteriormente, a temperatura da mistura (T_m) e o fluxo de calor perdido pela mistura (q_i).

Após esta primeira etapa existe uma condição imposta para entrar nas condições da parte sólida ou voltar ao início do código e continuar o loop. Caso haja espessura de depósito ($\delta > 0$), será implementada a malha radial no escoamento, realizada a discretização, obtendo os coeficientes para aplicar na TDMA, descrita na seção 4.2. Assim é possível calcular a temperatura na interface ($T_{interface}$) e o fluxo de calor que a parte sólida recebe do fluido (q_{cond}). Por fim, é calculada a espessura do depósito (δ) naquele instante. Após todas estas etapas obtem-se a saída de dados, onde as variáveis estão completas para aquele instante de tempo adotado.

Este desenvolvimento se repete ao longo do tempo até atingir o valor máximo adotado como o tempo final da simulação ou quando a espessura do depósito se tornar igual ao raio interno da tubulação, ou seja, quando obstruir a área total disponível para o escoamento. Os vetores das variáveis são armazenados a fim de obter-se pós processamento dos dados e gerar perfil de temperatura, deposição, fluxo de calor e realizar as comparações com os estudos que serão mencionados posteriormente.

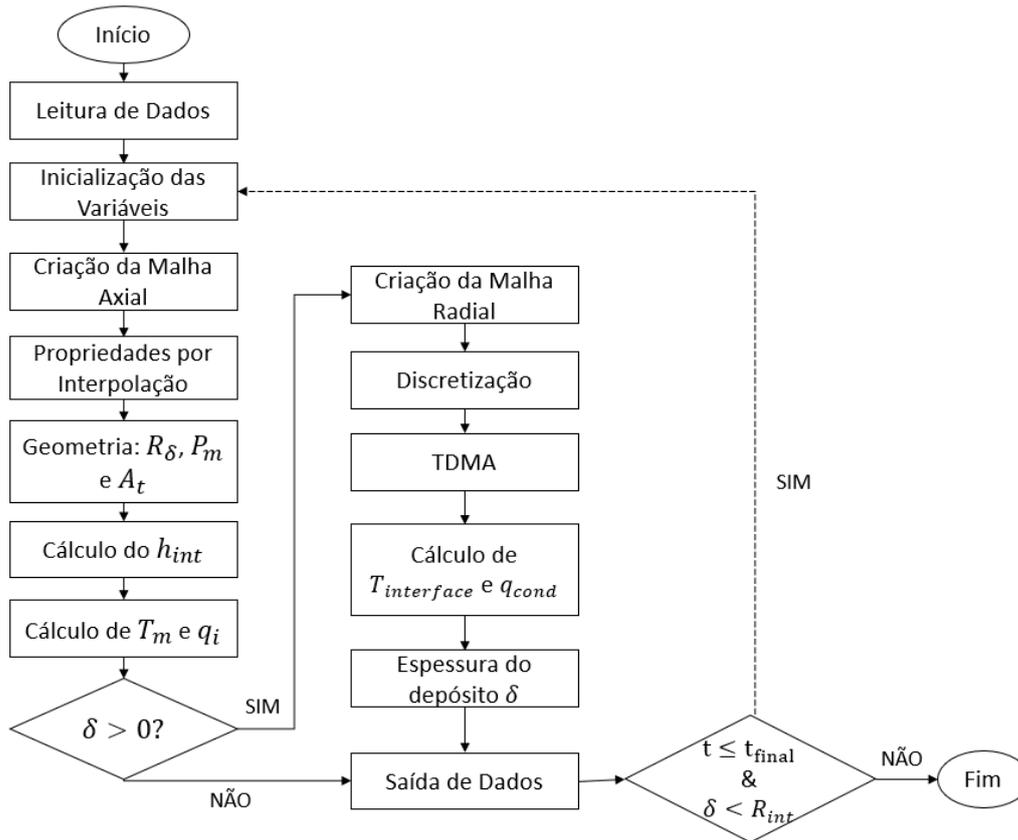


Figura 4.3 - Fluxograma do modelo matemático utilizado nas simulações

Os módulos de convecção axial e de difusão radial foram testados e validados na fase inicial de desenvolvimento do modelo numérico, representados no Apêndices A.1 e A.2. Nesta verificação constam os dados e propriedades utilizados para simular o caso teste com o intuito de gerar resultados e certificar a coerência do modelo. Para isso, os resultados comparam a solução numérica obtida com a solução exata do sistema e com literaturas de referência já validadas.

5 ANÁLISE DE CASOS

A fim de analisar o modelo de deposição de parafina baseada nos modelos matemático e numérico desenvolvidos neste trabalho, foram selecionados 3 casos distintos da literatura para analisar, visando realizar comparação entre as modelagens e dados experimentais, quando disponível.

O modelo de deposição desenvolvido por Santos Jr (2021) foi selecionado para comparação dos modelos, tendo em vista que dois dos casos estudados nesta seção também foram utilizados por ele. Este modelo utiliza uma formulação 1D para determinar o escoamento e formulação 2D para a temperatura, determinando as propriedades através de interpolação de uma tabela termodinâmica (mesma empregada neste trabalho). O modelo de Santos Jr (2021) considera que o fenômeno de deposição é governado pela termodinâmica de Coutinho et al. (2006), e o depósito é formado quando a saturação de sólido é igual a 2%.

O primeiro caso (Caso 1) é um estudo baseado em operações de campos reais, apresentado por Singh et al. (2011). O segundo caso (Caso 2) baseia-se em estudos em laboratórios em duto capilar, com modelo de deposição baseado em difusão de massa (Kang et al., 2019). O finalmente o terceiro caso (Caso 3) é baseado no trabalho de Haj-Shafiei et al. (2014) que utiliza um enfoque puramente térmico, semelhante ao utilizado neste trabalho para prever a formação do depósito e utiliza dados do experimento de Kasumu & Menhotra (2013).

A partir da determinação da evolução temporal da temperatura de mistura ao longo do duto, juntamente com a determinação da espessura do depósito, determinou-se a espessura média do depósito na tubulação em função do tempo, de acordo com

$$\delta_m = \frac{1}{L_\delta} \int_0^{L_\delta} \delta \, dz \quad (5.1)$$

onde L_δ é o comprimento do depósito para cada instante de tempo.

5.1 Caso 1

O primeiro caso selecionado para ser analisado é baseado no estudo

apresentado por Singh et al. (2011), considerando uma situação de um campo real situado na Indonésia. A geometria da instalação está representada na Figura 5.1, entre o FPSO (*Floating Production Storage Offloading*) e a plataforma central de processamento. Os dados geométricos da tubulação são:

- Comprimento da tubulação: $L = 23 \text{ km}$ sem elevação;
- Diâmetro interno: $D_{int} = 0,3048 \text{ m}$;
- Rugosidade: $\varepsilon = 50 \mu\text{m}$;

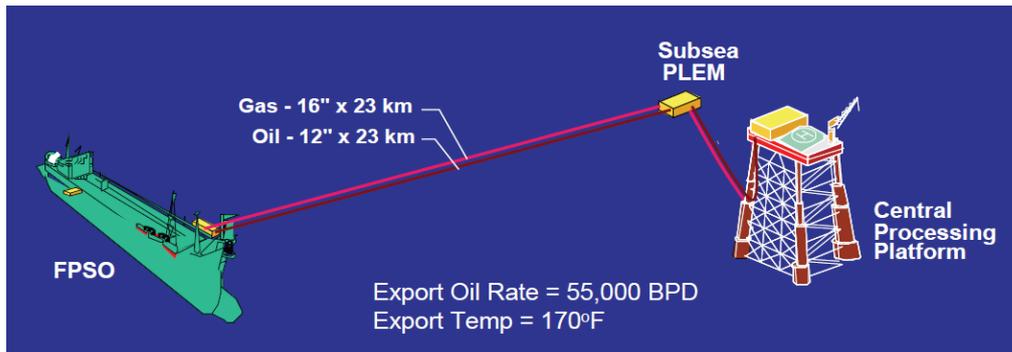


Figura 5.1 - Representação do estudo de caso Singh (Singh et al., 2011)

As condições de operação da tubulação analisada por Singh et al. (2011), encontram-se ilustradas na Figura 5.2. É possível observar o aumento da queda de pressão devido ao surgimento do depósito. Após a passagem do *pig*, com a retirada do depósito, a queda de pressão é reduzida. A pressão de chegada no CPP é de 350 psig ($\sim 2,5 \text{ MPa}$), a queda de pressão no duto limpo, logo após a passagem do *pig*, é de $214,7 \text{ psi}$ ($1,48 \text{ MPa}$), subindo para $314,7 \text{ psi}$ ($2,17 \text{ MPa}$). Baseado nestes dados, considerou-se uma pressão de referência como a média desses valores.

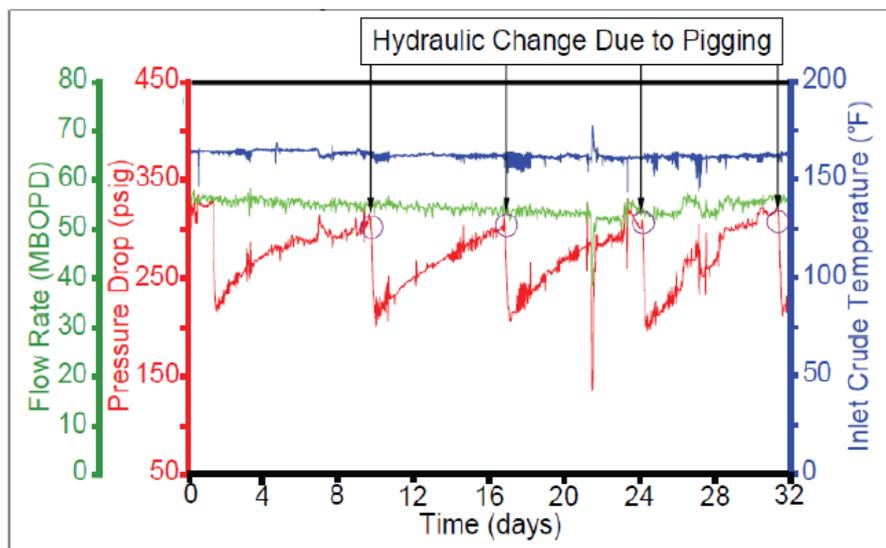


Figura 5.2 - Condições de operação da tubulação (Singh et al., 2011)

O artigo de Singh et al. (2011) não apresenta muitos detalhes sobre as condições de operação e Santos Jr (2021) estimou algumas grandezas nos testes que realizou, e procurou-se utilizar aqui os mesmos dados.

