



DEPOSIÇÃO DE PARAFINAS EM DUTOS SUBMARINOS DE PETRÓLEO

L.F.A. Azevedo

Departamento de Engenharia Mecânica, PUC-RIO, 22453-900, RJ, lfaa@mec.puc-rio.br

A.M. Teixeira

Departamento de Engenharia Mecânica, PUC-RIO, 22453-900, RJ, andrea@mec.puc-rio.br

Resumo. *Deposição de parafinas de alto peso molecular nas paredes internas de linhas submarinas de produção e transporte é um dos problemas críticos encontrados pela indústria de petróleo. A solubilidade da parafina no óleo é uma função decrescente da temperatura. À medida que o óleo escoar através do duto, perde calor para a água do mar. Caso um determinado nível crítico de temperatura seja atingido, a parafina pode precipitar e depositar nas paredes internas do duto. O acúmulo de material depositado pode ocasionar um aumento na potência de bombeamento requerida, diminuição da vazão ou mesmo o bloqueio completo da linha com conseqüente perda de produção e de investimentos. O presente trabalho tem por objetivo realizar uma revisão dos esforços de pesquisa realizados no sentido de entender os mecanismos básicos responsáveis pela deposição de parafina. A análise da literatura revelou que ainda existem pontos controversos em relação aos mecanismos básicos de deposição de partículas sólidas de parafina na forma de cristais.*

Palavras-chave: *deposição de parafina, dutos submarinos*

1. INTRODUÇÃO

A economia mundial ainda depende fortemente da produção de petróleo. Aproximadamente metade das bacias sedimentares que oferecem boas possibilidades de produção de petróleo encontram-se no mar, a grandes distâncias das costas. Hoje as áreas de produção *offshore* mais ativas são o Golfo do México, Mar do Norte, Mar da China, costa oeste da África e a costa do Brasil. A tendência de produção *offshore* em águas cada vez mais profundas pode ser avaliada pela evolução dos recordes de produção submarina. Em 1983 o recorde de produção correspondia a uma lâmina de água de 208 metros. Em 2000 a produção havia atingido a marca de 1853 metros (Machado, 1999).

A produção em águas tão profundas exige a utilização de equipamentos especialmente projetados e operações complexas e de custo elevado. Ainda assim, devido aos constantes investimentos realizados no desenvolvimento de tecnologia, o custo de produção do barril de petróleo tem caído constantemente. Por exemplo, na Bacia de Campos na costa do Brasil, o custo do barril de petróleo produzido caiu de US\$ 16,74 em 1989 para US\$ 5,92 em 1997 (Machado, 1999).

Dentre os diversos desafios relacionados com a produção de petróleo em águas profundas, a deposição de parafinas nas paredes internas de linhas de transporte e produção é um dos problemas mais críticos da indústria. O petróleo escoar do reservatório entrando nas linhas de produção a uma temperatura de cerca de 60 °C. Estas linhas carregam o petróleo para as plataformas e das plataformas para as instalações em terra. Em águas profundas, a temperatura da água do mar é da ordem de 5 °C. A solubilidade da parafina no óleo é uma função decrescente da temperatura. À medida que o óleo escoar, perde calor para a água do mar. Se um certo nível crítico de temperatura é

atingido, a parafina precipita podendo depositar nas paredes internas do duto. O acúmulo do material depositado pode acarretar em aumento da potência de bombeamento requerida, diminuição da vazão, ou mesmo o bloqueio completo da linha com perda de produção e investimentos

A indústria dispõe de métodos tradicionais para a prevenção ou remoção de depósitos de parafina. Estes métodos incluem, entre outros, a utilização de inibidores químicos, aquecimento elétrico ou químico das linhas ou remoção mecânica (McClaflin e Whitfill, 1984). O custo de utilização destes métodos cresce significativamente com a profundidade da lâmina d'água, podendo vir a ser um fator de peso na viabilidade econômica de um campo de produção *offshore*.

A deposição de parafina pode ainda produzir outros problemas operacionais. A presença de cristais de parafina pode alterar o comportamento do óleo em escoamento de Newtoniano para não-Newtoniano. A presença de cristais de parafina no óleo normalmente acarreta em viscosidades efetivas mais elevadas, o que leva a um maior consumo de energia para bombeamento do fluido e a vazões mais baixas. Caso haja necessidade de uma parada do bombeamento do petróleo, a formação de um gel no óleo causada pela presença dos cristais de parafina pode ocasionar sérios problemas no momento de reinício do bombeio.

Um considerável esforço de pesquisa tem sido direcionado para o entendimento e modelagem dos mecanismos básicos responsáveis pela deposição de parafina em dutos. Trata-se de um problema complexo que envolve diversas disciplinas como equilíbrio de fases, transição de fases, termodinâmica, transferência de calor e mecânica dos fluidos. A capacidade de realizar previsões acuradas das taxas de deposição de parafina no interior de dutos seria de fundamental importância para auxiliar na etapas de projeto de produção de novos campos, assim como na programação de intervenções para remoção de depósitos acumulados (Misra et al., 1995).

