



Deposição, Remoção e Inibição de Asfaltenos

Fernanda Couto Silva

Monografia em Engenharia Química

Orientadores:

Maria José de O. C. Guimarães, D. Sc.

Peter Rudolf Seidl, PhD

Fevereiro de 2010

DEPOSIÇÃO, REMOÇÃO E INIBIÇÃO DE ASFALTENOS

Fernanda Couto Silva

Monografia em Engenharia Química submetida ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenharia Química.

Aprovado por:

Roberto Carlos da Conceição Ribeiro, D. Sc. (CETEM/MCT)

Viviane de Souza Lima, M. Sc. (EQ/UFRJ)

Fernanda Barbosa da Silva, M. Sc. (EQ/UFRJ)

Orientado por:

Maria José de O. C. Guimarães, D. Sc.

Peter Rudolf Seidl, PhD

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Fevereiro de 2010

Silva, F. C.

Deposição, remoção e inibição de asfaltenos / Fernanda Couto Silva. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2010.

XI, 66p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2010.

Orientadores: Maria José de O. C. Guimarães e Peter Rudolf Seidl.

1. Deposição de asfaltenos. 2. Remoção de asfaltenos. 3. Inibição de asfaltenos.

4. Monografia (Graduação UFRJ/EQ). 5. Maria José de O. C. Guimarães e Peter

Rudolf Seidl. I. Título

Dedico este trabalho à minha mãe, Maria de Lourdes,
e à minha tia Maria José

“Se você pode sonhar, pode fazer”.

Walt Disney

AGRADECIMENTOS

À Deus, por sempre iluminar o meu caminho com pessoas maravilhosas, e me possibilitar fazer esta faculdade sem nunca pensar em desistir.

Aos meus pais, Maria de Lourdes e Gumercindo, pelo amor, apoio e incentivo às minhas conquistas.

Aos meus irmãos, Rita de Cássia e Ricardo Augusto, pela amizade, carinho, bom humor, e compreensão nos meus momentos de tensão durante a faculdade.

À minha tia, Maria José, pelo amor, alegria, carinho, atenção e por fazer as minhas marmitas durante a faculdade. Você é fundamental na nossa família!

À minha prima, Lúcia, pelo carinho e compreensão que sempre teve comigo.

Aos orientadores deste trabalho, Maria José de O. C. Guimarães e Peter Rudolf Seidl, que sempre se mostraram muito pacientes e prestativos em todos os momentos.

Aos meus colegas de faculdade ao longo do caminho, pela ajuda, descontração e amizade.

À Fernanda Barbosa da Silva, por me ajudar a pesquisar nas bases de patentes.

Resumo da Monografia apresentada à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenharia Química.

DEPOSIÇÃO, REMOÇÃO E INIBIÇÃO DE ASFALTENOS

Fernanda Couto Silva

Fevereiro, 2010

Orientadores: Prof.^a Maria José de O. C. Guimarães, D. Sc.

Prof.^o Peter Rudolf Seidl, PhD

Os asfaltenos são a fração mais pesada e mais polar do petróleo. Estas moléculas podem se agregar através da associação do orbital aromático π - π , ligações de hidrogênio e interações ácido-base. Os problemas causados pela deposição de asfaltenos na produção e no processamento de petróleo causam grande prejuízo à indústria, pois reduzem a produtividade e aumentam os custos da produção. Por isso se faz necessário o conhecimento do mecanismo de floculação e deposição de asfaltenos no petróleo, bem como sua estrutura e seu comportamento em dispersões. Dessa forma, pode-se pesquisar técnicas corretivas e preventivas dos problemas associados à este fenômeno.

Esses problemas são sanados por remoção química (utilizando solventes químicos), ou por remoção mecânica (*PIG's*, raspadores, escovas abrasivas, jatos d'água, ...). A inibição de deposição de asfaltenos por aplicação de agentes químicos têm sido estudada exaustivamente, assim os inibidores têm se desenvolvido bastante ao longo dos anos. Para cada óleo existe um inibidor de asfalto que mais se enquadra às necessidades dele. Isto ocorre devido às diferenças nas composições dos óleos e dos asfaltenos precipitados.

Esta monografia aborda as principais propriedades dos asfaltenos, os principais fatores que causam a sua deposição e locais propícios onde isto pode ocorrer, a identificação do tipo de deposição, as remoções mecânica e química, e inibidores de asfaltenos. Foi feito também um estudo de prospecção tecnológica nas bases de patentes USPTO (United States Patent and Trademark Office), Espacenet e INPI (Instituto Nacional de Propriedade Industrial), relativo ao desenvolvimento de inibidores de deposição asfáltica.

Através dos resultados da prospecção notou-se que o país que contém maior número de patentes depositadas são os EUA. Quanto ao tipo de depositante, a maioria das patentes é depositada por empresas, sendo a *Rohm & Haas* a empresa com maior número de depósitos.

ÍNDICE

Capítulo I – Introdução e Objetivo	1
Capítulo II – O Petróleo	3
II.1. Constituintes	4
II.1.1. Hidrocarbonetos	6
II.1.2. Impurezas do Petróleo	6
II.1.2.1. Compostos Sulfurados	6
II.1.2.2. Compostos Nitrogenados	7
II.1.2.3. Compostos Oxigenados	7
II.1.2.4. Resinas e Asfaltenos	8
II.1.2.5. Compostos Metálicos	8
II.1.2.6. Impurezas Oleofóbicas	9
Capítulo III – Deposição de Asfaltenos	10
III.1. Características dos Asfaltenos	11
III.1.1. Definição	11
III.1.2. Composição	12
III.1.3. Estrutura Química	13
III.1.4. Propriedades Coloidais	14
III.2. Adsorção de Asfaltenos em Superfícies Minerai	17
III.3. Efeitos que Desestabilizam o Asfalteno	18
III.4. Regiões Propícias à Deposição	19
III.4.1. Dentro do Reservatório	20
III.4.1.1. Mudança de Composição dos Fluidos do	20
Reservatório	
III.4.1.2. Injeção de Fluidos	21
III.4.1.3. Efeitos Eletro-cinéticos	21
III.4.2. Poços e Tubulação	21
III.4.3. Equipamentos de Processamento	22
Capítulo IV – Remoção e Inibição de Asfaltenos	23
IV.1. Identificação	23

IV.2. Remoção de Asfaltenos	24
IV.2.1. Remoção Mecânica	25
IV.2.2. Remoção Química	27
IV.2.3. Avaliação Técnico-Econômica	29
IV.2.4. Manipulações de Pressão, Temperatura e Taxa de Escoamento	30
IV.2.5. Modificação de Superfícies de Rochas e Tubulações	30
IV.3. Inibidores	31
Capítulo V – Estudo de Prospecção Tecnológica	36
V.1 – Busca de Patentes na Base USPTO	36
V.2 – Busca de Patentes na Base Espacenet	39
V.3 – Busca de Patentes na Base INPI	41
V.4 – Resultado das 3 Bases Analisadas Simultaneamente	43
Capítulo VI – Considerações Finais	48
Capítulo VII – Referências Bibliográficas	50
Anexo I – Patentes sobre Dispersantes de Asfaltenos - Base USPTO	55
Anexo II – Patentes sobre Dispersantes de Asfaltenos - Base Espacenet	60
Anexo III – Patentes sobre Dispersantes de Asfaltenos - Base INPI	65

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura III.1 – Número de Publicações sobre Asfaltenos no Período de 1950-2001.	10
Figura III.2 – Separação de Asfaltenos a Partir do Resíduo de Petróleo	11
Figura III.3 – Modelo em Duas Dimensões de Moléculas de Asfaleno	13
Figura III.4 – Fenômeno de Agregação e Precipitação de Asfaltenos	16
Figura III.5 – Razão Resina/Asfaltenos em Poços Venezuelanos	17
Figura III.6 – Locais de Problemas Típicos de Asfaltenos em Campos Petrolíferos	20
Figura VI.1 – Instrumentos Utilizados na Remoção Mecânica	26
Figura VI.2 – Testes de Dispersantes de Asfaltenos com o dispersante A-1	32
Figura VI.3 – Teste de Dispersantes de Asfaltenos	33
Figura VI.4 – Seção Transversal da célula PVT com fonte Laser e detetor	33
Figura V.1 – Quantidade de Patentes sobre Dispersantes de Asfaltenos Depositadas entre 1976 e 2009 com Base no USPTO	37
Figura V.2 – Distribuição de Patentes por Países com Base no USPTO	38
Figura V.3 – Distribuição de Patentes por Tipo de Depositante com Base no USPTO	38
Figura V.4 - Quantidade de Patentes sobre Dispersantes de Asfaltenos Depositadas até 2009 com Base no Espacenet	40
Figura V.5 – Distribuição de Patentes por Países com Base no Espacenet	40
Figura V.6 – Distribuição de Patentes por Tipo de Depositante com Base no Espacenet	41
Figura V.7 - Quantidade de Patentes sobre Dispersantes de Asfaltenos Depositadas até 2009 com Base no INPI	42
Figura V.8 – Distribuição de Patentes por Países com Base no INPI	42
Figura V.9 – Distribuição de Patentes por Tipo de Depositante com Base no INPI	43

Figura V.10 - Quantidade de Patentes sobre Dispersantes de Asfaltenos Depositadas até 2009 Considerando Dados do USPTO / Espacenet / INPI	44
Figura V.11 – Distribuição de Patentes por Países Considerando Dados do USPTO / Espacenet / INPI	44
Figura V.12 – Distribuição de Patentes por Tipo de Depositante Considerando Dados do USPTO / Espacenet / INPI	45
Figura V.13 – Crescimento da População Mundial, Preço do Petróleo e Alguns Fatos que Ocorreram entre 1971 e 2006.	47

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela II. 1 – Composição Elementar Média do Petróleo Cru Típico	4
Tabela II.2 – Frações Típicas do Petróleo	5
Tabela II.3 – Composição Química de um Petróleo Típico	6
Tabela III.1 – Composições dos Elementos das Frações de Asfaltenos Precipitadas por Diferentes Solventes	12
Tabela IV.1 – Capacidade de Troca Térmica do Refervedor Antes e Depois da Limpeza	29
Tabela IV.2 – Eficiência de Limpeza dos Refervedores	29
Tabela IV.3 – Comparação do Custo Anual das Limpezas Mecânica vs Química	30
Tabela IV.4 – Concentração de Asfalteno Peptizado em Função da Quantidade de Estabilizante	35
Tabela V.1 – Empresas Depositantes de Patentes sobre Dispersão de Asfaltenos com Base no USPTO	39
Tabela V.2 – Empresas Depositantes de Patentes sobre Dispersão de Asfaltenos com Base no Espacenet	41
Tabela V.3 – Empresas Depositantes de Patentes sobre Dispersão de Asfaltenos com Base no INPI	43
Tabela V.4 – Empresas Depositantes de Patentes sobre Dispersão de Asfaltenos Considerando Dados do USPTO / Espacenet / INPI	45

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO E OBJETIVO

As companhias petrolíferas buscam formas de solucionar as diversas causas de declínio da produtividade e formação de depósitos sólidos desde o início da produção e exploração do petróleo. Tais depósitos podem ser hidrocarbonetos pesados, parafinas, asfaltenos e sulfetos, que se formam nos reservatórios, nos poços, nos tanques de estocagem, nas instalações de processamento, entre outros.