- Vazão mássica: $\dot{V} = 80 \text{ m}^3/\text{s}$;
- Temperatura de injeção do fluido: $T_{m_{entrada}} = 74 \text{ }^\circ\text{C}$;
- Pressão de referência da tubulação: $P = 2 \text{ M Pa}$.
- Temperatura ambiente: $T_\infty = 25 \text{ }^\circ\text{C}$;
- Coeficiente externo de troca de calor: $U_g = 6 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$;

De acordo com Santos Jr (2021), o coeficiente de troca de calor U_g possui o valor de $31 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$, porém no presente trabalho ao adotar este valor a tubulação apresentou obstrução muito rápida. Tendo em vista que a definição deste valor nas referências não é muito clara, foram realizados inúmeros testes a fim de obter um valor coerente para os resultados esperados. Com isso, foi selecionado o coeficiente de troca de calor como $U_g = 6 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$.

A composição mássica da mistura encontra-se apresentada na Figura 5.3. Segundo os dados fornecidos por Singh. et al. (2011), a mistura possui conteúdo mássico de parafina (n-C₁₉₊) de 17%.

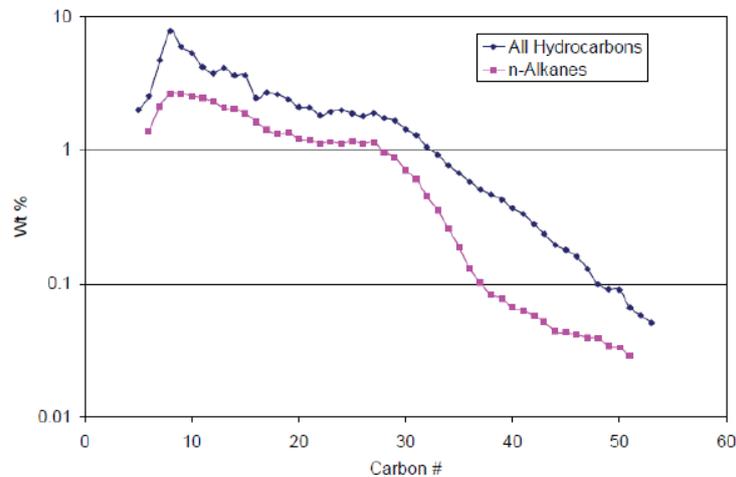


Figura 5.3 – Fração em massa da parafina (Singh et al., 2011)

Uma vez que o solvente não foi informado, Santos Jr (2021) analisou diferentes opções e a Mistura C ilustrada na Figura 5.4 foi selecionada por ser a que mais se aproxima da curva de fração de sólido do fluido de Singh et al (2011). Na Mistura C (Santos Jr, 2021), o solvente representa 76% da fração mássica e é caracterizado como $C_{12}H_{26}$. A distribuição dos componentes da parafina encontra-se na Tabela 5.1. A massa molecular da Mistura C foi obtida como sendo 195

g/mol. A temperatura de iniciação de cristais (TIAC) no trabalho de Singh. et al. (2011) é 55°C, e o da Mistura C usado no presente teste é ligeiramente superior 60°C (Santos Jr, 2021).

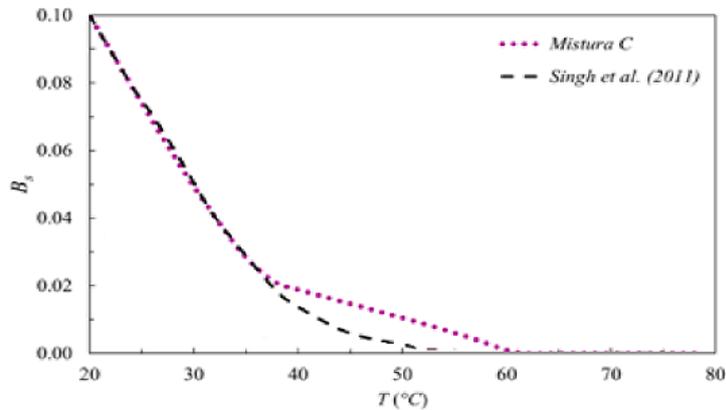


Figura 5.4 – Comparação entre a fração em massa da fase sólida da Mistura C e o fluido apresentado por Singh et al. (2011) – (Santos Jr, 2021)

Tabela 5.1 – Mistura C. Fração mássica da parafina, solvente $C_{12}H_{26}$ 76% fornecido por Santos Jr (2021).

Componentes	%	Componentes	%
$C_{19}H_{40}$	0,017298	$C_{36}H_{74}$	0,002614
$C_{20}H_{42}$	0,015783	$C_{37}H_{76}$	0,002328
$C_{21}H_{44}$	0,015558	$C_{38}H_{78}$	0,002133
$C_{22}H_{46}$	0,014909	$C_{39}H_{80}$	0,002059
$C_{23}H_{48}$	0,015338	$C_{40}H_{82}$	0,001953
$C_{24}H_{50}$	0,014980	$C_{41}H_{84}$	0,001916
$C_{25}H_{52}$	0,015412	$C_{42}H_{86}$	0,001857
$C_{26}H_{54}$	0,014909	$C_{43}H_{88}$	0,001809
$C_{27}H_{56}$	0,015338	$C_{44}H_{90}$	0,001719
$C_{28}H_{58}$	0,013276	$C_{45}H_{92}$	0,001708
$C_{29}H_{60}$	0,012349	$C_{46}H_{94}$	0,001692
$C_{30}H_{62}$	0,010425	$C_{47}H_{96}$	0,001669
$C_{31}H_{64}$	0,009479	$C_{48}H_{98}$	0,001664
$C_{32}H_{66}$	0,007703	$C_{49}H_{100}$	0,001608
$C_{33}H_{68}$	0,006729	$C_{50}H_{102}$	0,001601
$C_{34}H_{70}$	0,005684	$C_{51}H_{104}$	0,001552
$C_{35}H_{72}$	0,004950		

As propriedades de referência para a mistura selecionada à 74 °C são:

- Condutividade térmica: $k = 0,122 \text{ W/m/K}$;
- Massa específica do fluido: $\rho = 727 \text{ kg/m}^3$;
- Calor específico à pressão constante: $C_p = 2257 \text{ J/(kg K)}$

- Viscosidade molecular: $\mu = 1 \times 10^{-3} \text{ Pa s}$
- Temperatura de iniciação de cristais: $TIAC = 60^\circ\text{C}$;
- Calor latente: $\lambda = -10\,911 \text{ J/kg}$
- Saturação de sólido na TIAC: $S_{STIAC} = 3,1 \times 10^{-3}$

As propriedades de referência para o sólido na temperatura da TIAC são:

- Condutividade térmica: $k_\delta = 0,377 \text{ W/(mK)}$;
- Massa específica: $\rho_\delta = 837 \text{ kg/m}^3$;
- Calor específico à pressão constante: $Cp_\delta = 1837 \text{ J/(kg K)}$;
- Calor latente: $\lambda_\delta = -26\,3650 \text{ J/kg}$

Como mencionado, diversos dados necessários para definir o caso com exatidão não são fornecidos pelo artigo ou não são claramente definidos, gerando incertezas para a análise.

A malha utilizada para o modelo considera 32 volumes de controle na direção axial e 12 volumes de controle dentro do depósito na direção radial. Foram realizados testes com diversas malhas, e não foram obtidas variações nas soluções. No entanto com o uso de malhas muito refinadas, o modelo torna-se mais instável e apresenta oscilações indevidas.

A fim de observar a evolução temporal da temperatura ao longo do domínio, apresenta-se na Figura 5.5 o perfil axial para diferentes instantes de tempo, variando em intervalos de 600s até atingir duas horas após o início do resfriamento. Devido à perda de calor para o ambiente, a temperatura da mistura decresce fortemente na região da entrada, seguida de um patamar aproximadamente constante ao longo do duto. A medida que o tempo evolui, a queda de temperatura se acentua e a região de temperatura aproximadamente constante na região final do duto, diminui de tamanho. De acordo com o presente modelo, a deposição se inicia somente quando a temperatura atinge a temperatura da TIAC=60°C. Note que após 2 horas, a temperatura de mistura atinge o valor da TIAC a partir da coordenada aproximadamente igual a $z=1,5\text{m}$, permanecendo neste patamar até o final da tubulação. No presente modelo não são obtidas temperaturas abaixo da TIAC para o fluido, tendo em vista que foi estabelecido previamente pelo modelo, com base em Mehrotra et al. (2020), a TIAC como temperatura da interface do depósito. Apesar disso, dentro do depósito pode haver variação de temperatura entre a TIAC e a temperatura do ambiente.