O objetivo do presente trabalho é realizar uma revisão crítica dos modelos disponíveis para prever a deposição de parafina no interior de linhas de petróleo.

2. CARACTERÍSTICAS DA PARAFINA

O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos leves e pesados. O petróleo pode conter parafinas, aromáticos e naftenos tão pesados quanto C_{70} . Asfaltenos e resinas podem também estar presentes (McCain, 1990).

Nas condições de temperatura e pressão nas quais o óleo é encontrado nos reservatórios, as parafinas de alto peso molecular são mantidas em solução pelos componentes mais leves, produzindo um fluido de baixa viscosidade e com comportamento Newtoniano. À medida que o óleo escoar para fora do reservatório, sua temperatura decresce devido à interação com o ambiente externo mais frio. Neste caso, parafinas de alto peso molecular podem precipitar pois sua solubilidade na mistura é significativamente reduzida com a diminuição da temperatura.

Parafinas normais com número de átomos de carbono entre 20 e 30 normalmente cristalizam na forma de longas agulhas ou placas e são chamadas de macrocristalinas. Parafinas normais com número de átomos de carbono acima de 40, e também as de cadeias ramificadas, são chamadas de microcristalinas ou parafinas amorfas.

Os cristais de parafina podem agregar-se e modificar as características de escoamento do óleo. Os cristais podem também depositar-se nas paredes do duto. Os depósitos podem também ser formados por asfaltenos e resinas, apesar da maior parte ser normalmente de hidrocarbonetos parafínicos. Além dos depósitos orgânicos, os depósitos podem conter material inorgânico como areia e água. Os depósitos possuem consistência variando de um líquido gelatinoso à parafina dura, dependendo da história das condições nos quais foram formados.

Uma vez que o limite de solubilidade para uma dada temperatura é atingido, é esperado que a precipitação dos cristais ocorra imediatamente. Em geral, no entanto, um certo grau de subresfriamento é necessário para disparar o processo de cristalização (Bott, 1997). A temperatura na qual os primeiros cristais de parafina surgem é denominada Ponto de Névoa ou Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais (TIAC). A distribuição de temperatura ao longo do duto irá determinar a localização onde a precipitação de cristais ocorrerá. Caso a região de subresfriamento

esteja localizada na parede do duto, os depósitos irão se formar neste local. Normalmente, estes são os depósitos mais duros pois os maiores graus de subresfriamento devem ocorrer na parede fria. A TIAC pode também ocorrer na região central do duto. Neste caso, os cristais formados podem migrar para a parede formando depósitos com consistência mais macia. Os cristais formados no centro do duto podem também ser carregados pelo escoamento para regiões onde a concentração da solução estaria abaixo do ponto de saturação onde seriam re-dissolvidos. A formação de cristais pode ser auxiliada por sítios de nucleação como impurezas em suspensões ou sítios nas paredes (Bott, 1995).

Vários modelos termodinâmicos têm sido propostos para prever o início da cristalização (i.e., o ponto de névoa) e o equilíbrio de fases para sistemas de hidrocarbonetos. Estes modelos têm produzido resultados satisfatórios, como pode ser verificado na literatura disponível (por exemplo, Butler e MacLeod, 1961; Weingarten e Euchner, 1986; Won, 1986; Hansen et al., 1988; Won, 1989; Pedersen et al., 1991; Erickson et al., 1993 e Svendsen, 1993).

A necessidade premente da indústria em solucionar problemas operacionais relacionados com a deposição de parafina, tem forçado o estudo de problemas ainda mais complexos, como a remoção de depósitos por cisalhamento imposto pelo fluido (Weingarten e Euchner, 1986; Hsu e Brubaker, 1995; Creek et al., 1999; e Solaimanay et al., 2001), o processo de envelhecimento dos depósitos (Haq, 1978; Creek et al., 1999; Singh et al., 2000 e Singh et al., 1999) e deposição sob condições de escoamento multifásico (Matzain et al., 2000). No entanto, a revisão da literatura conduzida no presente trabalho mostra que ainda existem controvérsias com relação aos mecanismos básicos responsáveis pela deposição de parafina, o que aponta para a necessidade de estudos mais aprofundados.

3. MECANISMOS DE FORMAÇÃO DOS DEPÓSITOS DE PARAFINA

Considerando que as características termodinâmicas relacionadas ao processo de deposição de parafinas sejam conhecidas e bem modeladas (como pode ser verificado na literatura citada anteriormente), a principal questão a ser respondida é se haverá deposição para um determinado óleo e para uma dada condição de operação do duto. Também é interessante que seja conhecida a quantidade de depósito acumulada, bem como sua distribuição temporal e espacial ao longo do duto. O conhecimento das propriedades químicas e mecânicas do depósito pode também ser relevante para o projeto de operações de remoção de depósitos.