Asfaltenos são frações de petróleo de massa molar elevada, constituídos, principalmente, por anéis aromáticos policondensados, cadeias alifáticas laterais, além de heteroátomos, como nitrogênio, oxigênio e enxofre, e metais como vanádio e níquel, que podem estar presentes em pequenas quantidades. Estas moléculas podem se agregar através da associação do orbital aromático π - π , ligações de hidrogênio e interações ácido-base (JAMALUDDIN *et al*, 1996).

De modo geral, os asfaltenos não estão dissolvidos no petróleo e sim dispersos na forma coloidal estabilizada por resinas, também naturais do óleo, que são facilmente solúveis. Variações de pressão, temperatura e composição do óleo provocam a precipitação dos asfaltenos na superfície dos equipamentos de produção, nas tubulações do poço e em áreas próximas ao poço (WANG *et al*, 2000).

Os problemas causados pela deposição de asfaltenos na produção e no processamento de petróleo causam grande prejuízo à indústria, pois reduzem a produtividade e aumentam os custos da produção. Por isso se faz necessário o conhecimento do mecanismo de floculação e deposição de asfaltenos no petróleo, bem como sua estrutura e seu comportamento em dispersões. Dessa forma, podem-se pesquisar técnicas corretivas e preventivas dos problemas associados a este fenômeno.

Além da deposição, há vários danos associados aos asfaltenos e que podem ocorrer em várias etapas da produção, tais como floculação; formação e estabilização de emulsões; alterações na molhabilidade original da rocha

reservatório; entre outros. Esses problemas são sanados utilizando solventes químicos (remoção química), ou *PIG's (Pipeline Inspection Gauge)*, raspadores ou outra técnica de remoção mecânica.

A inibição de deposição de asfaltenos por aplicação de agentes químicos tem sido estudada exaustivamente, assim os inibidores têm se desenvolvido bastante ao longo dos anos. Para cada óleo existe um inibidor de asfaleno que mais se enquadra às necessidades dele. Isto ocorre devido às diferenças em composição dos óleos e dos asfaltenos precipitados (SQUICCIARINI *et al*, 2007).

Nos últimos anos, a pesquisa científica na área do petróleo intensificou os estudos para inibir a formação destes depósitos durante etapas de produção, transporte e refino de petróleo. Este é um método de prevenção que tem um bom custo-benefício, e em muitos casos há inclusive um aumento na produção (CENEGY, 2001).

Deste modo, o objetivo deste trabalho é compreender as propriedades dos asfaltenos, apresentar os problemas que ele ocasiona, assim como as variáveis que influenciam a ocorrência destes problemas, abordar as maneiras de saná-los e evitá-los, e, por fim, traçar uma prospecção tecnológica sobre tais maneiras através da análise de bancos de patentes.

Esta monografia é composta por VII capítulos. No presente capítulo I houve uma introdução abordando tópicos principais e seu objetivo. O capítulo II aborda o petróleo e suas características. O capítulo III apresenta as propriedades dos asfaltenos, os principais problemas que causam a sua deposição e locais propícios onde isto pode ocorrer. O capítulo IV aborda a identificação do tipo de deposição, as remoções mecânica e química, e inibidores de asfaltenos.

O capítulo V faz um estudo de prospecção tecnológica sobre inibidores de deposição nas bases de patentes USPTO (*United States Patent and Trademark Office*), Espacenet e Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI), mostrando a distribuição de patentes por ano, por empresa e por país. No capítulo VI são feitas as considerações finais, e no capítulo VII são fornecidas as referências bibliográficas utilizadas na elaboração desta monografia.

CAPÍTULO II

O PETRÓLEO

Há várias teorias sobre o surgimento do petróleo, porém a origem mais aceita é que ele se originou através da decomposição de vegetais e animais aquáticos, principalmente marinhos, que foram progressivamente cobertos por sedimentos e lama, há milhões de anos atrás. Com o passar do tempo, esses sedimentos produziram pressões e temperaturas elevadas sobre o material soterrado, originando um processo de transformação, que resultou numa mistura complexa de hidrocarbonetos (WASSERMAN e PLACHTA, 1994).

Essa mistura de hidrocarbonetos, com características comuns, pode ser avaliada conforme um padrão, mas em seu refino, tem todo um conjunto de classificações. Existem petróleos leves, pesados, e até ultrapesados; com alto teor de enxofre, e nitrogenados; petróleos doces, azedos e ácidos; petróleos cujos gasóleos envenenam os catalisadores; ou cujo coque tende a ter menos teor de enxofre; petróleos que predominam cadeias parafínicas, outros mais aromáticos, outros mais naftênicos; petróleos “bons” para gasolina, ou para diesel, ou para lubrificante, etc. (SZKLO, 2005).

Esses métodos de classificação surgiram justamente devido ao interesse comercial em determinado tipo de petróleo, como um meio de fornecer à refinaria, um guia de condições de processamento. A caracterização adequada dos constituintes de petróleo é uma informação indispensável para a determinação do comportamento termodinâmico e é, portanto, de grande importância para todas as operações de produção de petróleo, desde a estimativa das reservas existentes até os projetos para produção, transporte, refino e distribuição de seus produtos.

Há indícios de uso do petróleo desde o início das civilizações. Os primeiros viajantes ao chegar na América relatam seu uso como remédio, adesivo e para iluminação pelos indígenas, mas certamente esses usos eram limitados frente às possibilidades conhecidas hoje. Atualmente o petróleo é o produto energético mais valorizado do mundo, pois além de ser utilizado como combustível em indústrias e meios de transporte, também provém diversos

derivados petroquímicos de extrema importância para a sociedade (SZKLO, 2005; THOMAS, 2001).

II.1. CONSTITUINTES

Do latim *petra* (pedra) e *oleum* (óleo), o petróleo no estado líquido é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e cor variando entre o negro e o castanho-claro, constituído basicamente por uma mistura de compostos químicos orgânicos (hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos). Quando a mistura contém uma porcentagem de moléculas pequenas seu estado físico é gasoso e quando a mistura contém moléculas maiores seu estado físico é líquido, nas condições normais de temperatura e pressão (THOMAS, 2001).

Todos os petróleos contêm substancialmente os mesmos hidrocarbonetos, contudo em diferentes quantidades. A quantidade relativa de cada grupo de hidrocarboneto varia muito de petróleo a petróleo, afetando as suas propriedades físico-químicas. Entretanto, todos os petróleos produzem análises elementares semelhantes às dadas na Tabela II.1 (SZKLO, 2005; THOMAS, 2001).

Tabela II.1 - Composição elementar média do óleo cru típico.

Elementos	% em peso
Hidrogênio	11 - 14
Carbono	83 - 87
Enxofre	0,06 - 8
Nitrogênio	0,11 - 1,7
Oxigênio	0,1 - 2
Metais	até 0,3

Fonte: THOMAS, 2001.

Separar as centenas de compostos químicos do petróleo em componentes puros ou misturas de composição conhecida é inviável, por isso é normalmente feita a separação em frações de acordo com a faixa de ebulição dos compostos. A Tabela II.2 mostra as frações típicas que são obtidas do petróleo.

Tabela II.2 – Frações típicas do petróleo.

Fração	Temperatura de Ebulição (°C)	Composição Aproximada	Usos
Gás Residual	-	C ₁ - C ₂	gás combustível.
Gás liquefeito de petróleo - GLP	Até 40	C ₃ - C ₄	gás combustível engarrafado, uso doméstico e industrial.
Gasolina	40 - 175	C ₅ - C ₁₀	combustível de automóveis, solvente.
Querosene	175 - 235	C ₁₁ - C ₁₂	iluminação, combustível de aviões a jato.
Gasóleo leve	235 - 305	C ₁₃ - C ₁₇	diesel, fornos.
Gasóleo pesado	305 - 400	C ₁₈ - C ₂₅	combustível, matéria-prima p/ lubrificantes.
Lubrificantes	400 - 510	C ₂₆ - C ₃₈	óleos lubrificantes.
Resíduo	Acima de 510	C ₃₈₊	asfalto, piche, impermeabilizantes.

Fonte: THOMAS, 2001.

Evidencia-se que os principais constituintes do petróleo são os hidrocarbonetos devido à alta porcentagem de carbono e hidrogênio existente. Os outros constituintes aparecem sob a forma de compostos orgânicos que contêm outros elementos, sendo os mais comuns o nitrogênio, o enxofre e o oxigênio. Metais também podem ocorrer como sais de ácidos orgânicos (THOMAS, 2001).

Os principais grupos componentes dos óleos são hidrocarbonetos saturados (parafinas, isoparafinas, naftênicos), aromáticos, as resinas e os asfaltenos. No petróleo cru quase não há hidrocarbonetos insaturados. Estes, como por exemplo os alcenos (C_nH_{2n}), que possuem ligações duplas entre os átomos de carbono, são extremamente reativos: embora sejam metabolizados em grande quantidade na natureza, dificilmente se preservam. A Tabela II.3 apresenta a composição química de um petróleo típico (SZKLO, 2005).

Tabela II.3 – Composição química de um petróleo típico.

Grupos de componentes	% em peso
Parafinas normais	14
Parafinas ramificadas	16
Parafinas cíclicas (naftênicas)	30
Aromáticos	30
Resinas e asfaltenos	10

Fonte: THOMAS, 2001.

II.1.1. HIDROCARBONETOS

Hidrocarbonetos são compostos orgânicos formados por carbono e hidrogênio. De acordo com sua estrutura, são classificados em saturados, insaturados e aromáticos. Os hidrocarbonetos saturados, também denominados de alcanos ou parafinas (do latim *parafine*, “pequena atividade”, por serem comparativamente inertes), são aqueles cujos átomos de carbono são unidos somente por ligações simples e ao maior número possível de átomos de hidrogênio, constituindo cadeias lineares, ramificadas ou cíclicas, interligadas ou não. Os hidrocarbonetos insaturados, também denominados de olefinas, apresentam pelo menos uma dupla ou tripla ligação carbono-carbono, enquanto que os hidrocarbonetos aromáticos, também chamados de arenos, apresentam pelo menos um anel de benzeno na sua estrutura (THOMAS, 2001).

II.1.2. IMPUREZAS DO PETRÓLEO

Há alguns constituintes do petróleo, que são considerados como impurezas. Eles possuem elementos como enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais. Essas impurezas podem aparecer em toda a faixa de ebulição do petróleo, mas tendem a se concentrar nas frações mais pesadas.

II.1.2.1. Compostos Sulfurados

O enxofre é o terceiro elemento mais abundante encontrado no petróleo, e sua concentração média é de 0,65% em peso, com uma faixa apresentando

valores entre 0,02 e 4,00%. Ocorre nas formas de sulfetos, polissulfetos, benzotiofenos e derivados, moléculas policíclicas com nitrogênio e oxigênio, gás sulfídrico, dissulfeto de carbono, sulfeto de carbonila e enxofre elementar.