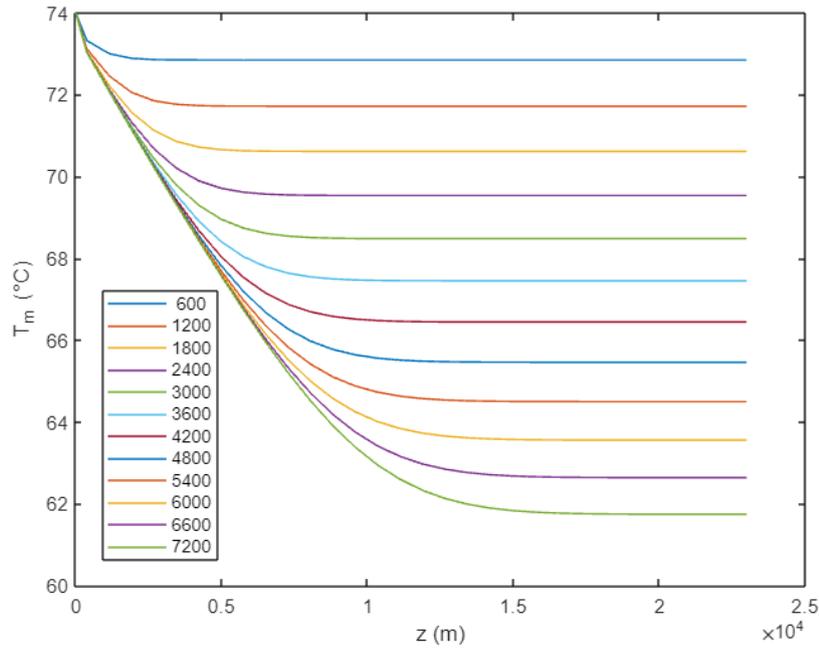


Figura 5.5 - Evolução temporal e axial da temperatura de mistura ao longo da tubulação. Caso 1.

A evolução temporal da espessura média do depósito δ_m é apresentada na Figura 5.6. Na mesma figura os dados obtidos com o modelo de $S_s = 2\%$ por Santos Jr (2021) são incluídos. Os dados apresentados por Singh et al. (2011) para a espessura média do depósito também podem ser visualizados na figura.

A espessura de depósito de Singh et al. (2011) é obtida de forma indireta a partir de medidas de queda de pressão, de acordo com o seguinte modelo semi empírico, onde

$$\delta_m = R_{int}^o \left[1 - \left(\frac{K_o}{K} \right)^{\frac{1}{4,75}} \right] \quad (5.2)$$

sendo o coeficiente K definido em relação a queda de pressão apresentada no escoamento (ΔP) atrito e v_o a velocidade no primeiro instante de tempo. K_o é o valor inicial do coeficiente K. A queda de pressão é estimada em função de uma correlação para o fator de atrito, resultando na seguinte expressão

$$K = \frac{\Delta P}{v_o^{1,75}} = \frac{0,158L\mu^{0,25}\rho^{0,75}(2R_{int}^o)^{3,5}}{(2R_{int})^{4,75}} \quad (5.3)$$

Analisando a Figura 5.6 observa-se que assim como Santos Jr (2021), a presente modelagem prevê um crescimento instantâneo do depósito no início do

processo de formação do depósito. O presente modelo prevê um retardo neste início em relação a previsão de Santos Jr (2021), além de prever uma espessura do depósito bem maior. A curva obtida por Singh et al. (2011) apresenta um crescimento da espessura do depósito de forma gradual no decorrer dos dias. Comparando com os dados do presente modelo com os dados de Singh et al (2011), observa-se que o valor previsto com o presente modelo se aproxima do valor de regime permanente que a solução de Singh et al (2011) indica que seria obtido.

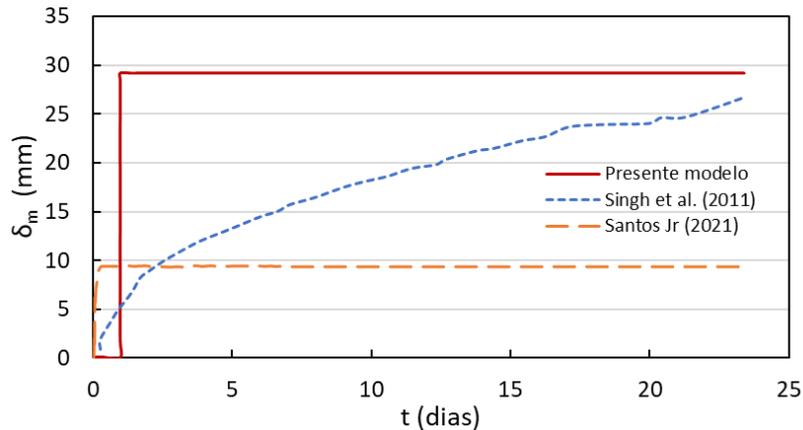


Figura 5.6 - Comparação da espessura adimensional do depósito ao longo do tempo baseado nos dados fornecidos por Santos Jr (2021) e Singh et al. (2011).

A Figura 5.7 apresenta uma comparação da variação axial de temperatura da mistura em 2 instantes de tempo distintos, uma e duas horas, com dados fornecidos por Santos Jr (2021). Observa-se uma concordância razoável entre as modelagens na região de entrada, onde ainda não existe depósito. O presente modelo apresenta uma queda mais acentuada da temperatura de mistura após 2h de resfriamento. devido à formação de um depósito com maior espessura.

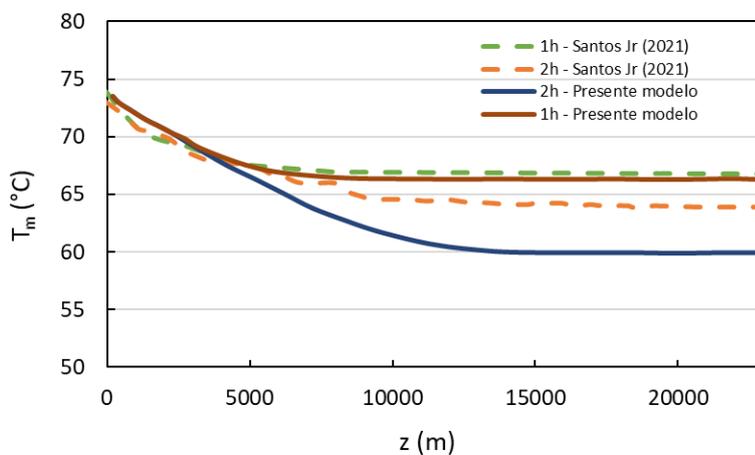


Figura 5.7 – Comparação da variação axial da temperatura do depósito para 2 instantes de tempo (1h e 2h), entre o presente modelo e Santos Jr. (2021).

5.2 Caso 2

A análise deste caso foi feita com base no estudo de Kang et al. (2019), que realizou um experimento em laboratório com um tubo capilar, garantindo escoamento laminar. Santos Jr (2021) também utilizou esses dados para analisar o seu modelo puramente termodinâmico, com formação de depósito quando de $S_s = 2\%$. Novamente, devido a insuficiência de dados no trabalho de Kang et al (2019), Santos Jr (2021) assumiu diversas variáveis adicionais necessárias para a modelagem, e as mesmas grandezas foram utilizadas aqui. A geometria da tubulação é:

- Comprimento da tubulação: $L = 20\text{ m}$ sem elevação;
- Diâmetro interno: $D_{int} = 2 \cdot R_{int} = 0,004689\text{ m}$;

Com relação a condição de contorno do escoamento, foi imposta na entrada:

- Vazão volumétrica: $\dot{V} = 16,67 \times 10^{-7}\text{ m}^3/\text{s}$

O fluido utilizado por Kang et al. (2019) possui a distribuição de parafina com concentração total de 5%, ilustrada na Figura 5.8. Na ausência de informação sobre o solvente, Santos Jr (2021), o definiu como $C_{13}H_{28}$. A massa molecular da mistura é 194 g/mol .

A Tabela 5.2 detalha a concentração das parafinas utilizadas neste estudo convertidas em composição molar para ser utilizada diretamente neste estudo, obtidas por Santos Jr. (2021).

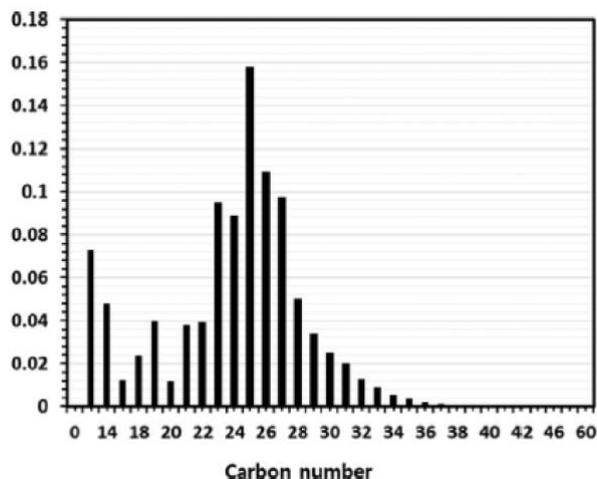


Figura 5.8 - Composição dos componentes parafínicos (Kang et al., 2019).

Tabela 5.2 – Composição mássica de n-C₁₉₊ presentes no óleo analisado por Kang et al. (2019).