A modelagem do processo de deposição de parafina requer o entendimento dos mecanismos responsáveis pelo transporte de parafina, seja no estado líquido ou sólido, da região central do duto para a parede do duto. Diversos autores estudaram o assunto relacionado aos mecanismos de deposição (por exemplo, Hunt, 1962; Burger et al., 1981; Weingarten e Euchner, 1986; Majeed et al., 1990; Brown et al., 1993; Hsu et al., 1998; Singh et al., 1999 e Weispfennig, 2001). O trabalho de Burger et al. (1981) é um estudo detalhado e completo sobre os mecanismos de deposição, sendo um dos trabalhos mais citados na literatura. A discussão que se segue é baseada neste trabalho.

3.1. Deposição de Parafina por Difusão Molecular.

Difusão molecular é um possível mecanismo de transporte de parafina na fase líquida para a parede do duto. Quando o óleo está sendo resfriado em um duto, um gradiente radial de temperatura se estabelecerá no fluido, de modo que o fluido próximo à parede estará mais frio que o fluido na região central do duto. Se em alguma região do escoamento a temperatura estiver abaixo do ponto de névoa do óleo em questão, cristais de parafina sairão de solução e a fase líquida estará em equilíbrio com a fase sólida. Como a solubilidade da parafina é uma função decrescente da temperatura, o gradiente de temperatura estabelecido produzirá um gradiente de concentração da parafina líquida na solução. A região mais fria junto à parede apresentará uma menor concentração de parafina do que a região central mais aquecida. Desta forma o gradiente de concentração induzido provocará um fluxo de parafina líquida em direção à parede por difusão molecular. A lei

de Fick para a difusão molecular pode ser usada para estimar este fluxo,

$$\frac{d m_m}{d t} = \rho_d D_m A \frac{d C}{d r} \quad (1)$$

onde m_m representa a massa de parafina depositada, ρ_d a massa específica da parafina sólida depositada, D_m é o coeficiente de difusão da parafina líquida no óleo, A é a área de deposição, C é a concentração em volume da parafina na solução e r é a coordenada radial.

Burger et al. (1981) sugeriram escrever a equação acima em termos do coeficiente de solubilidade da parafina no óleo, dC/dT . Assim,

$$\frac{d m_m}{d t} = \rho_d D_m A \left(\frac{d C}{d T} \right) \left(\frac{d T}{d r} \right) \quad (2)$$

onde dT/dr é o gradiente radial de temperatura que pode ser obtido da solução da equação da energia para o escoamento através do duto.

Burger et al. (1981) sugeriram o uso da correlação proposta por Wilke e Chang (1955) para a estimar o coeficiente de difusão molecular,

$$D_m = 7.4 \times 10^{-9} [T (\varepsilon M)^{1/2}] / \mu V^{0.6} \quad (3)$$

onde T é a temperatura absoluta, ε é um parâmetro de associação, M é o peso molecular do solvente (i.e., o óleo), μ é a viscosidade dinâmica do óleo e V é o volume molecular do soluto (i.e., a parafina). Argumentos apresentados no trabalho de Burger et al. (1981) indicam que o termo $V^{0.6}$ é proporcional à temperatura absoluta. Considerando que ε e M são constantes para um dado óleo, a Eq. (3) se reduz a,

$$D_m = C_1 / \mu \quad (4)$$

onde C_1 é uma constante. A Equação (4) tem sido empregada em diversos modelos desenvolvidos com o objetivo de prever a deposição de parafina (por exemplo, Weingarten e Euchner, 1986; Majeed et al., 1990; Souza Mendes e Braga, 1996 e Creek et al., 1999). Na verdade, a constante C_1 tem sido largamente utilizada como um parâmetro para ajustar as previsões dos modelos a dados experimentais de deposição de parafina. Em nossa visão, esta prática tem contribuído para a aceitação geral da difusão molecular como sendo o mecanismo responsável pela deposição de parafina. A título de exemplo, tomemos o trabalho de Brown et al. (1993). Neste trabalho o modelo proposto subestima a deposição experimental por um fator que varia entre 3 e 5 quando uma correlação independente para o coeficiente de difusão é usada. Esta é uma indicação clara que outros mecanismos além da difusão molecular podem estar agindo. No entanto, os autores do trabalho optam por um modelo baseado na Eq. (4), ajustando o valor da constante para melhor prever os dados experimentais disponíveis.

3.2. Deposição de Parafina por Difusão Browniana

É possível que algumas regiões do óleo escoando no duto possuam temperatura abaixo do ponto de névoa. Neste caso, cristais de parafina precipitarão da solução e estarão suspensos no fluido em escoamento. Os cristais em suspensão colidirão com moléculas do fluido agitadas termicamente produzindo um movimento irregular dos cristais. No caso de existir um gradiente de concentração de cristais sólidos, haverá um transporte líquido destes cristais no sentido decrescente do perfil de concentração. Este processo pode ser caracterizado por um coeficiente de difusão Browniano das partículas (os cristais), sendo o fluxo de partículas dado por uma expressão de Fick para a difusão,

$$\frac{dm_B}{dt} = \rho_d D_B A \frac{dC^*}{dr} \quad (5)$$

onde m_B é a massa de parafina depositada, ρ_d é a massa específica da parafina sólida depositada, D_B é o coeficiente de difusão Browniana para os cristais de parafina no óleo, A é a área de deposição, C^* é a concentração volumétrica da parafina sólida fora da solução e r é a coordenada radial.