Tais compostos estão presentes em todos os tipos de petróleo e, em geral, quanto maior a densidade do petróleo, maior será seu teor de enxofre. Os compostos sulfurados, além de indesejáveis, pois concorrem para aumentar a polaridade dos óleos (aumentando a estabilidade das emulsões), são os responsáveis pela corrosividade dos produtos do petróleo, contaminam os catalisadores utilizados nos processos de transformação e determinam a cor e o cheiro dos produtos finais. São tóxicos e produzem SO_2 e SO_3 por combustão, gases altamente poluentes da atmosfera, os quais formam H_2SO_3 e H_2SO_4 (ácido sulfúrico) em meio aquoso (SZKLO, 2005; THOMAS, 2001).

II.1.2.2. Compostos Nitrogenados

Os petróleos contêm em média 0,17% em peso de nitrogênio, com maior concentração nas frações pesadas. Os compostos nitrogenados apresentam-se quase que em sua totalidade na forma orgânica, aparecem nas formas de piridinas, quinolinas, pirróis, indóis, porfirinas, e compostos policíclicos com enxofre, oxigênio e metais. Além disso, são termicamente estáveis. Aumentam a capacidade do óleo em reter água na emulsão e tornam instáveis os produtos de refino, formando gomas e alterando a sua coloração, além de envenenarem os catalisadores (SZKLO, 2005; THOMAS, 2001).

II.1.2.3. Compostos Oxigenados

Aparecem no petróleo na forma complexa, como ácidos carboxílicos, fenóis, cresóis, ésteres, amidas, cetonas e benzofuranos. De um modo geral, eles tendem a se concentrar nas frações mais pesadas e são responsáveis pela acidez e coloração (ácidos naftênicos), odor (fenóis), formação de gomas e corrosividade das frações do petróleo. Estes compostos estão diretamente ligados ao teor de acidez do óleo.

Os óleos ácidos, caracterizados pelo seu teor de ácidos naftênicos e orgânicos leves, ganham cada vez mais força no mercado internacional. Os ácidos naftênicos são particularmente importantes devido aos seus efeitos corrosivos nas refinarias, o que implica investimentos em metalurgia como

desenvolvimento e introdução de ligas avançadas resistentes à corrosão (SZKLO, 2005; THOMAS, 2001).

II.1.2.4. Resinas e asfaltenos

Resinas e asfaltenos são moléculas grandes, com alta relação carbono/hidrogênio e presença de enxofre, oxigênio e nitrogênio (de 6,9 a 7,3%). As estruturas básicas das resinas e asfaltenos são semelhantes, mas existem diferenças importantes.

Enquanto as resinas são facilmente solúveis, os asfaltenos não estão dissolvidos no petróleo e sim dispersos em colóides. Eles são as estruturas moleculares mais complexas do petróleo, com altas massas moleculares, de caráter polar e altamente aromáticas. Geralmente as moléculas de asfaltenos são formadas por diversas camadas aromáticas empilhadas de alta massa molecular, associadas a cadeias de metaloporfirinas (compostos metálicos de nitrogênio, vanádio e oxigênio) e tiofenos incrustados entre elas.

Asfaltenos puros são sólidos escuros e não-voláteis; e as resinas puras, além de serem líquidos pesados ou sólidos pastosos, são tão voláteis como um hidrocarboneto do mesmo tamanho. As resinas de alta massa molecular são avermelhadas, enquanto que as mais leves são menos coloridas (SZKLO, 2005; THOMAS, 2001).

II.1.2.5. Compostos metálicos

Apresentam-se de duas formas: como sais orgânicos dissolvidos na água emulsionada no petróleo, facilmente removidos através do processo de dessalgação, e na forma de compostos organometálicos complexos, que tendem a se concentrar nas frações mais pesadas.

Os metais que podem ocorrer no petróleo são: ferro, zinco, cobre, chumbo, molibdênio, cobalto, arsênico, manganês, cromo, sódio, níquel e vanádio, sendo os dois últimos de maior incidência. O teor de metais varia de 1 a 1.200 ppm.

Os compostos metálicos são também responsáveis pela contaminação dos catalisadores. A presença de sódio em combustíveis para fornos reduz o ponto de fusão dos tijolos refratários; e o vanádio nos gases de combustão pode atacar os tubos de exaustão (SZKLO, 2005; THOMAS, 2001).

II.1.2.6. Impurezas oleofóbicas

Entre estas impurezas, incluem-se: águas, sais (brometos, iodetos, sulfetos, cloretos, etc.), argilas, areias e sedimentos (por exemplo, provenientes de corrosão de equipamentos). Na verdade, a principal fonte dessas impurezas são as gotículas de fluidos aquosos, salinos, conhecidos como “água de formação”, que acompanham o óleo cru nas suas jazidas (SZKLO, 2005).

CAPÍTULO III

DEPOSIÇÃO DE ASFALTENOS

Danos na rocha formadora ocorrem, principalmente, por três tipos de mecanismos: entupimento com particulados, deposição orgânica e incompatibilidades químicas. Cada um desses mecanismos podem ser muito penosos ao desempenho da produção (EFTHIM *et al*, 1990).

Deposições orgânicas consistem em hidrocarbonetos pesados, parafina e asfaltenos, que podem precipitar na rocha formadora, tubulações, instalações e equipamentos como trocadores de calor e colunas de destilação, neste último podendo inclusive entupir os borbulhadores (RODRIGUES *et al*, 2007).

A deposição de asfaltenos é um problema bastante conhecido e relacionado à estrutura complexa destes compostos. Considerando-se que os asfaltenos são causadores de grandes perdas na indústria do petróleo devido à sua facilidade de precipitação, é imprescindível conhecer sua estrutura, pois ele ditará seu comportamento durante os processos catalíticos e térmicos. As pesquisas sobre asfaltenos cresceram rapidamente nos últimos anos devido ao aumento da produção de óleos pesados, como mostra a Figura III.1 (ANCHEYTA *et al*, 2002).

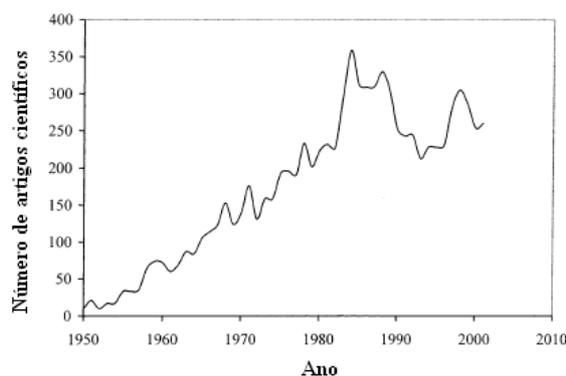


Figura III.1 – Número de publicações sobre asfaltenos no período de 1950-2001 (ANCHEYTA *et al*, 2002).

III.1. CARACTERÍSTICAS DOS ASFALTENOS

III.1.1. Definição

A definição clássica dos asfaltenos é baseada nas suas propriedades de solubilidade em vários solventes e é mostrada esquematicamente na Figura III.2.

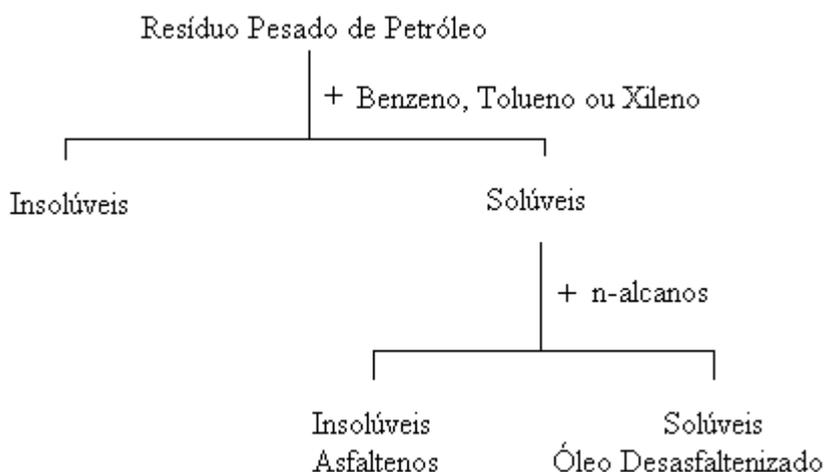


Figura III.2 – Separação de asfaltenos a partir do resíduo de petróleo (KOKAL e SAYEGH, 1995).

Asfaltenos são moléculas complexas definidas como solúveis em benzeno, tolueno e xileno e insolúveis em n-alcenos de baixa massa molecular e podem ser derivadas do petróleo ou carvão mineral. Estudos mostram que a quantidade de asfaltenos no petróleo varia com a rocha formadora do qual provêm, a profundidade do poço, a densidade API¹ do petróleo, e o enxofre contido nos asfaltenos (CREEK *et al*, 2009).

¹ Densidade API - O Instituto Americano de Petróleo (API) definiu uma escala padrão para descrever e classificar petróleos líquidos como petróleo cru com base em sua gravidade específica (GE) medida a 15,6°C (60°F). "Gravidade Específica" é a densidade de um líquido em relação à água.

A fórmula é: Grau API = (141,5/GE) – 131,5

O grau API é expresso em graus (°). A gravidade é inversamente proporcional à densidade do petróleo cru – petróleos mais leves têm graus API mais altos.

O API classifica o petróleo cru como leve, médio ou pesado:
- O petróleo cru leve é definido como tendo um grau mais alto do que 31,1° API
- O petróleo médio tem o grau entre 22,3° e 31,1°
- O petróleo pesado tem o grau abaixo de 22,3° (SEED, 2010).

Estes podem ser classificados pelo solvente utilizado para precipitá-los do petróleo bruto, e as pesquisas têm observado que cada solvente precipita uma quantidade diferente de asfaltenos. Quanto menor o número de carbonos, maior é a porcentagem mássica precipitada.

III.1.2. Composição

Asfaltenos são sólidos com coloração variando de marrom escuro para preto. Eles se decompõem com calor deixando um resíduo carbonáceo. Elementos típicos da composição das frações de asfalteno precipitadas por n-pentano e n-heptano de diferentes partes do mundo estão listadas na Tabela III.1. As quantidades de carbono e hidrogênio variam numa faixa muito pequena: 82 +/- 3% para carbono; 8,1 +/- 0,7% para hidrogênio. Isto indica que a razão H/C é razoavelmente constante: 1,15 +/- 0,05%.

Tabela III.1: Composição dos elementos das frações de asfaltenos precipitadas por diferentes solventes

Origem	Agente Precipitante	Composição (% em peso)					Razões Atômicas			
		C	H	N	O	S	H/C	N/C	O/C	S/C
Canadá	n-pentano	79,5	8,0	1,2	3,8	7,5	1,21	0,013	0,036	0,035
	n-heptano	78,4	7,6	1,4	4,6	8,0	1,16	0,015	0,044	0,038
Irã	n-pentano	83,4	7,5	1,4	2,3	5,0	1,07	0,014	0,021	0,022
	n-heptano	84,2	7,0	1,6	1,4	5,8	1,00	0,016	0,012	0,026
Iraque	n-pentano	81,7	7,9	0,8	1,1	8,5	1,16	0,008	0,010	0,039
	n-heptano	80,7	7,1	0,9	1,5	9,8	1,06	0,010	0,014	0,046
Kuwait	n-pentano	82,4	7,9	0,9	1,4	7,4	1,14	0,009	0,014	0,034
	n-heptano	82,0	7,3	1,0	1,9	7,8	1,07	0,010	0,017	0,036

Fonte: KOKAL e SAYEGH, 1995.