Componente	%	Componente	%
C₁₃H₂₈	0,95		
C₁₉H₄₀	0,0018000	C₂₇H₅₈	0,0033079
C₂₀H₄₂	0,0005682	C₂₉H₆₀	0,0022608
C₂₁H₄₄	0,0019384	C₃₀H₆₂	0,0017006
C₂₂H₄₆	0,0020821	C₃₁H₆₄	0,0014642
C₂₃H₄₈	0,0052228	C₃₂H₆₆	0,0009067
C₂₄H₅₀	0,0049944	C₃₃H₆₈	0,0007012
C₂₅H₅₂	0,0092204	C₃₄H₇₀	0,0004013
C₂₆H₅₄	0,0067602	C₃₅H₇₂	0,0002478
C₂₇H₅₆	0,0062531	C₃₆H₇₄	0,0001699

A partir da definição da composição do fluido, uma tabela termodinâmica foi criada como no trabalho de Santos Jr (2021), resultando nas seguintes propriedades de referência, oriundas da pressão de referência de 1 atm:

- Condutividade térmica: $k = 0,130 \text{ W/m/K}$;
- Massa específica: $\rho = 743 \text{ kg/m}^3$
- Calor específico à pressão constante: $C_p = 2110 \text{ J/(kg K)}$
- Viscosidade molecular: $\mu = 0,00143 \text{ Pa s}$;
- Temperatura de formação de cristais $TIAC = 22^\circ\text{C}$.
- Calor latente: $\lambda = -13478 \text{ J/kg}$

Propriedades de referência para sólido na temperatura da TIAC:

- Condutividade térmica: $k_\delta = 0,05 \text{ W/(mK)}$;
- Massa específica: $\rho_\delta = 891 \text{ kg/m}^3$;
- Calor específico à pressão constante: $C_{p_\delta} = 2053 \text{ J/(kg K)}$;
- Calor latente: $\lambda_\delta = -431\,970 \text{ J/kg}$

As condições de contorno térmica deste caso são:

- Temperatura de entrada: $T_{m_{entrada}} = 40^\circ\text{C}$;
- Temperatura da superfície interna do duto: $T_{S_i} = 4^\circ\text{C}$.

Em decorrência do dado fornecido pela literatura ser a temperatura da parede interna do duto, o coeficiente de troca de calor externo foi desconsiderado, tendo que vista que a perda de calor neste caso é calculada em relação a parede interna que possui contato direto com o fluido.

A malha utilizada no presente modelo foi de 32 para o volume de controle axial e 12 para o volume de controle radial. Testes foram realizados a fim de prever a influência da malha nos valores do domínio, três malhas distintas foram utilizadas nos testes, considerando as seguintes combinações de volume de controles axial e radial, respectivamente: 302×32 ; 102×12 ; 22×7 . Os resultados e os dados obtidos não apresentaram diferenças significativas nos resultados, portanto foi selecionada a malha mais grossa a fim de obter respostas mais rápidas nos testes do modelo.

A distribuição de temperatura ao longo da tubulação após 2 h de resfriamento obtida por Kang et al. (2019) e Santos Jr (2021) é apresentada na Figura 5.9a. Observa-se grandes discrepâncias entre os resultados. Santos Jr (2021) argumentou falta de dados no trabalho de Kang et al. (2019), e procurou alterar suas condições de contorno e algumas propriedades, para a temperatura no final do duto se aproximar da referência.

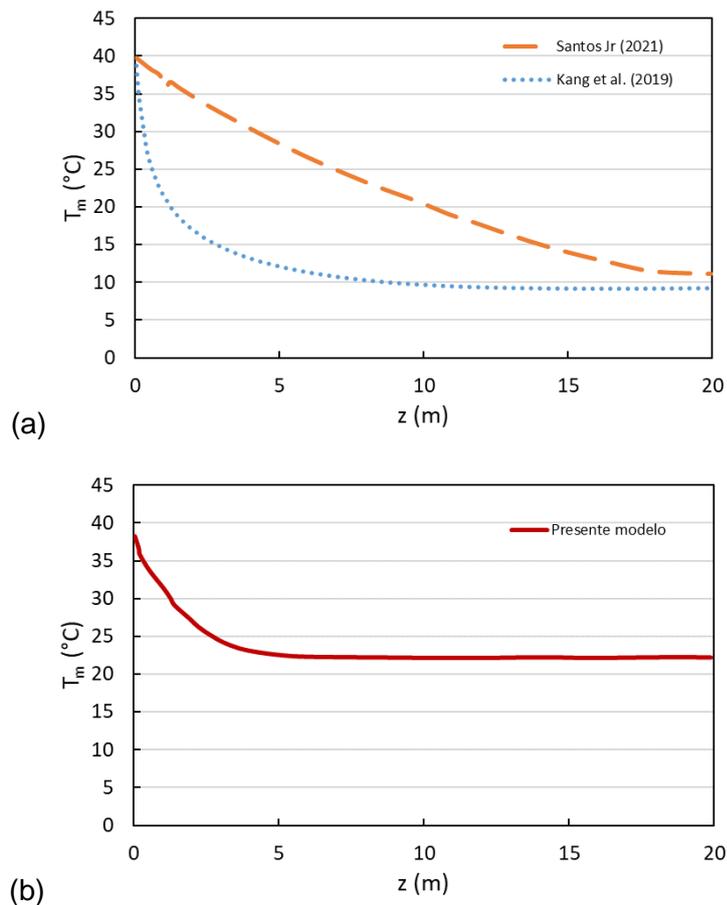


Figura 5.9 - Temperatura de mistura ao longo do comprimento da tubulação após (a) 2h, Kang et al. (2019) e Santos Jr (2021). (b) 30 min, presente modelo.

A Figura 5.9b apresenta os dados obtidos no presente trabalho, após

somente 30 min de resfriamento. Note que na entrada do duto, a queda de temperatura obtida apresenta um comportamento semelhante ao dos dados experimentais de Kang et al (2019), porém, como o depósito se forma quando a temperatura atinge a TIAC, que é muito temperatura muito mais elevada do que a temperatura da parede, o depósito é formado, obstruindo toda a sessão transversal em praticamente todo o duto, como ilustrado na Figura 5.10, correspondente a 30 min de resfriamento.

No trabalho de Kang et al. (2019) foi apresentada a distribuição axial do depósito obtida com um modelo de difusão de massa, baseada no modelo de Matzain et al. (2001). Este resultado, correspondente a 2h de resfriamento é ilustrado na Figura 5.11.

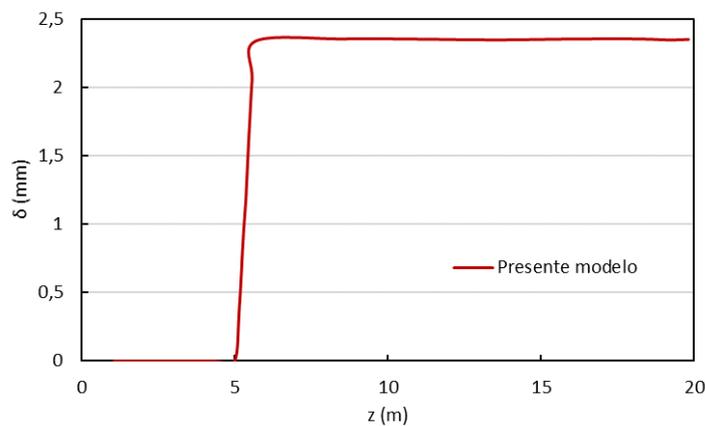


Figura 5.10 – Evolução da espessura do depósito no domínio axial da tubulação, após 30 min de resfriamento, com o presente modelo.

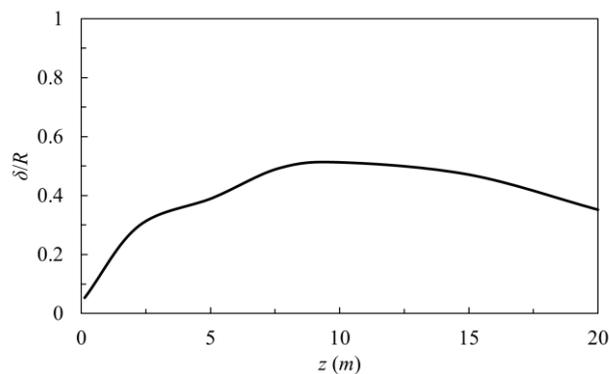


Figura 5.11 - Espessura do depósito adimensional ao longo do comprimento da tubulação com modelo de Kang et al. (2019), após 2h de resfriamento.

Santos Jr (2021) também obteve obstrução de toda a tubulação em pouco segundos e testou diversas variações de dados para obter uma distribuição de depósito mais próxima da referência, conforme ilustrado na Figura 5.12, porém

essa estratégia não parece adequada, e novos testes não foram realizados.

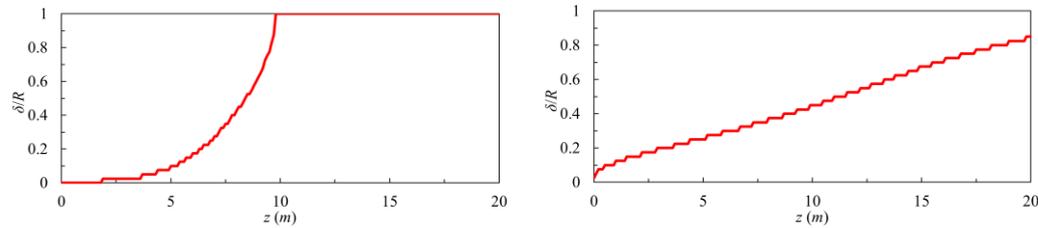


Figura 5.12: Espessura de depósito obtida por Santos Jr (2021). (a) 80 s (b) 2 h, com diferentes propriedades e condições de contorno.

Analisando as diferenças significativas entre os modelos, fica claro que o modelo adequado para prever a deposição de parafina ainda é um problema em aberto e novas metodologias precisam ser desenvolvidas.

5.3 Caso 3

O terceiro caso selecionado para as análises foi apresentado por Haj-Shafiei et al. (2014), utilizando dados experimentais de Kasumu & Menhotra (2013). A geometria da tubulação possui os seguintes parâmetros:

- Comprimento da tubulação: $L = 2700 \text{ m}$;
- Diâmetro interno: $D_{int} = 2 \cdot R_{int} = 0,1 \text{ m}$.