É interessante notar que o mecanismo de deposição de parafina por difusão Browniana tem sido descartado por diversos autores (por exemplo, Hunt, 1962; Burger et al., 1981; Weingarten e Euchner, 1986; Majeed et al., 1990; Brown et al., 1993; Ribeiro et al., 1997; Hsu et al., 1998; Singh et al., 1999 e Weispfening, 2001). No entanto acreditamos que não exista evidência experimental suficiente para suportar esta conclusão. Por exemplo, no trabalho de Majeed et al. (1990), os autores desprezam a difusão Browniana usando o argumento que a concentração de cristais seria maior na parede e, desta forma, o fluxo de difusão Browniana se daria no sentido do centro do duto, afastando os cristais da parede. Este argumento é falho pois deixa de considerar que se os cristais são aprisionados na camada de depósito sólido formado na parede, a concentração de cristais sólidos no líquido na parede é nula. Neste caso o perfil de concentração de cristais precipitados será semelhante àquele apresentado esquematicamente na Fig. (1) (Burger et al., 1981). Nesta figura, a abcissa representa a coordenada radial adimensional do duto, medida a partir da linha de centro ($r/R = 0$). A ordenada a concentração em volume da parafina sólida. O perfil de temperatura esperado para o fluido é representado por uma linha pontilhada, mostrando que o óleo está sendo resfriado na parede. A concentração de parafina sólida na linha de centro é C_B . A condição de contorno que impõe concentração nula de cristais na parede produz um pico no perfil de concentração na região próxima à parede. A partir deste perfil, pode-se concluir que existirá difusão Browniana de cristais nos dois sentidos, isto é, na direção da parede e na direção da linha de centro. Desta forma, difusão Browniana permanece como um possível mecanismo responsável pela deposição de parafina.

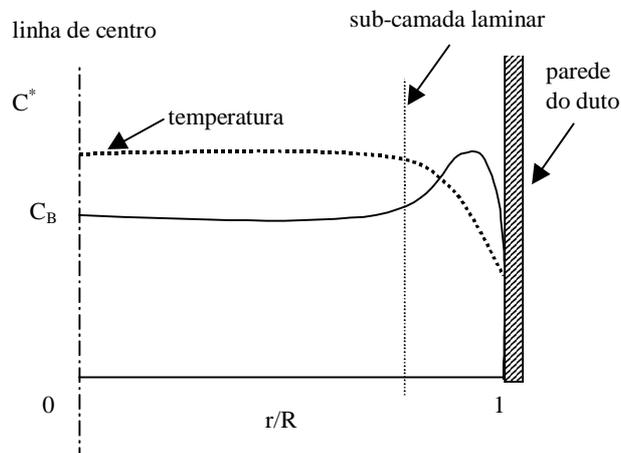


Figura 1. Perfil de concentração para cristais de parafina precipitados (Burger et al., 1981)

3.3. Deposição de Parafina por Efeitos Gravitacionais

Cristais de parafina são, em geral, mais densos que o óleo solvente, portanto deposição gravitacional é um possível mecanismo de deposição a ser considerado. Burger et al. (1981), conduziram estudos em centrífugas onde a distribuição de tamanho dos cristais de parafina e as velocidades terminais de sedimentação foram determinados. Para condições típicas de operação de oleodutos, as velocidades de deposição encontradas foram consideradas desprezíveis pelos autores. Estudos adicionais conduzidos pelos mesmos pesquisadores confirmaram estas previsões. Nestes

estudos, experimentos de deposição de parafina em escala laboratorial foram realizados para tubos verticais e horizontais sob as mesmas condições termo-hidráulicas e para o mesmo óleo. Os resultados mostraram que, dentro dos níveis de incerteza experimental do experimento, não havia diferença nas taxas de deposição para as duas configurações. Baseado nestas informações, deposição de parafina por efeitos gravitacionais não parece ser um mecanismo relevante.

3.4. Deposição de Parafina por Dispersão por Cisalhamento

Vários estudos foram realizados em circuitos de teste de deposição de parafina sob condições de fluxo de calor nulo (por exemplo, Burger et al., 1981 e Weingarten e Euchner, 1986). Nestes estudos, misturas de óleo e parafina foram bombeadas através de tubos, sendo a temperatura de entrada da solução inferior ao ponto de névoa. A parede dos tubos era isolada termicamente ou mantida na mesma temperatura de entrada da solução, de maneira a garantir que não houvesse fluxo de calor do fluido para a parede. Sob estas condições, era esperado que cristais de parafina estivessem presente em todo o fluido e disponíveis para deposição nas paredes. Como o fluxo de calor é nulo, não há possibilidade do mecanismo de deposição por difusão molecular agir. Também, como não há fluxo de calor radial e, conseqüentemente, não há fluxo radial difusivo de parafina líquida, não haverá possibilidade da existência de gradiente de concentração de partículas sólidas próximo à parede como mostrado na Fig. (1). Somos levados a concluir que, sob condições de fluxo de calor nulo, a deposição só será possível devido a um mecanismo induzido pelo escoamento, como a dispersão por cisalhamento.