Speight (1980) tabulou a composição dos elementos de 57 asfaltenos diferentes de 8 países e encontrou que a proporção de heteroátomos (O, S, N, etc.) varia significativamente: 0,3 a 4,9% para oxigênio; 0,3 a 10,3% para enxofre; 0,6 a 3,3% para nitrogênio. Estes valores correspondem a razão O/C de 0,003 a 0,045; razão S/C de 0,001 a 0,049; razão N/C de 0,007 a 0,023 (KOKAL e SAYEGH, 1995; SCHANTZ e STEPHENSON, 1991).

A variação da quantidade de asfaltenos não é somente função do local, mas também do tempo do depósito de petróleo. Uma explicação plausível seria

a presença de mais componentes asfálticos nos depósitos mais novos do que nos depósitos velhos devido ao processo progressivo de precipitação. Conforme os depósitos envelhecem, os componentes pesados e leves do óleo aumentam em massa molecular até o ponto onde os componentes asfálticos de alto massa molecular precipitam. (FROST *et al*, 2008).

Pode-se observar pela Tabela III.1 que existe uma diferença significativa entre os asfaltenos precipitados com n-heptano em relação aos precipitados com n-pentano: a relação H/C dos primeiros é mais baixa, sugerindo um grau mais alto de aromaticidade. As relações N/C, O/C, e S/C são, usualmente, mais altas em asfaltenos precipitados com n-heptano, o que se deve a alta proporção de heteroátomos nesta fração (DELGADO, 2006).

III.1.3. Estrutura química

Considera-se que a estrutura dos asfaltenos consiste em núcleos aromáticos condensados com cadeias alquílicas laterais e heteroátomos incorporados em muitas das estruturas cíclicas. A estrutura dos asfaltenos pode ser visualizada como o formato de uma mão, onde a palma é representada por um único sistema de anéis aromáticos fundidos (com ocasionais anéis alicíclicos) e os dedos são representados pelos alcanos substituintes (MULLINS, 2008). Não existe uma estrutura molecular única definida pois os asfaltenos variam de poço a poço, como pode-se observar pela Figura III.3 (LIMANOWKA e VOYTECHEK, 1999).

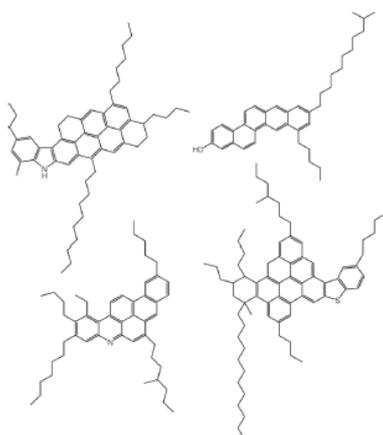


Figura III.3: Modelo em duas dimensões de moléculas de asfaleno (MULLINS, 2008).

Existem inúmeras pesquisas sobre a estrutura química dos asfaltenos, há anos passados sua estrutura básica foi tema de muita discussão entre os pesquisadores. Por exemplo, não sabiam se os asfaltenos eram monoméricos ou poliméricos. Agora sabe-se que os asfaltenos são monoméricos (MULLINS, 2008). A determinação da massa molecular também foi um processo bastante complicado devido a aglomeração dos asfaltenos (FROST *et al*, 2008).

Tratando-se de asfaltenos, não só neste aspecto como em vários outros ainda existem várias controvérsias entre os pesquisadores. Porém, estas controvérsias têm diminuído com os avanços nas pesquisas, metodologias e equipamentos.

Pesquisas recentes indicam que a massa molecular média do asfaleno está entre 500 e 1000 gramas por mol, e que o diâmetro é aproximadamente 10 Å (MULLINS, 2008).

III.1.4. Propriedades coloidais

A natureza e o comportamento dos asfaltenos no óleo é complexa. Alguns pesquisadores consideram que os asfaltenos se encontram dissolvidos (SHEDID e ABBAS, 2005), outros consideram que são colóides dispersos na fase do óleo e são estabilizados por resinas (ALKAFEET *et al*, 2003), e outros acreditam que os asfaltenos estão parcialmente dissolvidos e sua maior parte consiste em partículas finamente dispersas como suspensão coloidal (ESCOBEDO e MANSOORI, 1995).

Os pesquisadores que defendem o modelo de solução real assumem que os asfaltenos se dissolvem no óleo cru completamente, formando uma solução uniforme. O aspecto essencial deste modelo é que o processo de precipitação e dissolução é reversível (WANG e CIVAN, 2005). Entretanto há muitas controvérsias sobre a reversibilidade da precipitação dos asfaltenos (RAMOS *et al*, 1997).

A maioria dos pesquisadores considera que os asfaltenos se comportam como um sistema coloidal. Observações indicam que os asfaltenos contêm uma carga intrínseca que pode ser positiva ou negativa dependendo da composição do petróleo. Se colocado num campo elétrico eles migram para o eletrodo com carga oposta (KOKAL e SAYEGH, 1995). Óleo escoando através

de partículas de sílica é capaz de gerar um potencial em torno de 39 milivolts (WANG e CIVAN, 2005).

Em condições normais do reservatório, as fases dos asfaltenos, das resinas e do óleo estão em equilíbrio termodinâmico. Este equilíbrio pode ser perturbado por vários fatores: reduções de pressão, mudança na temperatura, mudança na composição química do óleo, adição de gases e líquidos miscíveis ao óleo, e durante a estimulação ácida (OSKUI *et al*, 2006).

As resinas são as responsáveis por dispersar as partículas de asfalto, cercando-os por seus grupos polares, enquanto a parte não polar (cadeias alifáticas) interage com a fase de óleo (BOUTS *et al*, 1995). As resinas têm a forte tendência de se associar com os asfaltenos, sendo atraídas pela carga deles e atuando como agente peptizante. Sendo atraídas pelos asfaltenos, as resinas agem como uma camada protetora (KOKAL e SAYEGH, 1995; HIRSCHBERG *et al*, 1984).

As resinas podem ser definidas como a fração de óleo não solúvel em acetato de etila e solúvel em n-heptano, tolueno, e benzeno (HIRSCHBERG *et al*, 1984).

A adição de uma quantidade adequada de floculante como n-pentano, desestabiliza a associação resina-asfaltenos e pode resultar em floculação dos asfaltenos, como mostra a Figura III.4. O início da precipitação tem ligação com a tensão superficial do solvente e com seu poder de floculação (KOKAL e SAYEGH, 1995).

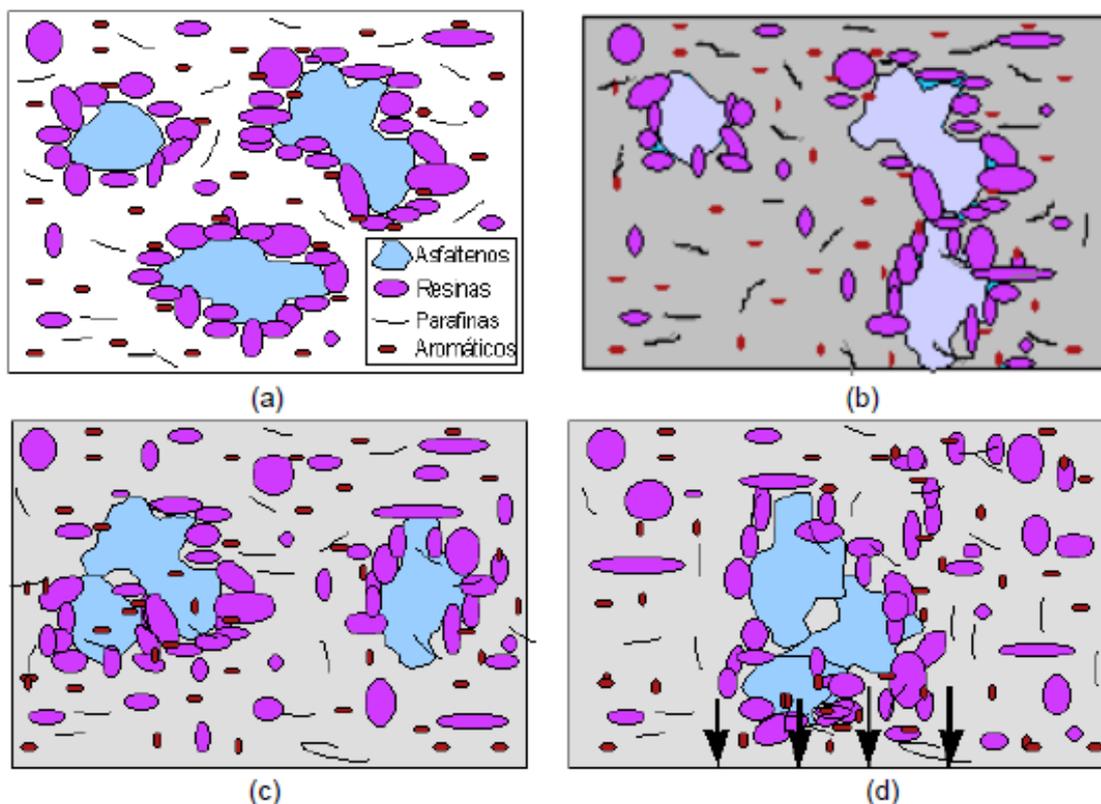


Figura III.4 – Fenômeno de agregação e precipitação de asfaltenos. (a) Asfaltenos em estado coloidal, peptizados por resinas. (b) Depois de adicionar um solvente ionizador (representado pela cor cinza), as resinas abandonam os asfaltenos. (c) Se em seu trajeto os asfaltenos fazem contato com áreas livres de resinas, eles se unem formando agregados. (d) Quando o tamanho dos agregados aumenta se tornam menos difusivos e pesados, e tendem a se depositar no fundo (DELGADO, 2006).

Vários estudos mostram que os asfaltenos podem precipitar em escoamento através de capilares e poros do poço. Isto confirma que micelas contendo asfalteno-resina são eletricamente carregadas e assim podem ser precipitadas pela aplicação de um potencial elétrico gerado devido ao escoamento do petróleo através da areia. Similarmente, a aplicação de um potencial oposto pode prevenir a precipitação de asfaltenos do petróleo bruto escoando através do poro (WILSON *et al*, 2009).

Embora uma alta relação resinas/asfaltenos indique ter menos problemas com deposição de asfaltenos, isto é parcialmente verdade. A precipitação de asfaltenos durante a produção não se refere aos óleos pesados, que possuem baixa relação resinas/asfaltenos, e sim para óleos leves

e médios, às vezes contendo menos de 1% de asfaltenos. A Figura III.5 ilustra o fato de alguns óleos instáveis terem relação resina/asfaleno acima de 15. Outros fatores como funcionalidades químicas e tamanho molecular podem influenciar também (IZQUIERDO e RIVAS, 1997).