Para as condições de contorno, foram adotados:

- Temperatura de injeção do fluido: $T_{m_{entrada}} = 47^{\circ}\text{C}$;
- Temperatura da superfície interna do duto: $T_{S_i} = 17^{\circ}\text{C}$;
- Pressão de referência da tubulação: $P = 10^5 \text{ Pa}$;
- Número de Reynolds: $Re = 15000$.

Neste caso, a referência para avaliar a perda de calor para o ambiente também é a temperatura da superfície interna do duto.

A tubulação transporta uma mistura binária parafina-solvente, que compreende 90% de solvente formado por diversos componentes com frações leves e 10% de componentes com as frações parafínicas mais pesadas, conforme ilustrada na Figura 5.13a. A TIAC, para o fluido Conros selecionado, foi medida por Kasumu & Menhotra (2013) como sendo igual 38°C .

O gráfico apresentado na Figura 5.13b, considera apenas a composição de parafina do experimento apresentado por Conros. O solvente foi aproximado como $C_{11}H_{24}$, 90% da mistura, pois sua composição é mais relevante do que os demais componentes. Com a composição, pressão e faixa de temperatura de 15°C

a 50°C foi gerada uma tabela com as propriedades termodinâmicas. A TIAC obtida foi igual a 38°C, concordando com o dado fornecido por Kasumu & Menhotra (2013) e indicando que a composição foi adequadamente definida.

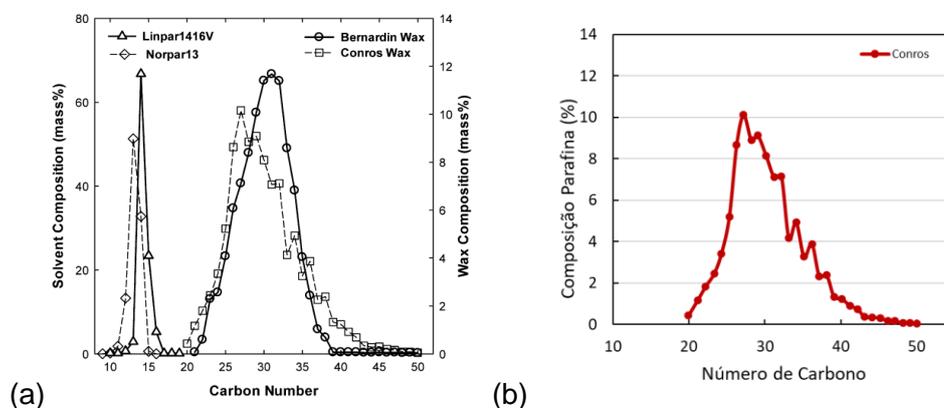


Figura 5.13 - Composição dos fluidos usados na análise experimental baseada nos dados de Kasumu & Menhotra (2013).

A composição de parafina do fluido utilizada no presente teste encontra-se detalhada na Tabela 5.3 representando 10% da mistura total. A partir da composição foi calculada a massa molar da mistura resultando em 183,2 *g/mol*.

Tabela 5.3 - Composição da mistura do fluido adotado a partir de dados fornecidos por Kasumu & Menhotra (2013), solvente $C_{11}H_{24}$ 90%.

Componentes	%	Componentes	%
$C_{20}H_{42}$	0,0436	$C_{36}H_{74}$	0,3899
$C_{21}H_{44}$	0,1182	$C_{37}H_{76}$	0,2323
$C_{22}H_{46}$	0,1846	$C_{38}H_{78}$	0,2385
$C_{23}H_{48}$	0,2447	$C_{39}H_{80}$	0,1348
$C_{24}H_{50}$	0,3422	$C_{40}H_{82}$	0,1244
$C_{25}H_{52}$	0,5206	$C_{41}H_{84}$	0,0913
$C_{26}H_{54}$	0,8690	$C_{42}H_{86}$	0,0747
$C_{27}H_{56}$	1,0121	$C_{43}H_{88}$	0,0373
$C_{28}H_{58}$	0,8898	$C_{44}H_{90}$	0,0353
$C_{29}H_{60}$	0,9126	$C_{45}H_{92}$	0,0311
$C_{30}H_{62}$	0,8151	$C_{46}H_{94}$	0,0187
$C_{31}H_{64}$	0,7135	$C_{47}H_{96}$	0,0166
$C_{32}H_{66}$	0,7156	$C_{48}H_{98}$	0,0083
$C_{33}H_{68}$	0,4190	$C_{49}H_{100}$	0,0083
$C_{34}H_{70}$	0,4936	$C_{50}H_{102}$	0,0062
$C_{35}H_{72}$	0,3277		

As propriedades de referência para a mistura a selecionada à 53°C:

- Condutividade térmica: $k = 0,127 \text{ W/m/K}$;
- Massa específica do fluido: $\rho = 720 \text{ kg/m}^3$;
- Calor específico à pressão constante: $C_p = 2182 \text{ J/(kg K)}$
- Viscosidade molecular: $\mu = 9,19 \times 10^{-4} \text{ Pa s}$
- Temperatura de iniciação de cristais: $TIAC = 38^\circ\text{C}$;
- Calor latente: $\lambda = -11\,356 \text{ J/kg}$

As propriedades de referência para o sólido na temperatura da TIAC são:

- Condutividade térmica: $k_\delta = 0,392 \text{ W/(mK)}$;
- Massa específica: $\rho_\delta = 877 \text{ kg/m}^3$;
- Calor específico à pressão constante: $C_{p_\delta} = 2128 \text{ J/(kg K)}$;
- Calor latente: $\lambda_\delta = -321\,690 \text{ J/kg}$

A malha utilizada contempla 32 volumes de controle axialmente e 12 radialmente. Testes foram realizados com diferentes malhas e a solução não apresentou diferença, portanto foi selecionada a malha menos refinada com menor tempo de resposta do sistema.

A Figura 5.14 apresenta a variação temperatura da mistura ao longo do duto, obtida com o presente modelo e os dados de Haj-Shafiei et al. (2014). Os perfis axiais de temperatura correspondem a instantes de tempo diferentes, os dados de Haj-Shafiei et al. (2014) correspondem a 30 min de resfriamento e os dados presentes correspondem a 86 segundos.

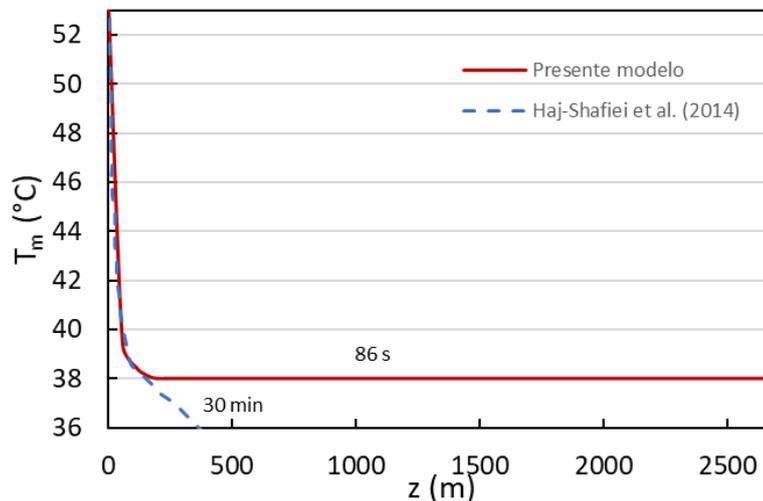


Figura 5.14 – Variação de temperatura no depósito ao longo da tubulação comparado com dados fornecidos por Haj-Shafiei et al. (2014).

Mais uma vez, devido às incertezas de informações referentes às propriedades e condições de contorno, discrepâncias entre os resultados do presente modelo e a referência são obtidos. Contudo, as curvas apresentam-se

muito semelhantes até atingir 38°C, onde no presente modelo a temperatura da mistura se estabiliza e na curva da referência continua decrescendo. Como já mencionado, no presente modelo, quando o depósito se forma a temperatura da interface é igual à TIAC, e praticamente toda a tubulação fica obstruída com o depósito.

Na Figura 5.15 está representada a evolução da espessura do depósito de forma adimensional ao longo do comprimento da tubulação obtida com o presente modelo e modelo da referência. Os mesmos instantes de tempo utilizados na análise do perfil de temperatura são utilizados aqui. No caso de Haj-Shafiei et al. (2014), o aparecimento do depósito ocorre mais próximo à entrada. Ambos os dados apresentam um crescimento quase que instantâneo, como no caso anterior. Mais uma vez, assim que o depósito é formado, o presente modelo prevê uma tubulação totalmente obstruída. Já o modelo de Haj-Shafiei et al. prevê uma redução do depósito para coordenadas mais afastadas, o que não parece realista, uma vez que as temperaturas são mais baixas próximo à saída do duto.

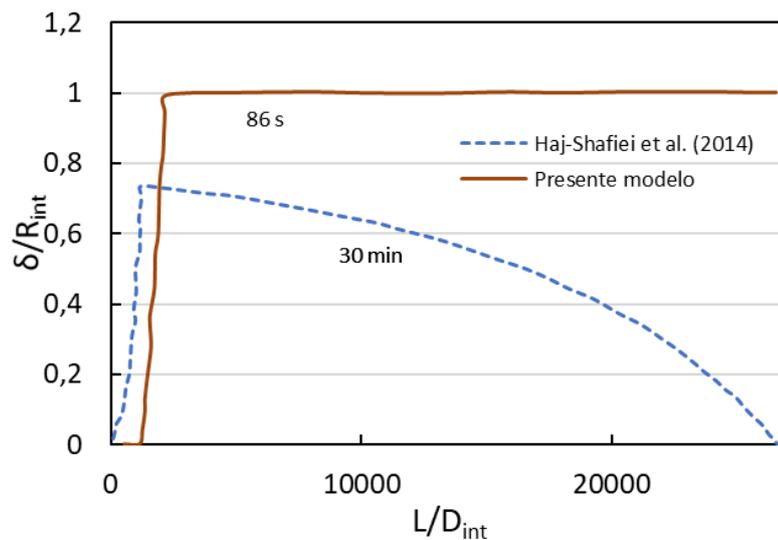


Figura 5.15 - Comparação da espessura adimensional do depósito ao longo do comprimento da tubulação baseado nos dados fornecidos por Haj-Shafiei et al. (2014).