Todos os resultados experimentais disponíveis na literatura, no entanto, mostram que não há deposição de parafina sob condições de fluxo de calor nulo. Assim, vemos que dispersão por cisalhamento não é um mecanismo relevante na deposição de cristais de parafina. Cisalhamento tem importância na remoção de material já depositado, como discutido na literatura (por exemplo, Creek et al., 1999).

3.5. Taxa de Incorporação de Partículas Sólidas

Todos os trabalhos disponíveis na literatura que estudam a deposição de parafina utilizaram a hipótese que os cristais de parafina, precipitados da solução na interface sólido-líquido como resultado do transporte por difusão molecular, são totalmente incorporados ao depósito sólido. No caso de cristais transportados por difusão Browniana ou dispersão por cisalhamento (se este for realmente um mecanismo relevante), um mecanismo para a incorporação dos cristais na camada de depósito foi proposto e amplamente aceito. Mais uma vez, é no trabalho de Burger et al. (1981) que este mecanismo é proposto. Os autores consideraram que a taxa de incorporação de partículas sólidas (cristais), dm_i/dt , seria proporcional à concentração de partículas sólidas na região da interface sólido-líquido, C_w^* , à taxa de cisalhamento na parede γ , e à área superficial disponível, A . Assim,

$$\frac{dm_i}{dt} = k^* C_w^* \gamma A \quad (6)$$

na equação acima, k^* é uma constante de deposição.

Para uma situação de equilíbrio, a taxa com a qual as partículas sólidas são trazidas até a interface por difusão Browniana e dispersão por cisalhamento, deve ser igual à taxa de incorporação das partículas ao depósito, dada pela Eq. (6). No caso de não haver este equilíbrio, o mecanismo que apresentar a menor taxa será o mecanismo controlador da taxa de deposição. Em outras palavras, caso a difusão Browniana e a dispersão por cisalhamento produzam um fluxo de partículas em direção à parede maior do que aquele que pode ser incorporado pela parede, o crescimento do depósito será controlado pela taxa de incorporação dada pela Eq. (6). Por outro lado, caso a taxa de incorporação na parede seja maior que o fluxo produzido pelos mecanismos de transporte

Browniano e por dispersão cisalhante, a taxa de crescimento do depósito será controlada pela taxa de transporte combinada de difusão Browniana e dispersão por cisalhamento. Burger et al. (1981) afirmaram que estudos experimentais realizados para as condições de operação do duto que era o objeto de seus estudos, demonstraram que a taxa de incorporação dos depósitos, Eq. (6), seria o mecanismo controlador da taxa de deposição. De acordo com esta hipótese, a taxa total de deposição na parede do duto, dm_T/dt , seria dada pela soma das contribuições do mecanismo de difusão molecular e a taxa de incorporação de depósitos sólidos na parede. Assim,

$$\frac{dm_T}{dt} = \rho_d D_m A \left(\frac{dC}{dT} \right) \left(\frac{dT}{dr} \right) + k^* C_w^* \gamma A \quad (7)$$

É interessante ressaltar que, por razões desconhecidas, a taxa de incorporação de depósitos sólidos dada pela Eq. (6) tem sido usada na literatura como um modelo para o mecanismo de dispersão por cisalhamento (Wiengarten e Euchner, 1986 e Kok e Saracoglu, 2000). Mesmo os autores de Burger et al. (1981), responsáveis pela proposição da Eq. (6), usam em seu trabalho o termo “dispersão por cisalhamento” como legenda para uma curva que representa as previsões da Eq. (6) (veja as Fig. (11), (12) e (13) daquele trabalho). Esta não é meramente uma questão de nomenclatura, uma vez que, como já foi mencionado e ainda será enfatizado no presente trabalho, as evidências experimentais disponíveis indicam que dispersão por cisalhamento não seja um mecanismo relevante de deposição de partículas.

Uma análise dos dados de campo apresentados por Burger et al. (1981) pode fornecer informações relevantes para a discussão em questão. Estes dados estão reproduzidos nas Fig. (2) e (3) do presente trabalho. Nestas Figuras, a taxa de deposição de sólidos para a configuração formada por óleo escoando em um duto de 3000 m é apresentada como função da distância axial medida ao longo do duto. A Figura (2) está relacionada com um caso teste onde a vazão através do duto produz taxas de cisalhamento relativamente altas, enquanto na Fig. (3) a vazão produz taxas de cisalhamento menores. Os círculos nas duas figuras representam as taxas de deposição medidas experimentalmente. Estes dados são comparados com as previsões obtidas a partir de um modelo que usa a Eq. (7) para simular os mecanismos de deposição. Também estão incluídos nas figuras as contribuições individuais da Eq. (6) (taxa de incorporação de partículas sólidas) e Eq. (2) (deposição por difusão molecular). Nas figuras a curva representando a equação está denominada como “deposição por cisalhamento e difusão Browniana”, uma vez que estes são os dois mecanismos responsáveis pelo transporte das partículas que serão incorporadas à interface sólida com uma taxa dada pela Eq. (6). Como mencionado anteriormente, em nossa visão, estas curvas foram erroneamente denominadas como “dispersão por cisalhamento” no trabalho de Burger et al. (1981).