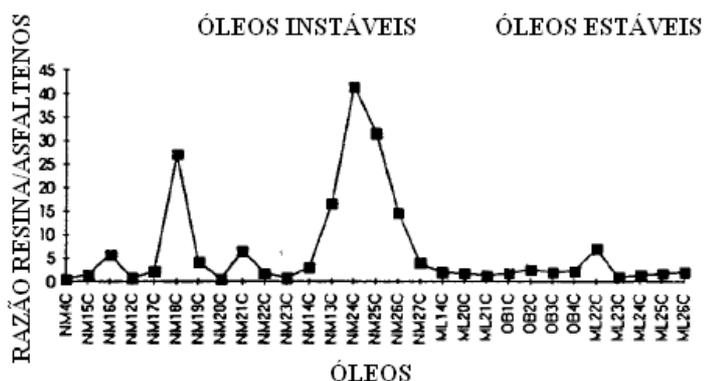


Figura III.5 – Razão resina/asfaltenos em poços venezuelanos (IZQUIERDO e RIVAS, 1997).

III.2. ADSORÇÃO DE ASFALTENOS EM SUPERFÍCIES MINERAIS

A adsorção de asfaltenos em superfícies da rocha é atribuída à polaridade de suas moléculas (SHEDID e ABBAS, 2005). Quando a floculação de asfaleno ocorre dentro de um reservatório matriz, pode ocorrer em seguida deposição ou adsorção na superfície da rocha formadora. Quando a deposição ocorre, esta pode reduzir severamente a permeabilidade, causar danos a rocha formadora e alterar a molhabilidade.

Segundo Shedid e Abbas (2005), os fatores que controlam a adsorção de asfaltenos e frações pesadas de petróleo em superfícies minerais são:

1. Natureza química e estrutural da superfície mineralógica
2. O asfaleno e a resina contidos no petróleo bruto
3. Propriedades físico-químicas dos asfaltenos e das resinas
4. pH e composição da salmoura
5. Tamanho/formato e distribuição dos poros
6. Condições de pressão e temperatura

A adsorção de asfaltenos e/ou resinas nas superfícies minerais tem sido estudados principalmente com respeito a alterações de molhabilidade e seus impactos na recuperação do petróleo. Vários estudos tem mostrado que a molhabilidade da rocha pode ser alterada de molhável a água para molhável a óleo devido à adsorção de asfaltenos pela rocha (AL-MAAMARI e BUCKLEY, 2003).

III.3. EFEITOS QUE DESESTABILIZAM O ASFALTENO

Há várias forças desestabilizadoras que influenciam a deposição de asfalteno. Frost *et al* (2008) sintetiza essas forças de desestabilização em:

- Dióxido de carbono: CO₂ é um dos maiores responsáveis pela deposição de asfaltenos nos poços. A desestabilização acontece através da diminuição do pH e pela interrupção do equilíbrio da solução através da mudança de composição do óleo e da turbulência criada. Durante a última década o uso de influxo de CO₂ tem aumentado sua aceitação como um método de melhorar a recuperação de petróleo. CO₂ é injetado dentro da rocha formadora a pressões acima da pressão crítica (ex., pressões que reduzem o seu volume de gás para um volume onde ele exista em estado líquido). CO₂ é apolar (não possui momento dipolo) e não pode solvatar espécies dipolares ou componentes não polares como óleo cru, só pode agir como diluente. Desse modo, CO₂ na pressão crítica se comporta como pentano quando misturado com óleo cru; age como uma matriz não interativa com espécies carregadas e um solvente para hidrocarbonetos leves (BECKER, 2000).
- Mudanças no pH: ocasionadas pelo CO₂, ácidos minerais ou ácidos orgânicos produzidos por bactérias podem acarretar em deposição de asfaltenos. Uma mudança nas condições de operação do poço podem alterar o equilíbrio e liberar mais CO₂, ácidos, surfactantes, ou outros produtos.

- Estimulação: contato com aditivos de estímulo incompatíveis tais como álcool isopropílico, álcool metílico, acetona, e até algum glicol, álcool, ou surfactante que não tenha componentes aromáticos podem causar a precipitação de asfaltenos. Perturbações muito severas podem ocorrer após a acidificação com ácidos minerais fortes causadas por mudanças bruscas no equilíbrio químico local, pH, e liberação de CO₂. Além disso, o estímulo ácido pode aumentar a concentração de íons, tais como ferro, que pode causar formação de lodo asfáltico.
- Cisalhamento: fortemente associado a queda de pressão nas operações do poço e equipamentos de mistura. Asfaltenos podem aderir às bombas mecânicas, revestindo as paredes do mesmo.
- Despressurização: o efeito da redução de pressão no poço pode mudar a tendência de precipitação de asfaltenos. Em geral, se ocorrem problemas relacionados aos asfaltenos nas condições de operação, uma mudança de pressão na cabeça do poço pode mudar a taxa de deposição. O declínio natural na pressão do poço ao longo da vida de um reservatório ditará o aumento de problemas relacionados aos asfaltenos.
- Queda de temperatura: em geral, a deposição de asfaltenos é relativamente independente da temperatura. Entretanto, a temperatura pode afetar a solubilidade das resinas ou pode causar a deposição da parafina que detém alguns asfaltenos quando solidifica.
- Superfícies metálicas: carregadas, superfícies metálicas sem revestimento atuam como pontos de nucleação para deposição de asfaltenos. Este problema pode ser agravado pela combinação de cisalhamento e despressurização.

III.4. REGIÕES PROPÍCIAS À DEPOSIÇÃO

Deposição de asfaleno pode ocorrer durante a produção e processamento dos óleos e podem causar sérios problemas. Em muitos casos os depósitos podem se formar no reservatório, na tubulação do poço e podem

carregar através das linhas de escoamento para os separadores e outros equipamentos do *downstream*, conforme mostra a Figura III.6. O custo da limpeza desses equipamentos para remover o asfalteno pode ser muito caro e afetar significativamente a economia do projeto. O processo de deposição de asfalteno não é ainda completamente entendida e pode se manifestar em vários lugares no campo petrolífero. Kokal e Sayegh (1995) discute algumas dessas ocorrências.

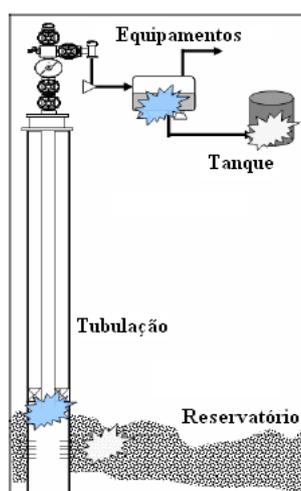


Figura III.6 - Locais de problemas típicos de asfaltenos em campos petrolíferos (SANADA e MIYAGAWA, 2006).

III.4.1. Dentro do reservatório

Alguns dos parâmetros importantes que afetam a deposição de asfalteno dentro de um reservatório são:

III.4.1.1. Mudanças de composição de fluidos do reservatório

A composição de um fluido no reservatório muda como consequência do esvaziamento normal durante a produção primária do reservatório. Isto resulta em perda de componentes mais leves do petróleo causando uma diminuição da razão gás-óleo e um aumento na densidade dos fluidos. Como regra geral, ambos os efeitos reduzirão a tendência de floculação do asfalteno no reservatório. Isto ocorre porque, assim como os asfaltenos, o gás compete para se dissolver no petróleo bruto, e quando este perde os seus componentes leves, mais asfaltenos podem ir para a solução.

III.4.1.2. Injeção de fluidos

Durante a inundação de gás num fluido miscível, por exemplo etano, dióxido de carbono, gás natural etc., é injetado no reservatório para deslocar o óleo residual deixado após a inundação de água. A miscibilidade do solvente com o óleo do reservatório é uma propriedade que pode também levar a precipitação do asfalto dentro do reservatório matriz e sua deposição na rocha do reservatório. Muitos dos solventes miscíveis têm potencial para causar floculação do asfalto. Quanto mais o solvente se dissolve no petróleo bruto, esses problemas relacionados ao asfalto aumentam.

III.4.1.3. Efeitos eletro-cinéticos

Como mencionado anteriormente, o potencial gerado durante o fluxo de óleo através dos poros do reservatório ou da tubulação do poço pode auxiliar na floculação de asfaltos pela eletro-deposição. Danos relacionados ao asfalto são maiores perto dos poços, onde há a maior velocidade de escoamento. Para reduzir a deposição por efeitos eletro-cinéticos a velocidade do fluido no reservatório deve ser a mínima possível. Grande diferencial entre a pressão estática e a pressão de surgência no fundo do poço deve ser evitado, já que resulta em altas velocidades do fluido da rocha formadora e nos poços. Para óleos asfálticos, os poços devem ser devidamente limpos após períodos de intervenção. A taxa de escoamento deve ser pequena durante o estágio de produção inicial e deve ser evitada abertura excessiva dos reguladores de pressão na superfície já que isso promove a floculação e deposição de asfalto.

III.4.2. Poços e Tubulação

Talvez o lugar onde os problemas do asfalto sejam mais acentuados seja nos poços e em sua tubulação. Em muitos exemplos os depósitos de asfaltos bloqueiam os poços e resulta em perdas na produção. Para compensar essas perdas a pressão é reduzida o máximo possível na cabeça do poço. Perdas na produção levam ao aumento de custos, e limpeza dos depósitos de asfaltos dos poços pode afetar desfavoravelmente a economia do projeto de recuperação do óleo. Além do custo adicional, a deposição de

asfalteno dentro dos poços tem potencial para causar sérios acidentes. Por exemplo, o mau funcionamento de uma válvula de segurança no fundo do poço e outras válvulas dentro do poço podem acarretar em consequências graves. Em um caso uma explosão de um tamponamento de asfalteno resultou em lançamento de óleo asfáltico sulfuroso no ar.

III.4.3. Equipamentos de processamento

O problema incidente de deposição de asfalteno não é somente limitado ao reservatório, poço e tubulação, mas pode acontecer também em equipamentos de processamento na cabeça do poço, oleoduto e instalações do *downstream*. Thaver *et al* (1989) cita um exemplo em que 25 toneladas de asfaltenos foram encontrados dentro de dois separadores principais gás-óleo nas instalações da cabeça de poço em um campo petrolífero. O principal problema é a segurança do equipamento de controle do processo. Asfaltenos em petróleo bruto tem a tendência de se depositar em todas as superfícies dos equipamentos de processo. Eles podem bloquear os dispositivos de segurança e as válvulas de alívio em equipamentos de processamento. Quando estes falham para abrir ou fechar quando requisitado, as consequências podem ser desastrosas. Consequentemente, a identificação da floculação de asfalteno e sua predição antes do projeto e construção das instalações de produção e processamento é muito importante. Se é sabido que a deposição de asfalteno poderá ocorrer, faz-se uso de numerosas técnicas de projeto para reduzir os efeitos dos problemas ocasionados devido à deposição. Isto enfatiza a importância de predizer e entender o comportamento da fase de asfaltenos em petróleo bruto.