Como já discutido com relação ao exemplo anterior, a previsão da deposição de parafina é um desafio em aberto e os diferentes modelos preveem diferentes resultados, indicando que ainda não se conhece quais os mecanismos mais relevantes para prever esse fenômeno, o qual é crítico para a indústria de petróleo de forma a garantir escoamentos nas tubulações, evitando a perda de significativo de capital.

6 CONCLUSÕES

No presente estudo foi apresentado um modelo numérico unidimensional simplificado com o objetivo de simular a deposição de parafina de dutos de petróleo com enfoque em uma metodologia puramente térmica. O modelo apresentado despreza a inércia e o fluxo de energia devido a difusão em relação ao fluxo convectivo no domínio do fluido. O escoamento é considerado localmente desenvolvido, com perfil uniforme de velocidade, independente da queda de pressão, dependendo somente da variação de área da seção transversal. No domínio sólido a temperatura da interface entre o depósito e o fluido é considerada igual à TIAC e a temperatura no interior do depósito varia ao longo do tempo entre a TIAC e a temperatura do ambiente T_{∞} .

Para determinar as propriedades, especialmente a fração volumétrica de sólidos e o calor latente, o modelo de Coutinho et al (2006) foi utilizado. A partir da composição do fluido, nível de pressão e faixa de temperaturas de uma determinada aplicação, todas as propriedades relevantes à análise foram determinadas e escritas em tabelas, numa etapa de pré-processamento. Durante a solução da equação da energia tanto no meio líquido como sólido, as propriedades foram determinadas através de interpolações nas referidas tabelas.

O modelo foi simulado com base em três casos, sendo dois contendo dados experimentais de laboratórios e um com dados obtidos a partir da operação de um campo real. Esta comparação foi realizada a fim de validar o modelo e entender o comportamento em cada cenário.

Em todos os casos, houve falta de informações necessárias para as análises, impactando numa efetiva comparação entre os modelos e dados das referências. No entanto, resultados satisfatórios foram obtidos para o campo de temperatura, com o mesmo comportamento entre os resultados da presente modelagem e dados da literatura. A temperatura decresce de forma acentuada na região de entrada, tendendo a temperatura do ambiente externa ou superfície da tubulação.

Com relação a previsão do depósito, o presente modelo apresenta um crescimento muito rápido, com a formação de um degrau na tubulação. Esse

mesmo comportamento também foi obtido com o modelo puramente termodinâmico, baseado em $S_s = 2\%$, assim como com o modelo térmico de Haj-Shafiei et al. (2014). Somente o modelo difusivo de Matzain et al. (2001) apresenta um crescimento suave ao longo do duto, porém apresenta uma queda da espessura do depósito longe da entrada, o que não parece realista, uma vez que as menores temperaturas são encontradas próximo à saída do duto.

Na presente modelagem, a interface do depósito é mantida sempre igual à TIAC sendo necessário uma excelente determinação desta variável, a qual por sua vez depende do conhecimento preciso da composição do fluido. Adicionalmente, se a condutividade térmica do depósito for muito elevada, a temperatura do depósito será baixa, próxima da condição fria, levando ao bloqueio da tubulação.

Para trabalhos futuros, recomenda-se que sejam comparados resultados das simulações com casos experimentais em que são conhecidos todos os parâmetros e condições de contorno. Apesar da tubulação de interesse ser circular, recomenda-se a utilização de um duto anular, visando comparar com os dados de alta precisão medidos pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Fluidos da PUC-Rio.

Sugere-se substituir as tabelas de propriedades baseadas no modelo termodinâmico de Coutinho et al (2006) por uma curva de solubilidade, como indicado por Mehrotra et al. (2020).

É interessante que seja estudado de forma mais profunda o motivo de possuir um transiente muito rápido no modelo adotado, descartando ou limitando algumas hipóteses adotadas inicialmente.

Pode ser adotado também a hipótese de fluido não-newtoniano para as simulações, tendo em vista que assim que o depósito vai sendo formado, este se comporta como gel tipicamente não-newtoniano. Apesar de se tornar uma análise mais complexa, é uma hipótese válida de ser investigada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGARWAL, J. R., TORRES, C. F., SHAH, S. Development of Dimensionless Parameters and Groups of Heat and Mass Transfer to Predict Wax Deposition in Crude Oil Pipelines. ACS Omega 2021, v. 6, p. 16, 10578-10591. 2021.

AHMADI, M. Data-driven approaches for predicting wax deposition, v. 265, 126296. 2023.

AKINSETE, O. O., ALIU, H. O. Experimental and factorial design analysis of viscosity and fluid loss control of water-based mud treated with pineapple leaves. Egyptian Journal of Petroleum, v. 32, Issue 1, p. 57-64. 2023.

AZEVEDO, L.F.A., TEIXEIRA, A.M. A critical review of the modeling of wax deposition mechanisms. Petroleum Science and Technology, v. 21, n. 3-4, p. 393-408. 2003.

BHAT, N. V.; MEHROTRA, A. K. Modeling of deposit formation from “waxy” mixtures via moving boundary formulation: Radial heat transfer under static and laminar flow conditions. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 44, n. 17, p. 6948-6962. 2005.

BHAT, N. V.; MEHROTRA, A. K. Modeling the effect of shear stress on the flow in a pipeline. Energy and Fuels, v. 2, no. 5, p. 3237–3248. 2008.

BIDMUS, H., MEHROTRA, A. K. Heat-transfer analogy for wax deposition from paraffinic mixtures. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 43, p. 791-803. 2004.

BP Statistical Review of World Energy. Disponível em: <https://www.bp.com/content/dam/bp/businesssites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2022-full-report.pdf>. Acesso: 24 jun. 2023.

BRANCO, T. M. C. R. Análise de deslocamento de PIGs em gasodutos na presença de condensados. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, p. 1-132. 2019.

BURGER, E.; PERKINS, T.; STRIEGLER, J. Studies of wax deposition in the trans Alaska pipeline. *Journal of Petroleum Technology*, v. 33, n. 06, p. 1075-1086. 1981.

CABANILLAS, J. P., LEIROZ, A. T., AZEVEDO, L. F. A. Wax deposition in the presence of suspended crystals. *Energy and Fuels*, v. 30, n.1, p. 1–11. 2016.

COUTINHO, J. A., MIRANTE, F., AND PAULY, J., A new predictive UNIQUAC for modeling of wax formation in hydrocarbon fluids. *Fluid Phase Equilibria*, v. 247, n. 1-2, pp. 8-17. 2006.

EIA, U.S. Energy Information Administration - Independent Statistics and Analysis. Disponível em: <https://www.eia.gov/tools/faqs/faq.php?id=709&t=6>. Acesso: 06 jun. 2022.

EPE, Empresa de Pesquisa Energética - Matriz Energética e Elétrica. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica>. Acesso: 06 jun. 2022.

ESKIN, D.; RATULOWSKI, J.; AKBARZADEH, K. Modelling wax deposition in oil transport pipelines. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 92, n. 6, p. 973-988. 2014.

FERREIRA, D. N.; SIMONELLI, G.; SANTOS, L. C. L. dos. Wax deposition mechanisms for application in models: a review. *Research, Society and Development*, v. 9, n. 8, p. e226985154. 2020.

FONG, N., MEHROTRA, A. K. Effect of operating conditions on wax deposition in a laboratory flow loop characterized with DSC technique. *Energy Fuels*, v. 21, p. 1263. 2007.

GONÇALVES, G. F. N., MATAR, O. K. Mechanistic modelling of two-phase slug flows with deposition. *Chemical Engineering Science*, v. 259, p.117-796. 2022.

HAI-SHAFIEI, S.; Serafni D. MEHROTRA, A. K. A steady-state heat-transfer model for solids deposition from waxy mixtures in a pipeline. *Fuel*, v. 137, p. 346-359. 2014.

HUANG, Z.; LEE, H. S.; SENRA, M.; SCOTT FOGLER, H. A fundamental model of wax deposition in subsea oil pipelines. *AIChE Journal*, v. 57, n. 11, p. 2955-2964. 2011.

HUI-SHU L., JI-MIAO D., JIANG L., JIAN W., HAO Y., KE-YU L., KE-CHENG G., CHANG-JUN L., Wax deposition modeling in oil-water stratified pipe flow. *Petroleum Science*, v. 20, Issue 1, p. 526-539. 2022.