Uma análise dos resultados apresentados na Fig. (2) mostra que, para o caso de taxa de cisalhamento elevada, os resultados experimentais coincidem com as previsões da Eq. (6). De fato, a contribuição da difusão molecular é desprezível, sendo aproximadamente duas ordens de grandeza menor. Na Figura (3) ambas contribuições são da mesma ordem de grandeza, indicando que para baixas taxas de cisalhamento os três mecanismos deveriam, em princípio, ser considerados. Os resultados das Fig. (2) e (3) indicam que a importância relativa da taxa de cisalhamento e resfriamento controlam o processo de deposição.

Combinando as informações contidas nas Fig. (2) e (3) com a observação mencionada anteriormente que para o caso de fluxo de calor nulo não há deposição de parafina, somos levados a concluir que dispersão por cisalhamento não é um mecanismo relevante para o processo de deposição de parafina, e que difusão Browniana é o único mecanismo responsável pelo transporte de partículas sólidas. Esta linha de pensamento está em contradição com a observação apresentada na conclusão do trabalho de Burger et al. (1981) onde é afirmado: “...a contribuição da difusão Browniana é pequena comparada com outros mecanismos”. Em nossa opinião, não há evidências experimentais suficientes naquele trabalho para suportar esta afirmação.

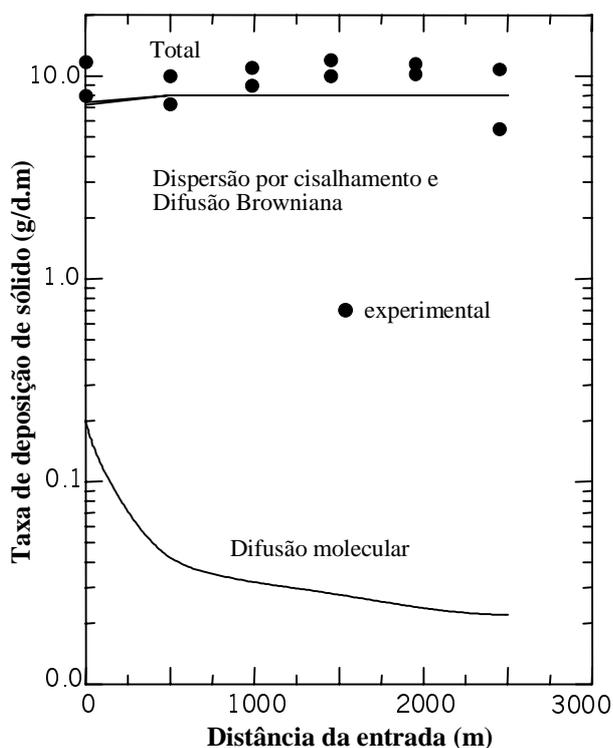


Figura 2. Taxa de deposição de parafina para altas taxas de cisalhamento

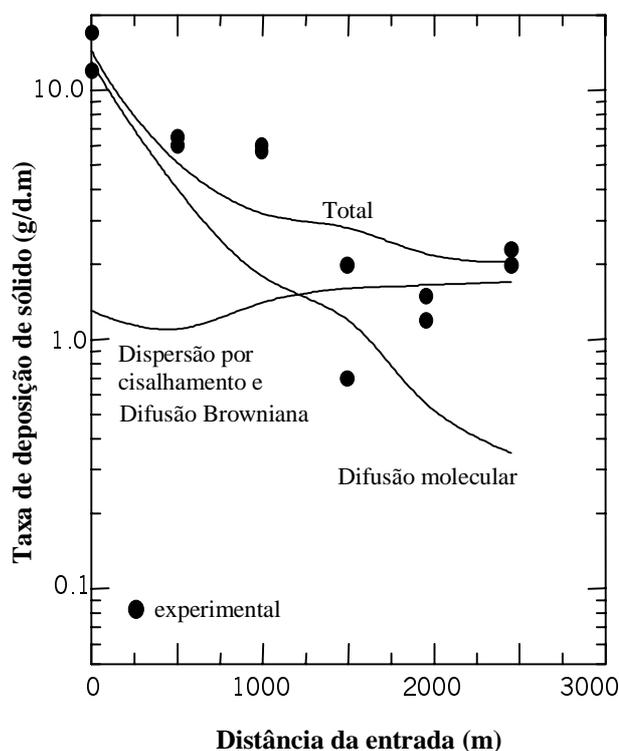


Figura 3. Taxa de deposição de parafina para baixas taxas de cisalhamento

4. CONCLUSÕES

Deposição de parafinas em dutos de transporte e produção de petróleo é um problema crítico enfrentado pela indústria. Perdas significativas de recursos têm sido causadas por problemas de deposição de parafina, devido aos altos custos das técnicas de prevenção da deposição, perda de linhas por entupimento ou aumento da potência de bombeamento. A capacidade de prever com acurácia a deposição de parafina seria uma ferramenta valiosa que auxiliaria a tomada de decisões no estágio de projeto dos dutos e também para agendar intervenções para manutenção dos dutos.