CAPÍTULO IV

REMOÇÃO E INIBIÇÃO DE ASFALTENOS

Há basicamente dois tipos de tratamento para sanar os problemas relacionados aos asfaltenos: as técnicas corretivas e as preventivas. As técnicas corretivas consistem em retirar os depósitos de asfaltenos, seja pela remoção mecânica, seja pela remoção química. Embora estes depósitos possam ser mecanicamente removidos ou dissolvidos com a ajuda de solventes aromáticos, o procedimento mais eficiente é prevenir a floculação e deposição de asfaltenos, através do uso de aditivos químicos.

IV.1. IDENTIFICAÇÃO

Antes de qualquer programa de remoção começar, o tipo de deposição a ser tratado deve ser identificado, assim como a fonte do problema. Esta etapa é muito importante, pois às vezes pode-se pensar que a deposição é de asfaltenos só porque é escuro e sólido (ADDISON, 1989; THOMAS e BENNION, 1999). Newberry e Barker (2000) apresenta um roteiro de identificação do problema.

O primeiro passo é fazer uma análise do sistema. As informações necessárias neste estágio são: histórico da produção, produção atual de gás, óleo e água, profundidade do poço, perfil de temperatura e pressão, configuração do poço, histórico de estimulação e manutenção, entre outros.

O segundo passo é analisar em laboratório amostras de óleo, água e depósitos sólidos. O óleo é caracterizado por análises instrumental e química que indicam a composição do óleo, como a análise SARA (fração mássica de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos). Uma série de testes especializados em deposição/instabilidade avaliam o potencial de deposição. O potencial para deposição de asfaltenos é estudado realizando despressurizações em óleos para determinar o ponto de floculação (YEN *et al*, 2001).

O terceiro passo é analisar o histórico de produção do poço já coletada no passo 1. Geralmente o poço analisado terá um declínio na produção que é muito maior do que a média do campo petrolífero. A complexidade da configuração do poço e da rocha formadora a ser tratada deve ser considerada. A localização física do poço, tamanho do intervalo perfurado, entre outros. Rodrigues *et al* (2007) apresenta um histórico de formação de deposições em campos petrolíferos *offshore* de Campos-RJ.

Em geral, os asfaltenos dos óleos instáveis apresentam baixa relação hidrogênio/carbono, alta aromaticidade e alta condensação de anéis aromáticos (ROGEL *et al*, 2001).

Um dos artifícios que existe para determinar a propensão dos asfaltenos precipitarem é o Índice de Instabilidade Coloidal (IIC), que é calculado utilizando a Equação IV.1.

$$IIC = \frac{(\text{Saturados} + \text{Asfaltenos})}{(\text{Resinas} + \text{Aromáticos})} \quad (IV.1)$$

O IIC pode ser facilmente calculado usando a análise SARA em uma amostra do óleo. Se IIC for menor que 0,7, é pouco provável que o óleo mostre problemas na produção relacionados ao asfaleno. Se IIC for maior que 0,9, é provável que o óleo apresente problemas durante a produção. Se IIC for entre 0,7 e 0,9, indica instabilidade moderada, podendo ou não ocorrer problemas relacionados aos asfaltenos (KOKAL *et al*, 2002; YEN *et al*, 2001).

IV.2. REMOÇÃO DE ASFALTENOS

Poços parcialmente ou completamente bloqueados por depósitos de asfaltenos podem ser limpos utilizando vários métodos. As técnicas que são adotadas para remover as deposições em tubulações e equipamentos são principalmente de dois tipos: mecânica e química (solventes e dispersantes) (MORICCA e TRABUCCHI, 1996; FROST *et al*, 2008).

Segundo Moricca e Trabucchi (1996), a seleção da técnica de remoção (mecânica vs química) é baseada nos seguintes fatores:

- Composição química do depósito a ser removido;
- Acesso fácil e direto ao local a ser tratado;
- Custo da remoção;
- Tempo mínimo necessário para a remoção;
- Potenciais riscos associados à remoção.

IV.2.1. Remoção mecânica

Esse método consiste em retirar os depósitos utilizando ferramentas tais como lanças de alta pressão, escovas expansoras, raspadores expansores, em outras palavras, envolvem raspagem mecânica e limpeza de depósitos dentro dos poços. Um método comum é passar um cabo de aço de pequeno diâmetro, o qual é um método devagar e caro particularmente se a deposição de asfalteno for longa e dura. Outra técnica é furar o bloqueio com jato de água usando uma unidade de tubo espiralado. Limitação da pressão de operação do tubo espiralado pode fazer este método de limpeza difícil. Outro método é aplicar pressão e criar um diferencial de pressão de um lado a outro do bloqueio para deslocar os depósitos (KOKAL e SAYEGH, 1995). Também são empregadas técnicas de tratamentos ultrasônicos que quebram os agregados de asfaltenos, reduzindo sua viscosidade (BOUITS *et al*, 1995).

Uma das técnicas mais conhecidas é o uso do PIG, que é uma ferramenta para inspeção de dutos de transporte e distribuição de óleo e gás. O PIG é inserido no duto e propelido pela própria pressão do produto circulante na tubulação. É comumente usado na detecção de vazamentos (evitando acidentes ecológicos gravíssimos), mas também serve para verificar anomalias do tipo ovalizações, amassamentos, corrosões, e retirar incrustações dos dutos. Entretanto, algumas condições podem impossibilitar o uso de PIG's instrumentados como as limitações de lançamento (pois é necessário um ponto de entrada e um ponto de saída) e de elementos de linha (configuração de curvas e conexões) ou inexistência de fluxo na linha (ENGEMOVI, 2010). A Figura IV.1 apresenta os instrumentos utilizados na remoção mecânica.

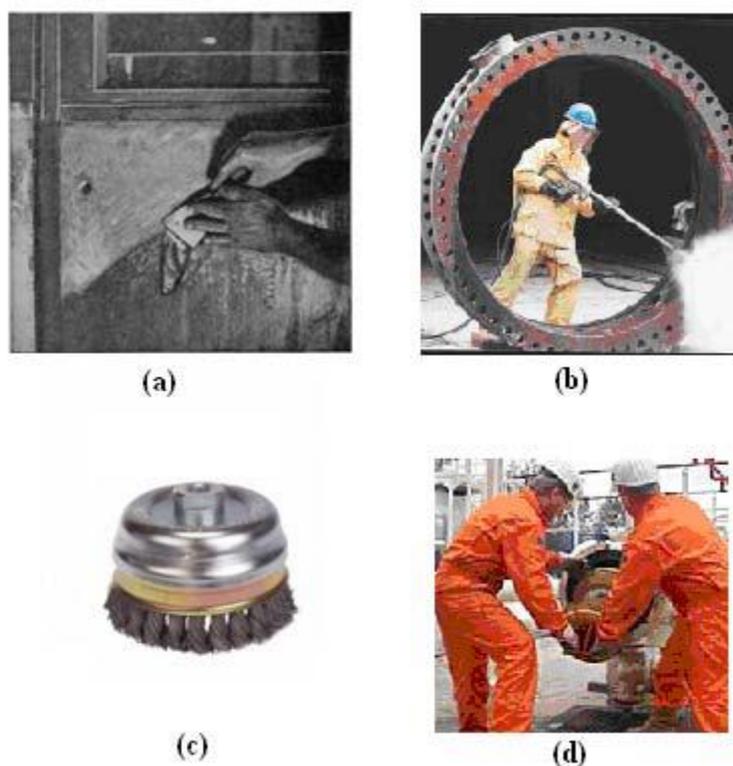


Figura IV.1 – Instrumentos utilizados na remoção mecânica. (a) Raspagem; (b) Jato de água; (c) Escovas; (d) PIG

A remoção mecânica é, à primeira vista, preferida nos locais onde o acesso é fácil e o tempo de remoção não é longo. Entretanto, o uso desta técnica envolve alguns obstáculos. Por exemplo, quando é necessário que o operador tenha acesso às partes de equipamentos como separadores, dessalgadores, colunas de estabilização, etc., é sugerido primeiramente retirar os elementos presentes neles. Assim como outras instalações, a desmontagem, montagem e a extração de alguns destes componentes podem tornar o tempo de remoção muito longo, não o tornando interessante.

No caso da planta de Villafortuna-Trecate (Europa), o uso desta técnica se tornou uma prática padrão para a limpeza de separadores e dessalgadores. Antigamente também era usada para limpar refervedores. Depois, a fim de obter melhor custo-benefício, a técnica de remoção química passou a ser aplicada também para os refervedores dos trocadores de calor (MORICCA e TRABUCCHI, 1996).

A grande desvantagem desta técnica é o tempo empregado para a limpeza, pois não só o equipamento sai da linha de produção para ser limpo, como o empregado deixa de fazer outras funções para limpar o equipamento. Segundo os procedimentos adotados em *Trecate Oil Center* pra limpeza mecânica de plantas de tratamento de óleo, os tempos de operação médios empregados para cada tipo de equipamento são:

- Separadores de 150 m³: aproximadamente 5 dias;
- Refervedores: aproximadamente 6 dias;
- 2 Colunas de estabilização de 63 m³ e 175m³: aproximadamente 7-9 dias.

IV.2.2. Remoção química

A remoção química consiste em dissolver as incrustações utilizando solventes apropriados. Primeiramente, esta técnica era exclusivamente usada para remover os asfaltenos depositados próximo ao poço, nas tubulações e nas instalações da superfície. Posteriormente, passou a ser utilizada para remover incrustações de equipamentos em plantas de tratamento do óleo.

Quando as técnicas de remoção mecânica não são bem sucedidas ou viáveis, métodos de limpeza químicos podem ser usados. Vários solventes, aditivos e substâncias químicas comerciais são disponíveis por muitas companhias para dissolver asfaltenos depositados. Tratamentos com solventes, circulação reversa ou normal com óleos aquecidos tem sido tentados com resultados diversos.

Os tratamentos com fluidos geralmente usados para remover incrustações de asfaltenos são os solventes aromáticos como benzeno, tolueno, xileno, piridina, dissulfeto de carbono ou destilados leves do petróleo, os quais têm uma eficiência limitada em adição às características indesejáveis se tratando dos impactos causados em saúde, meio ambiente (toxicidade) e segurança (baixo ponto de flash), além do seu custo (FROST *et al*, 2008; MORICCA e TRABUCCHI, 1996).

Existe o perigo de incêndio e explosão por causa de seus baixos pontos de flash (do tolueno é 4°C, do xileno é entre 25-32°C) e podem também

ocasionar problemas de corrosão. Esses tipos de métodos de limpeza podem criar problemas de manipulação e remoção. Podem ser um grande problema especialmente para poços *offshore* onde a solução petróleo bruto/asfalteno/solvente requer uma remoção cuidadosa.

O procedimento de limpeza é geralmente projetado para servir um poço específico. Em muitos casos uma injeção com solvente químico (para amolecer o depósito) pode ser seguida de raspagem mecânica. Em qualquer caso de limpeza de depósitos de asfalteno é invariavelmente caro e envolve resolver inúmeros problemas. O método mais desejável é aceitar essa operação de limpeza como um procedimento regular para prevenir entupimento completo.