- INCROPERA, F.P., BERGMAN, T.L., DEWITT, D.P. Fundamentos de transferência de calor e de massa. Editora LTC, v. 6, p. 643. 2008.
- ISHII, M., HIBIKI, T., 2011. Thermo-Fluid Dynamics of Two-Phase Flow, Springer Sc, USA.
- JAMSHIDI, B.; SARKARI, M. Simulation of pigging dynamics in gas-liquid two-phase flow pipelines. J. Natural Gas Sc. Eng., p. 407-414, 2016.
- KANG, P.-S.; HWANG, J. Y.; LIM, J.-S. Flow Rate Effect on Wax Deposition Behavior in Single-Phase Laminar Flow. Journal of Energy Resources Technology, v. 141, n. 3. 2019.
- KASUMU, A., MEHROTRA, A. Solids Deposition from Two-Phase Wax-Solvent-Water "Waxy" Mixtures under Turbulent Flow. Energy Fuels, v. 27, p. 1-1925. 2012.
- KIYINGI, W., GUO J., XIONG, R., SU, L., YANG, X., ZHANG, S. Crude oil wax: A review on formation, experimentation, prediction, and remediation techniques. Petroleum Science, v. 19, p. 2343-2357. 2022.
- KOK M. V., SARACOGLU O. Mathematical Modelling of Wax Deposition in Crude Oil Pipeline Systems. Dept. of Petroleum and Natural Gas Eng. Middle East Technical University, 06531, p.1-7. 2000.
- LIU, Z; LI, Y.; WANG, W., SONG, G.; ZHIYUAN, L.; NING, Y. Wax and Wax-Hydrate Deposition Characteristics in Single-, Two-, and Three-Phase Pipelines: A Review. Energy Fuels, v. 34, n. 11, p. 1335. 2020.
- MAHIR, L. H. A., LEE, J., FOGLER, H. S., LARSON, R.G. An experimentally validated heat and mass transfer model for wax deposition from flowing oil onto a cold surface. AIChE J. 67. 2021.
- MAHIR, L. H. A., FAVERO, C. V. B., KETJUNTIWA, T., FOGLER, H.S., LARSON, R.G. Mechanism of wax deposition on cold surfaces: gelation and deposit aging. Energy Fuel, v.33, p. 3776-3786. 2019.
- MATZAIN, A.; APTE, M. S.; ZHANG, H. Q.; VOLK, M.; REDUS, C. L.; BRILL, J. P.; CREEK, J. L. Multiphase flow wax deposition modeling. Engineering Technology Conference on Energy, v. 80203, p. 927-937. 2001.
- MCDONALD, A. E.; BAKER, O. A method of calculating multiphase flow in pipelines using rubber spheres to control liquid holdup. Am Pet Inst: API-64-056, p. 56-68. 1964.
- MEHROTRA, A. K.; EHSANI, S.; HAJ-SHAFIEI, S.; KASUMU, A. A review of heat-transfer mechanism for solid deposition from "waxy" or paraffinic mixtures. Journal of Pipeline Science and Engineering, v. 98, n. 12, p. 2463-2488. 2020.

MERINO-GARCIA, D., MARGARONE, M., CORRERA, S., 2007, "Kinetics of waxy gel formation from batch experiments", *Energy & Fuels*, V. 21, PP. 1287-1295.

MISRA, S., BATUAH S., SINGH K. Prediction of Paraffin Problems in Crude Oil Production and Transportation-A review. SPE 28181. 1995.

NIECKELE, A.O. Notas de aulas de Dinamica dos Fluidos Computacional, Dept. Eng. Mecanica, PUC-Rio. 2000.

NIECKELE, A. O.; BRAGA, A. M.; AZEVEDO, L. F. A. Transient pig motion through gas and liquid pipelines. *J Energy Resour Technol*, v. 123, n. 4, p. 260-269. 2001.

NTNU, K.K. Botne, NTNU, 2011. Modeling wax deposition with deposition-release models – <https://www.yumpu.com/en/document/view/23496552/modeling-wax-deposition-with-deposition-release-models-ntnu>.

TOLMASQUIM, S. T.; NIECKELE, A. O. Design and control of pig operations through pipelines. *J Petr Sci Eng*, p. 102-110. 2008.

OBASEKI, MARTINS; ELIJAH, PAUL T. Dynamic modeling and prediction of wax deposition thickness in crude oil pipelines. *Journal of King Saud University - Engineering Sciences*, v. 33, Issue 6, p. 437-445. 2020.

PATANKAR, S. V. Numerical heat transfer and fluid flow: Series in computational methods in mechanics and thermal sciences. 1980.

QUAN, Q.; WANG, W.; WANG, P.; YANG, J.; GAO, G.; YANG, L.; GONG, J. Effect of oil temperature on the wax deposition of crude oil with composition analysis. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 33, n. 4, p. 1055-1061. 2016.

RAGUNATHAN, T.,; Husin, H.; Wood, C. Wax Formation Mechanisms, Wax Chemical Inhibitors and Factors Affecting Chemical Inhibition. *Applied Sciences*, v.10, p. 479, 10.3390/app10020479. 2020.

Research Gate - Extensão de Vida Útil de Dutos Rígidos Submarinos - Scientific Figure on ResearchGate. Disponível em: https://www.researchgate.net/figure/Figura-16-Configuracao-submarina-de-um-sistema-de-producao-offshore_fig2_333812210. Acesso: Jun, 2023.

RITTIRONG, A.; PANACHAROENSAWAD, E.; SARICA, C. Experimental study of paraffin deposition under two-phase gas/oil slug flow in horizontal pipes. *SPE Production & Operations*, v. 32, n. 01, p. 99-117. 2017.

ROCHA, C. L. , BRZEZINSKI, M. A., DENIRO, M. J., Fractionation of silicon isotopes by marine diatoms during biogenic silica formation, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 61, Issue 23, p. 5051-5056. 1997.

RONNINGSEN, H.P., BJORNDAL B., HANSEN, A. B., PEDERSEN, W. B., Wax Precipitation from North Sea Crude Oils. Crystallization and Dissolution Temperatures, and Newtonian and Non-Newtonian Flow Properties. *Energy & Fuels*, v. 5, p. 895–908. 1991.

SANTOS JR., F. G. Modelo de Mistura líquido-sólido Unidimensional com base Termodinâmica para prever Deposição de Parafina. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, p. 1-130. 2021.

SINGH, P.; VENKATESAN, R.; FOGLER, H. S.; NAGARAJAN, N. Formation and aging of incipient thin film wax-oil gels. *AIChE journal*, v. 46, n. 5, p. 1059-1074. 2000.

SINGH, A.; Lee, H. S.; Singh, P.; Sarica, C. Flow assurance: validation of wax deposition models using field data from a subsea pipeline. *Offshore Technology Conference, OnePetro*. 2011.

SUN, D.; ZHU, Z.; HU, Z.; WU, M. Experimental and theoretical study on wax deposition and the application on a heat insulated crude oil pipeline in Northeast China. *Oil & Gas Science and Technology–Revue d'IFP Energies nouvelles*, v. 75, p. 3. 2020.

TAO, A.W., JACK J. L. Evaluation of Wax Deposition and Its Control During Production of Alaska North Slope Oils. A report submitted to the office of Fossil Energy Department of Energy, United State of America. *Open Journal of Civil Engineering*, v. 7, n. 2. 2008.

THOMAS, J. E., TRIGGIA, A. A., VEROTTI, C., et al. Fundamentos de Engenharia de Petróleo, PETROBRAS/SEREC/CEN-NOR. 1996.

TIWARY, R., MEHROTRA, A. K. Deposition from Wax–Solvent Mixtures under Turbulent Flow: Effects of Shear Rate and Time on Deposit Properties. *Energy Fuels*, v. 23, p. 1299. 2009.

TURNER, W. R. Normal alkanes. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, v. 10, n. 3, pp. 238-256. 1971.

VAN DER GEEST, C., MELCHUNA, A., BIZARRE, L., BANNWART, A. C., GUERSONI, V. C. B. Critical review on wax deposition in single-phase flow, *Fuel*, v. 293, p. 120-358, ISSN 0016-2361. 2021.

VEIGA, H. M. B., SOUZA, L.; FLEMING, F. P.; IBANEZ, I.; LINHARES, R. C.; NIECKELE, A.O.; AZEVEDO, L. F. A. Experimental and Numerical Study of Wax Deposition in a Laboratory-Scale Pipe Section under Well-Controlled Conditions. *Energy & Fuels*, v. 34, n. 10, p. 12182-12203. 2020.

VENTURA V. F., MITRE J. F., TOMPSON R. L. A non-isothermal approach to evaluate the impact of the cooling stage on the startup flow of waxy crude oils. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 304, p. 104-793. 2022.

WANG Y., ESTEFEN S. F., LOURENÇO M. I. A fully integrated reservoir/pipeline network model and its application on the evaluation of subsea water separation performance. *Journal of Pipeline Science and Engineering*, v. 220, Part A, 111-140. 2023.

XIAO R., ZHUANG Q., SHUAISHUAI J., WENBO J. Prediction model of wax deposition rate based on WOA - BPNN algorithm. *Frontiers in Heat and Mass Transfer (FHMT)*, v. 18, p. 8. 2022.

YANG, J., LU, Y., DARABOINA, N., SARICA, C. Wax deposition mechanisms: is the current description sufficient? *Fuel*, v. 275, p. 117-937. 2020.

YAO, B., ZHU, H., YAN, B., LI, C., YANG, F., SUN, G., ZENG, H. Pre-heating temperature induced flowability and wax deposition characteristics of crude oil adding wax inhibitors. *Petroleum Science*, ISSN 1995-8226. 2023.

APÊNDICE: VERIFICAÇÃO DO MODELO NUMÉRICO

A verificação do modelo numérico implementado para prever a deposição de parafina foi realizada utilizando duas etapas. Na primeira, verificou-se a implementação da equação de convecção axial para determinar o campo de temperatura de mistura do fluido. Na segunda etapa, a equação de difusão radial no depósito foi verificada. Para verificar as implementações, as soluções numéricas obtidas foram comparadas com as soluções exatas das respectivas equações de conservação, quando disponível, ou com soluções numéricas disponíveis na literatura.