A modelagem da deposição de parafina é uma tarefa complexa que envolve várias disciplinas, como termodinâmica, equilíbrio de fases, transferência de calor/massa e mecânica dos fluidos. Um grande número de estudos tem sido realizado nesta área. No entanto, a revisão realizada no presente trabalho revelou que diversas questões básicas necessitam ser ainda estudadas. Por exemplo, os mecanismos responsáveis pela deposição de deposição são ainda motivo de controvérsia. A análise realizada sobre os dados experimentais disponíveis indica que, para certas condições de operação, difusão molecular pode não ser o mecanismo de deposição predominante, e que difusão Browniana não deve ser descartada como um mecanismo relevante. Acredita-se que observações detalhadas sob condições controladas sejam necessárias para esclarecer a importância relativa destes mecanismos.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio recebido do CENPES/Petrobras e do programa CTPETRO/FINEP.

6. REFERÊNCIAS

Bott, T.R., 1997, "Aspects of Crystallization Fouling", Experimental Thermal and Fluid Science, Vol. 14, pp. 356-360.

- Brown, T.S., Niesen, V.G. and Erickson, D.D., 1993, "Measurement and Prediction of the Kinetics of Paraffin Deposition", 68th Annual Conference of the Society of Petroleum Engineers, Houston, paper no. SPE 26548.
- Burger, E.D., Perkins, T.K. and Striegler, J.H., 1981, "Studies of Wax Deposition in the Trans Alaska Pipeline", *Journal of Petroleum Technology*, June, pp. 1075-1086.
- Butler R.M. and MacLeod, D.M., 1961, "Solid-Liquid Equilibria in Wax Crystallization", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, April, pp. 53-63.
- Creek, J.L., Lund, H.J., Brill, J.P. and Volk, M., 1999, "Wax Deposition in Single Phase Flow", *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 158-160, pp. 801-811.
- Erickson, D.D., Niesen, V.G. and Brown, T.S., 1993, "Thermodynamic Measurement and Prediction of Paraffin Precipitation in Crude Oil", 66th Annual Conference of the Society of Petroleum Engineers, Houston, paper no. SPE 26604.
- Hampton, R.E., Mammoli, A.A., Graham, A.L., Tetlow, N. and Altobelli, S.A., 1997, "Migration of Particles Undergoing Pressure-Driven Flow in a Circular Conduit", *Journal of Rheology*, Vol. 41, pp. 621-640.
- Hansen, J.H., Fredeslung, A, Pedersen, K.S. and Ronningsen, H.P., 1988, "A Thermodynamic Model for Predicting Wax Formation in Crude Oils", *AIChE Journal*, Vol. 34, No. 12, pp. 1937-1942.
- Haq, M.A., 1978, "Deposition of Paraffin Wax from its Solution with Hydrocarbons", USMS 10541.
- Hsu, J.J.C. and Brubaker, J.P., 1995, "Wax Deposition Measurement and Scale-Up Modeling for Waxy Live Crudes under Turbulent Flow Conditions", *International Meeting on Petroleum Engineering of the Society of Petroleum Engineers*, Beijing, paper no. SPE 29976.
- Hsu, J.J.C., Lian, S.J., Liu, M., Bi, H.X. and Guo, C.Z., 1998, "Validation of Wax Deposition Model by a Field Test", *International Conference of the Society of Petroleum Engineers*, Beijing, paper no. SPE 48867.
- Hunt Jr, E.B., 1962, "Laboratory Study of Paraffin Deposition", *Journal of Petroleum Technology*, November, paper no. SPE 279, pp. 11259-1269.
- Kok M.V., and Saracoglu, O., 2000, "Mathematical Modeling of Wax Deposition in Crude Oil Pipeline Systems", *SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference*, Brisbane, paper no. SPE 64514.
- Machado, A.L.C., 1999, "Estudo da Influência de Copolímeros de Etileno Vinil Acetato (EVA) nas Propriedades de Escoamento do Petróleo e Inibição da Deposição de Parafina", *Tese de Doutorado, UFRJ, Rio de Janeiro*.
- Majeed, A., Bringedal, B. and Overa, S., 1990, "Model Calculates Wax Deposition for N. Sea Oils", *Oil and Gas Journal*, June, pp. 63-69.
- Matzain, A., Apte, M.S., Zhang, H.Q., Volk, M., Brill, J.P. and Creek, J.L., 2000, "Investigation of Paraffin Deposition During Multiphase Flow in Pipelines and Wellbors – Part 1. Experiments", *Proceedings of ETCE/OMAE 2000 Joint Conference Energy for the New Millenium*, New Orleans, paper no. ETCE2000/PROD-10080.
- McCain Jr., W.D., 1990, "The Properties of Petroleum Fluids", *PennWell Books*, Tulsa, 2nd edition.
- McClafin, G.G. and Whitfill, D.L., 1984, "Control of Paraffin Deposition in Production Operations", *Journal of Petroleum Engineering*, November, pp. 1965-1970.
- Misra, S., Baruah S. and Singh K., 1995, "Paraffin Problems in Crude-Oil Production and transportation – A Review", USMS 28181.
- Pedersen, K.S., Skovborg, P. and Ronningsen, H.P., 1991, "Wax Precipitation from North Sea Crude Oils. 4: Thermodynamic Modeling", *Energy & Fuels*, Vol. 5, pp. 924-932.
- Ribeiro, F.S., Souza Mendes, P.R and Braga, S.L., 1997, "Obstruction of Pipelines Due to Paraffin Deposition During the Flow of Crude Oils", *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 40, No. 18, pp. 4319-4328.
- Segré, G. and Silberberg, A., 1962, "Behavior of Macroscopic Rigid Spheres in Poiseuille Flow. Part 1. Determination of Local Concentration by statistical Analysis of Particle Passages Through Crossed Light Beams", *Journal of Fluid Mechanics*, Vol. 14, pp. 115-136.
- Singh P., Fogler, H.S. and Nagarajan, N., 1999, "Prediction of the Wax Content of the Incipient