Como já abordado anteriormente, há vários solventes utilizados na remoção química. As empresas petrolíferas investem bastante em pesquisas para encontrar solventes cada vez mais eficientes.

Por exemplo, pesquisadores da AGIP S.p.A. que atuam no campo petrolífero de Villafortuna-Trecate (Europa) atestam que OLG (gasóleo da destilação do carvão betuminoso) é o solvente mais eficiente para remoção de asfaltenos. OLG é um produto industrial patenteado pela AGIP e feito a partir de uma mistura particular de hidrocarbonetos (alquilbenzeno, hidrocarbonetos poliaromáticos e espécies saturadas) que confere características muito interessantes como:

- Maior poder de dissolução dos asfaltenos (acima de 95% do peso do asfalteno comparado com 40% do tolueno);
- Alto ponto de flash (112°C);
- Baixa viscosidade (2,5 cSt a 38°C);
- Alta massa específica (1,04 kg/l a 15°C);
- Baixo ponto de fluidez (-10°C);
- Custo relativamente baixo (em torno de US\$ 0,3 / litro)

Como mostrado, OLG tem um maior poder de dissolução de asfaltenos e é um produto que pode ser manipulado sem maiores problemas. Graças à sua alta massa específica, não há necessidade de uma alta potência hidráulica para injetá-lo na rocha. A AGIP usa este produto periodicamente para remover

asfaltenos dos poços e para limpar a superfície das tubulações e das plantas de tratamento do óleo (MORICCA e TRABUCCHI, 1996).

IV.2.3. Avaliação técnico-econômica

Para avaliar a eficiência das duas técnicas de limpeza (mecânica vs química), Moricca e Trabucchi (1996) monitorou os parâmetros de operação dos refeedores a cada limpeza por aproximadamente um mês. A capacidade de troca térmica antes e depois da limpeza foi calculada se baseando: na vazão de óleo que se pretendia aquecer, na quantidade de vapor utilizada e na diferença de temperatura.

A Tabela IV.1 mostra a capacidade de troca térmica de um dos refeedores limpo com ambas as técnicas.

Tabela IV.1 – Capacidade de troca térmica do refeedor antes e depois da limpeza

Capacidade de troca térmica do refeedor antes e depois da limpeza				
Técnica de limpeza	Ideal (M kcal/hr)	Antes da lavagem (M kcal/hr)	Depois da Lavagem (M kcal/hr)	30 dias depois (M kcal/hr)
Mecânica	19,5	8,5	13,8	11,8
Química	19,5	7,3	13,5	10,8

Fonte: MORICCA e TRABUCCHI, 1996.

Com base neste resultado, a eficiência de cada tratamento foi definida como a taxa entre a capacidade de troca térmica atual e a ideal. A Tabela IV.2 mostra que o equipamento não foi limpo cuidadosamente. Isto pode ter ocorrido devido à dificuldade de alcançar e remover depósitos nas partes internas.

Tabela IV.2 – Eficiência de limpeza dos refeedores (mecânica vs química)

Eficiência de limpeza dos refeedores (mecânica vs química)		
Técnica de limpeza	A curto prazo - Depois da lavagem	A longo prazo - 30 dias depois
Mecânica	70%	60%
Química	69%	55%

Fonte: MORICCA e TRABUCCHI, 1996.

A comparação dos valores da eficiência da limpeza num curto período de tempo revela que as técnicas são praticamente equivalentes. A longo prazo, a técnica mecânica prevalece levemente sobre a química, provavelmente pelo fato do material dentro do referedor não ter sido completamente removido pelo fluido de limpeza.

Esta comparação é radicalmente diferente se os aspectos econômicos são considerados juntamente com a eficiência de limpeza. Na Tabela IV.3, as duas técnicas são comparadas com base em parâmetros econômicos.

Tabela IV.3 – Comparação do custo anual das limpezas mecânica vs química

Comparação do custo anual das limpezas mecânica vs química		
	Limpeza mecânica	Limpeza química
Custo de operação	US\$ 20.000	US\$ 25.000
Perda de produção	US\$ 1.800.000	US\$ 550.000
Frequência por ano	2	4
Custo total	US\$ 3.640.000	US\$ 2.300.000
Economia	US\$ 1.340.000 por ano	

Fonte: MORICCA e TRABUCCHI, 1996.

É claramente mostrado que a remoção química proporciona uma economia considerável. Isto se deve basicamente ao longo tempo requerido pelas operações de limpeza mecânica.

IV.2.4. Manipulações de pressão, temperatura e taxa de escoamento

Uma das formas de prevenir ou reduzir a deposição de asfalteno dentro dos poços é monitorar a pressão de operação, temperatura e/ou taxas da produção para evitar condições onde o asfalteno precipite. Em geral, a principal causa da floculação do asfalteno é a queda de pressão. Este fenômeno acontece normalmente na faixa entre a pressão do reservatório e a pressão do ponto de bolha (GALOPPINI e TAMBINI, 1994).

IV.2.5. Modificação de superfícies de rochas e tubulações

As condições de superfícies que favorecem o acúmulo de depósitos são revestimentos oleosos, irregularidades superficiais, e materiais eletricamente carregados. Uma das formas de atrasar a deposição é revestir as superfícies com inibidores de asfaltenos. Outra forma seria alterar a molhabilidade da

rocha ou tubulações, o que reduziria consideravelmente a adsorção de asfaltenos. A estabilidade do filme de água em superfícies é um dos fatores que determinam a redução da taxa de adsorção e é função da forma iônica e pH. Além da formação do filme, a presença de água é benéfica porque compete com os asfaltenos por sítios ativos na rocha (FROST *et al*, 2008).

IV.3. INIBIDORES

A utilização de dispersantes ou inibidores de asfaltenos é uma maneira de evitar que os asfaltenos precipitem. Estes inibidores são produtos químicos que estabilizam os asfaltenos no óleo, assim prevenindo sua precipitação. Eles agem de forma semelhante às resinas, peptizando os asfaltenos. Acredita-se que os inibidores se associem aos asfaltenos com uma grande força, conseqüentemente tendo efeito de peptização mais forte do que as resinas naturais (KOKAL *et al*, 2004).

Marques *et al* (2004) publicou que, para uma injeção segura nas instalações da produção, o inibidor deve atender os seguintes requisitos:

- Inibidores devem cobrir as partes polares dos asfaltenos;
- Devem ser bons dispersantes em hidrocarbonetos;
- Devem ser resistentes a temperatura e pressão;
- Devem ser estáveis sob essas condições de pressão e temperatura por longos períodos;
- Devem apresentar reologia compatível com os procedimentos de injeção;
- Devem ser compatíveis com o óleo e com outros fluidos ou produtos injetados;
- Os solventes incluídos devem ser compatíveis com as linhas de injeção e conexões;
- Produtos depositados devem ser facilmente removidos da superfície das linhas de injeção, e;
- Devem se misturar facilmente com o óleo a ser tratado.

Pode-se perceber que a seleção de um inibidor não é uma tarefa fácil. As características do óleo devem ser levadas em consideração juntamente com as condições do campo petrolífero para obter o melhor resultado (ROGEL *et al*, 2001).

Vários dispersantes comerciais de asfaltenos precisam ser avaliados quanto a sua eficiência de dispersão, devido à complexidade dos asfaltenos. Squicciarini *et al* (2007) analisou dois óleos de diferentes locais bem como a precipitação de seus respectivos asfaltenos, e observou-se que a especificidade do inibidor de asfalto é explicada pela diferença de composição dos óleos e dos asfaltenos precipitados.

Kokal *et al* (2004) utilizou 6 inibidores comerciais no teste de precipitação com heptano para determinar o início de precipitação que asfaltenos teriam com o inibidor presente.

Foram adicionados diferentes quantidades (em ppm) do inibidor à 50 mL de heptano e muito bem agitados. Foram injetados 500 mL do óleo de um campo do Golfo Árabe nesta mistura resultante. Esta solução ficou em descanso por 24 horas, e a quantidade precipitada de asfaltenos foi medida em relação ao caso onde nenhum inibidor foi adicionado (branco) (YEN *et al*, 2001).

Esta comparação também poderia ser feita através da leitura de absorbância do sobrenadante, sendo o melhor inibidor o que manteve a maior parte dos asfaltenos em solução, resultando em uma alta absorbância. O resultado de um dos inibidores (A-1) é mostrado na Figura IV.2 e o resultado de todos os inibidores são mostrados na Figura IV.3, indicando que o dispersante A-1 é o melhor.

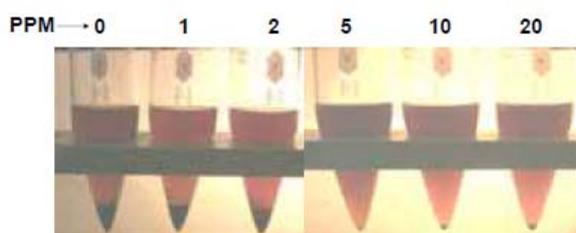


Figura IV.2 – Testes de dispersantes de asfaltenos com o dispersante A-1 (KOKAL *et al*, 2004).

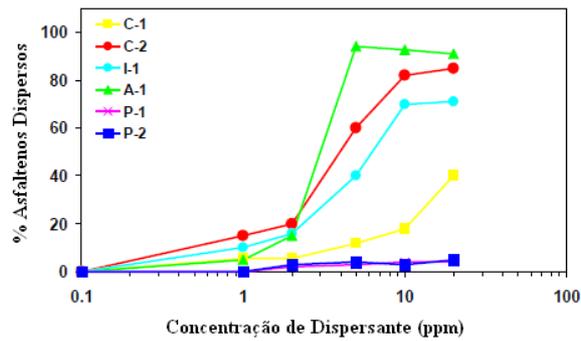


Figura IV.3 - Teste de dispersantes de asfaltenos (KOKAL *et al*, 2004).

Há também um método que avalia a performance do inibidor sob as condições reais do poço. Os experimentos são feitos em alta pressão numa célula PVT equipada com um sistema de detecção de sólidos (SDS), como mostra a Figura IV.4. O SDS consiste em uma fonte *laser*, há uma fibra ótica que leva a luz *laser* para o interior da célula PVT, onde outra fibra ótica carrega a luz recebida pela célula PVT a um medidor que avalia a quantidade de luz recebida. Além de conter um aquecedor com temperatura controlada, a célula PVT também possui um misturador magnético que permite a manutenção do equilíbrio do sistema fluido (KOKAL *et al*, 2002).

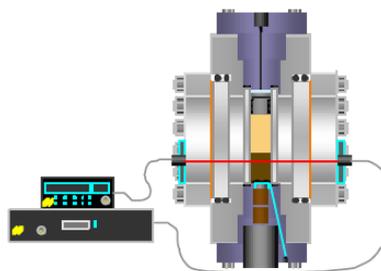


Figura IV.4 - Seção transversal da célula PVT com fonte *laser* e detector (KOKAL *et al*, 2002).