A.1. Equação de Convecção Axial

A equação de convecção axial, equação (A.1), repetida aqui por conveniência

$$\rho C_p A_t \frac{\partial T_m}{\partial t} = - \dot{m} C_p \frac{\partial T_m}{\partial z} - h_{int} P_m (T_m - TIAC) + \rho \lambda \frac{\partial S_s}{\partial t} A_t \quad (A.1)$$

Na ausência de deposição ($S_s = 0 = cte$), por unidade de comprimento Δz é

$$\rho C_p A_t \frac{\partial T_m}{\partial t} = - \dot{m} C_p \frac{\partial T_m}{\partial z} - h_{int} S_s (T_m - TIAC) \quad (A.2)$$

onde

$$A_t = \frac{\pi D_\delta^2}{4} ; \quad \frac{\partial T_m}{\partial z} = \frac{(T_{se} - T_{si})}{\Delta z} \quad (A.3)$$

A solução exata desta equação em regime permanente pode ser facilmente obtida

$$\frac{dT_m}{dz} = -\xi (T_m - T_\infty) ; \quad \xi = \frac{h_{int} S_s}{\dot{m} C_p} \rightarrow \theta = \frac{T_m - T_\infty}{T_{in} - T_\infty} = e^{-\xi z} \quad (A.4)$$

Para a verificação do modelo convectivo, utilizou-se como referência o trabalho de Santos Jr (2021), que por sua vez, verificou sua implementação com o software PigSim (Nieckele et al., 2001). Assim, foram inseridos os mesmos

dados de entrada (geometria e propriedades do fluido) e mesmas condições iniciais e de contorno que de Santos Jr (2021), as quais são descritas a seguir.

Geometria:

- Comprimento da tubulação: $L = 1 \text{ km}$ sem elevação;
- Diâmetro interno: $D_{int} = 0,254 \text{ m}$.

Escoamento:

- Vazão mássica: $\dot{m} = 37 \text{ kg/s}$

Propriedades constantes:

- Densidade: $\rho = 735 \text{ kg/m}^3$,
- Capacidade calorífica: $C_p = 2200 \text{ J/(kg K)}$

Condição inicial:

- Temperatura inicial em todo o domínio: $T_{m_w} = 60 \text{ }^\circ\text{C}$.

Condições de contorno:

- Coeficiente global de transferência de calor: $h_{ext} = 2 \text{ W/(m}^2\text{K)}$;
- Temperatura ambiente externa: $T_\infty = 40 \text{ }^\circ\text{C}$;
- Temperatura de entrada: $T_{m_{entrada}} = 60 \text{ }^\circ\text{C}$.

A solução numérica foi obtida utilizando 302 pontos nodais uniformemente distribuídos, e passo de tempo igual a $\Delta t = 1 \text{ s}$.

A Figura A.1 apresenta uma comparação da evolução espacial da temperatura para três instantes de tempo com os dados de Santos Jr (2021) e do software PigSim (Nieckele et al., 2001), onde pode-se observar excelente concordância com erro máximo e médio iguais a 1,0 e 0,6901%, definidos com

$$erro = |T_m - T_{ref}| ; \quad erro_{max} = \max(erro) ; \quad erro_{medio} = \frac{1}{N} \sum erro \quad (\text{A.5})$$

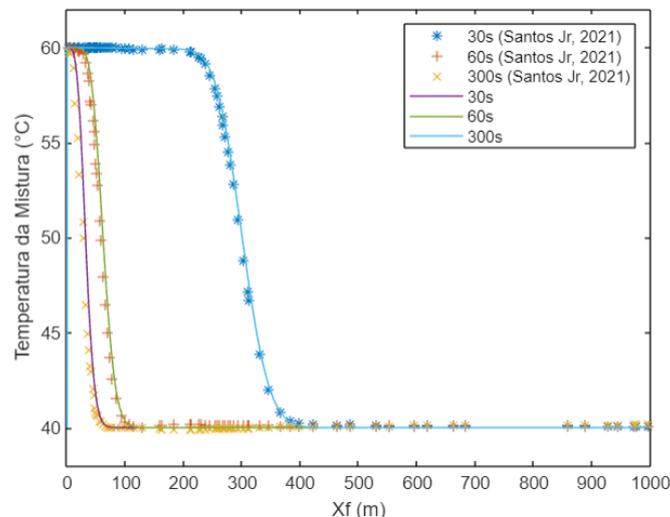


Figura A.1: Evolução espacial da temperatura em diferentes tempos. Verificação com a literatura.

A solução numérica obtida no regime permanente foi comparada com a solução exata na Figura A.2, apresentando erro máximo = $1.9840 \cdot 10^{-7}$ e erro médio = $7.4694 \cdot 10^{-8}$, o que permite considerar implementação verificada.

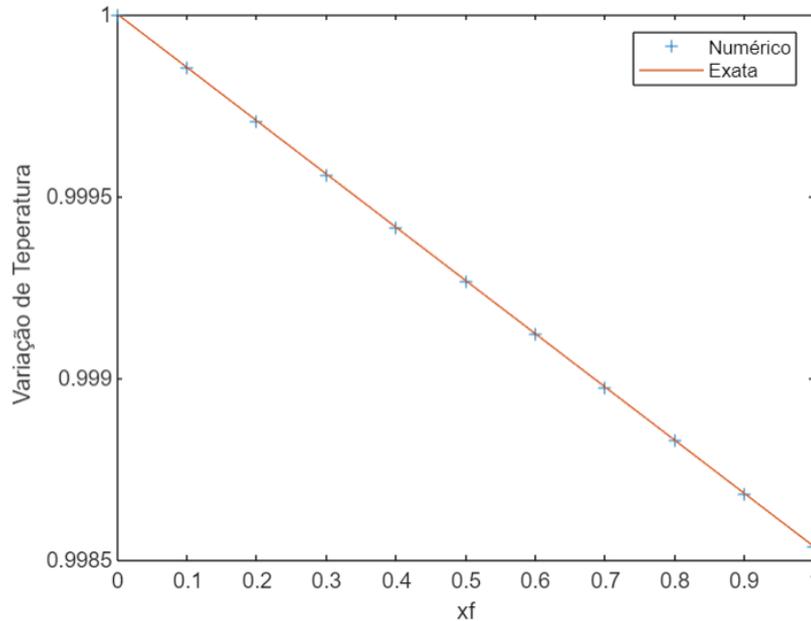


Figura A.2: Verificação do perfil espacial de temperatura no regime permanente. solução numérica x solução exata.

A.2. Equação de Difusão Radial

O procedimento para verificar a equação radial de difusão é análogo ao utilizado no caso anterior. A solução transiente foi comparada com a solução numérica disponível na literatura (Nieckele, 2000), e a solução em regime permanente foi comparada com a solução exata do problema.

Para verificar a correta implementação da equação de difusão radial, equação A.6, repetida aqui, por conveniência.

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(k_{\delta} r \frac{\partial T_{\delta}}{\partial r} \right) = \rho_{\delta} c_{p\delta} \frac{\partial T_{\delta}}{\partial t} \quad (\text{A.6})$$

Considerou-se propriedades constantes, iguais a 1 ($\rho_{\delta} = c_{p\delta} = k_{\delta} = 1$). Definiu-se uma casca cilíndrica de raio interno $R_{int} = 1$ e raio externo $R_{ext} = 2$. Inicialmente foi imposta uma temperatura constante em todo o sólido, $T_{min} = 60^{\circ}\text{C}$. Como condições de contorno, manteve-se a parede externa com valor constante

e igual ao inicial, $T_{ex} = 60^{\circ}\text{C}$. O resfriamento se inicia, ao impor uma baixa temperatura no raio interno, $T_{\infty} = 40^{\circ}\text{C}$.

$$t = 0; T_{\delta} = T_{IAC}; R_{int} \leq r \leq R_{ext} \quad (\text{A.7})$$

$$t > 0 \begin{cases} r = R_{int} \rightarrow T = T_{min} \\ r = R_{ext} \rightarrow T = T_{\infty} \end{cases} \quad (\text{A.8})$$

A solução exata pode ser representada por

$$T_{\delta} = (T_{\infty} - T_{min}) \frac{\ln\left(\frac{r}{R_{int}}\right)}{\ln\left(\frac{R_{ext}}{R_{int}}\right)} + T_m \quad (\text{A.9})$$

Utilizou-se uma malha uniforme com 12 volumes de controle na direção radial e um passo de tempo $\Delta t = 1$ s. A Tabela A-0.1 apresenta uma comparação da evolução temporal da temperatura em três coordenadas radiais da casca cilíndrica, com a previsão de Nieckele (2000). Novamente, excelente concordância foi obtida, com erros máximo e médios iguais a 7,5214% e 3,627%.

Finalmente, uma comparação do perfil radial em regime permanente é realizada com a solução exata. A Figura A.3 apresenta os erros obtidos para três malhas diferentes, onde observa-se a redução do erro com o refino, permitindo considerar a implementação verificada.

Tabela A-0.1 - Comparação de erros

Nº de Pontos Nodais	Erro Máximo (%)	Erro Médio (%)
12	7,5214	3,627
35	0,71813	0,27064
65	0,19624	0,061381

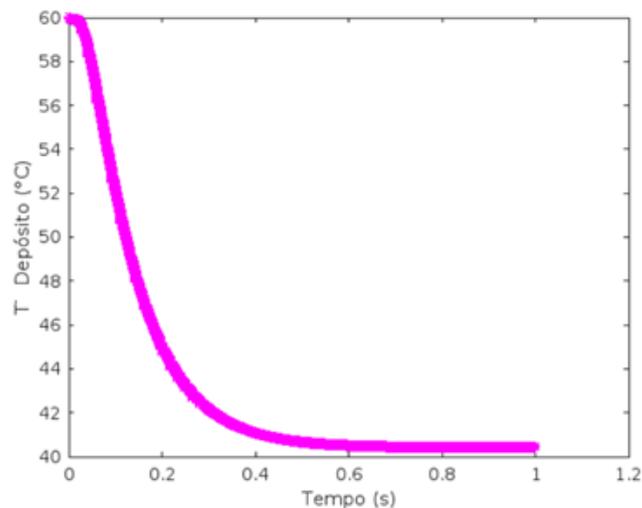


Figura A.3 - Temperatura no Depósito x Tempo