- Wax-Oil Gel in a Pipeline: An Application of the Controlled-Stress Rheometer”, Journal of Rheology, Vol. 43, No. 6, pp. 1437-1459.
- Singh, P., Venkatesan, R., Fogler, H.S. and Nagarajan, N., 2000, “Formation and Aging of Incipient Thin Film Wax-Oil Gels”, AIChE Journal, Vol. 46, No. 5, pp. 1059-1074.
- Solaimanay Nazar, A.R., Dabir, B., Vaziri, H. and Islam, M.R., 2001, “Experimental and Mathematical Modeling of Wax Deposition and Propagation in Pipes Transporting Crude Oil”, SPE Production and Operations Symposium, Oklahoma, paper no. SPE 67328.
- Souza Mendes, P.R. and Braga, S.L., 1996, “Obstruction of Pipelines During the Flow of Crude Oils”, Journal of Fluids Engineering, Vol. 118, pp. 722-728.
- Svendsen, J.A., 1993, “Mathematical Modeling of Wax Deposition in Oil Pipeline Systems”, AIChE Journal, Vol. 39, No. 8, pp. 1377-1388.
- Tetlow, N., Graham, A.L., Ingber, M.S., Rubia, S.R. and Mondy, L.A., 1998, “Particle Migration in a Couette Apparatus: Experiment and Modeling”, Journal of Rheology, Vol. 42, pp. 307-327.
- Weingarten, J.S. and Euchner, J.A., 1986, “Methods for Predicting Wax Precipitation and Deposition”, 61st Annual Conference of the Society of Petroleum Engineers, New Orleans, paper no. SPE 15654.
- Weispfennig, K., 2001, “Advancements in Paraffin Testing Methodology”, International Symposium on Oilfield Chemistry of the Society of Petroleum Engineers, Houston, paper no. SPE 64997.
- Wilke, C.R and Chang, P., 1955, “Correlation of Diffusion Coefficients in Dilute Solutions, AIChE Journal, Vol. 1, No 2, pp. 264-270.
- Won, K.W., 1989, “Thermodynamic Calculation of Cloud Point Temperatures and Wax Phase Compositions of Refined Hydrocarbons Mixtures”, Fluid Phase Equilibria, Vol. 53, pp. 377-396.
- Won, K.W., 1986, “Thermodynamics for Solid-Liquid-Vapor Equilibria: Wax Phase Formation from Heavy Hydrocarbon Mixtures”, Fluid Phase Equilibria, Vol. 30, pp. 265-279.

WAX DEPOSITION IN SUBSEA PETROLEUM LINES

L.F.A. Azevedo

Department of Mechanical Engineering, PUC-RIO, 22453-900, RJ, Brazil, lfaa@mec.puc-rio.br

A.M. Teixeira

Department of Mechanical Engineering, PUC-RIO, 22453-900, RJ, Brazil, andrea@mec.puc-rio.br

Abstract. *Deposition of high molecular weight paraffin on the inner wall of subsea production and transportation pipelines continues to be a critical operational problems faced by the petroleum industry. The accumulation of the deposited material on the inner wall of the lines may lead to increased pumping power, decreased flow rate or even to the total blockage of the line, with loss of production and capital investment. The present paper presents a critical review of the research effort devoted to the understanding and modeling of the basic deposition mechanisms that control the wax deposition processes. Molecular diffusion of paraffin has been identified as the dominant deposition mechanism. All the deposition models available in the literature make use of molecular diffusion as the sole mechanism for predicting spatial and temporal distributions of paraffin deposits. However, the study of the literature conducted in the present paper revealed that there is not enough experimental evidence to support this assumption. Other deposition mechanisms, such as Brownian diffusion of solid wax crystals may also play an important role.*

Keywords. *wax deposition, subsea pipelines.*