O equipamento mede a pressão na qual se dá o início da precipitação dos asfaltenos, o ponto de bolha do óleo, e a quantidade de asfalto depositada e precipitada. Os depósitos de asfaltenos são coletados com uma lavagem de tolueno. Após a evaporação do tolueno, os sólidos são analisados gravimetricamente. Os asfaltenos precipitados que não são depositados, são coletados através de filtração sob pressão (YEN *et al*, 2001; KOKAL *et al*, 2004).

Alguns inibidores utilizados são: nonilfenóis etoxilados, linha Renex (Ultra); brometo de hexadeciltrimetilamônio, CTAB (BDH); cloreto de hexadecilpiridina, CPC (Aldrich); dodecilsulfato de sódio, SDS (Aldrich); entre outros (RAMOS *et al*, 1997).

Jamaluddin *et al* (1996) mostra que qualquer asfalteno precipitado pode ser redissolvido adicionando óleo pesado desasfaltenizado, que contém poucos saturados, quantidade excessiva de resinas e aromáticos para redissolver asfaltenos.

Embora o óleo desasfaltenizado mostre um alto poder de solvatação dos asfaltenos, a sua utilização em larga escala no campo não é promissora. Entretanto, em várias refinarias pode-se encontrar diferentes correntes que têm características similares a este óleo. Um exemplo seriam as correntes de gás-óleo leve (LGO) e pesado (HGO) provenientes da destilação a vácuo de óleos pesados, devido a sua alta composição em aromáticos e baixa em saturados (JAMALUDDIN *et al*, 1996).

Moreira *et al* (1998) investigou as propriedades estabilizadoras do líquido da casca da castanha de caju (LCC) e de um de seus derivados, o cardanol. O LCC é constituído basicamente por compostos fenólicos: um derivado do ácido salicílico (o ácido anacárdico), dois derivados do resorsinol (o cardol e o 2-metil-cardol) e um monofenol (o cardanol), ou seja, tanto o LCC quanto o cardanol apresentam alta aromaticidade. Além disso, o LCC é um produto de fonte vegetal renovável, custo consideravelmente mais baixo em relação aos inibidores fenólicos de origem petroquímica.

Como o cardanol é obtido através da destilação do LCC, isto elevaria mais o seu custo em relação ao LCC pelo fato de haver mais uma etapa na produção. Porém, o LCC é cáustico e inflamável, além de conter o cardol, que é tóxico. Já o cardanol não é tóxico e por ser o primeiro produto a ser destilado (enquanto o cardol é o último) a sua utilização é mais interessante do que a do LCC.

O cardanol e o LCC foram avaliados como estabilizantes de asfaltenos, assim como o p-n-nonilfenol, sendo este utilizado como parâmetro de comparação por apresentar ação já reconhecida. Os componentes destas substâncias, além de um grupo cabeça polar capaz de interagir com as partículas de asfalteno, possuem também uma longa cauda hidrocarbônica

capaz de produzir a estabilização desejada em torno desta partícula. Os resultados de estabilização encontram-se na Tabela IV.4 e mostram que o cardanol e o LCC apresentam capacidades estabilizadoras similares a do p-n-nonilfenol.

Tabela IV.4 – Concentração de asfalto peptizado em função da quantidade de estabilizante

Concentração de estabilizante (%P/V)	Concentração de asfalto peptizado (mg/L)		
	p-n-nonilfenol	cardanol	LCC
0,0	7,9	18,7	20,0
0,2	35,9	19,7	42,8
0,4	74,8	32,0	57,0
0,8	175,8	95,0	111,3
1,0	251,1	171,3	158,5
1,2	—	—	315,5
1,6	367,8	424,4	375,5
1,8	548,5	505,7	—
2,0	639,9	619,9	580,0

Fonte: MOREIRA *et al*, 1998.

Como estas substâncias possuem estruturas químicas similares, a constatação da eficiência apresentada é bastante coerente. Uma vez que, a obtenção de fenóis de origem petroquímica e mineral envolve processos onerosos e poluentes, e o custo de produção é cerca de sete vezes maior em relação ao do LCC e cardanol, que é um produto de fonte vegetal renovável. Devido a isto, o LCC e cardanol pode vir a ser usado com grande vantagem econômica sobre o p-n-nonilfenol (MOREIRA *et al*, 1998).

Quanto ao aspecto econômico do uso de inibidores, Cenegy (2001) sugere um cálculo de retorno sobre investimentos (ROI – *Return On Investment*), o qual se baseia em uma razão entre o lucro líquido e o investimento total. Vários estudos de caso são abordados, concluindo-se que o tratamento com inibidores é economicamente vantajoso.

CAPÍTULO V

ESTUDO DE PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA

A fim de compreender melhor o mecanismo de inibição dos asfaltenos, foi realizada uma pesquisa de patentes nas bases USPTO, Espacenet e INPI. Também houve interesse em construir o perfil dos depositantes e a quantidade de patentes depositadas ao longo dos anos para a construção de uma prospecção tecnológica.

A USPTO pertence ao Departamento de Comércio Americano cujo papel é coletar patentes para proteção dos inventores e registrar *trademarks*. Foi criada em Julho de 1790, porém o site somente disponibiliza patentes a partir de 1976. Contém mais de 7,8 milhões de patentes (USPTO, 2010).

Espacenet é um serviço da Organização Europeia de Patentes (EPO), em colaboração com a Organização Mundial da Propriedade Intelectual e da Comissão Europeia que disponibiliza via Web, a maior fonte de informação de patentes a nível mundial, contando com mais de 30 milhões de documentos (SERGIO BERNARDO, 2010).

O Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI) é uma entidade federal vinculada ao Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior, criado em 11 de dezembro de 1970 e responsável por registros de marcas, concessão de patentes, averbação de contratos de transferência de tecnologia e de franquias empresariais, e por registros de programas de computador, desenho industrial e indicações geográficas (INPI, 2010).

V.1. BUSCA DE PATENTES NA BASE USPTO

Na busca da base USPTO foi utilizado o modo *Quick Search*, os termos e as opções de busca foram utilizados de forma a alternar tanto os termos em singular e plural, quanto os campos de busca no título e no resumo, conforme mostrado seguir, e ao lado, o número de patentes encontradas:

- *asphaltene – All Fields AND dispersant – abstract* → 39

- *asphaltene – All Fields AND dispersants – abstract* → 4
- *asphaltenes – All Fields AND dispersant – abstract* → 36
- *asphaltenes – All Fields AND dispersants – abstract* → 5
- *asphaltene – All Fields AND dispersant – title* → 7
- *asphaltene – All Fields AND dispersants – title* → 13
- *asphaltenes – All Fields AND dispersant – title* → 8
- *asphaltenes – All Fields AND dispersants – title* → 13
- *asphaltene – abstract AND dispersant – All Fields* → 35
- *asphaltene – abstract AND dispersants – All Fields* → 34
- *asphaltenes – abstract AND dispersant – All Fields* → 19
- *asphaltenes – abstract AND dispersants – All Fields* → 21
- *asphaltene – title AND dispersant – All Fields* → 22
- *asphaltene – title AND dispersants – All Fields* → 18
- *asphaltenes – title AND dispersant – All Fields* → 8
- *asphaltenes – title AND dispersants – All Fields* → 7

As patentes foram analisadas e selecionadas (eliminando as repetições) totalizando 36 patentes, que estão listadas no Anexo I. A análise realizada é apresentada nas Figuras V.1, V.2 e V.3.

A Figura V.1 apresenta as patentes depositadas ao longo dos anos na base USPTO. Vê-se que as patentes não apresentam uma tendência clara.

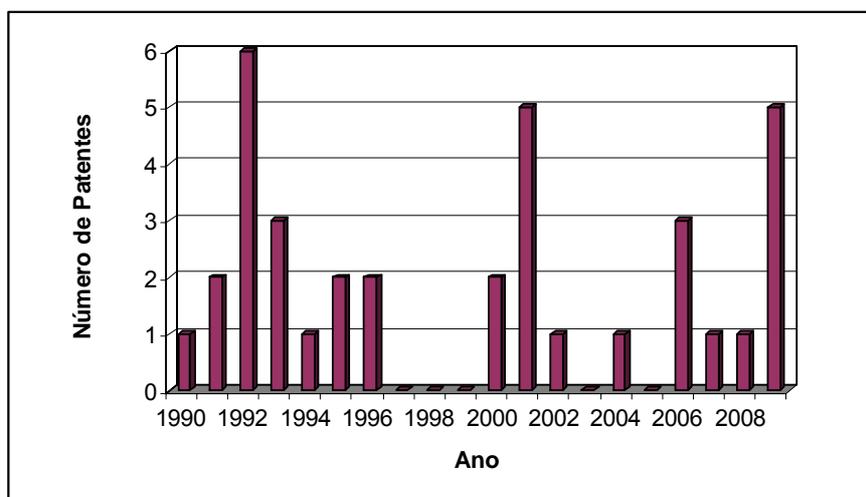


Figura V.1 – Quantidade de Patentes sobre Dispersantes de Asfaltenos Depositadas entre 1976 e 2009 com Base no USPTO (ELABORAÇÃO PRÓPRIA).

Quanto aos países depositantes de patentes, vê-se que os EUA são os maiores depositantes, refletindo o forte investimento do país nesta área, seguido da Alemanha, Venezuela e Itália, como mostra a Figura V.2.

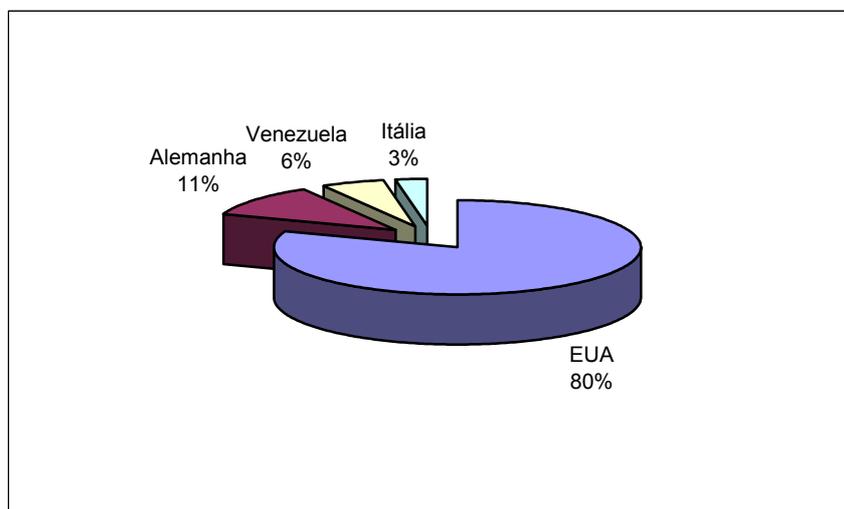


Figura V.2 – Distribuição de Patentes por País com Base no USPTO (ELABORAÇÃO PRÓPRIA).

A Figura V.3 reflete como as empresas estão fortemente presentes na deposição de patentes, com grandes investimentos em equipes de pesquisa e desenvolvimento, a fim de diminuir o prejuízo durante a exploração e produção de petróleo.

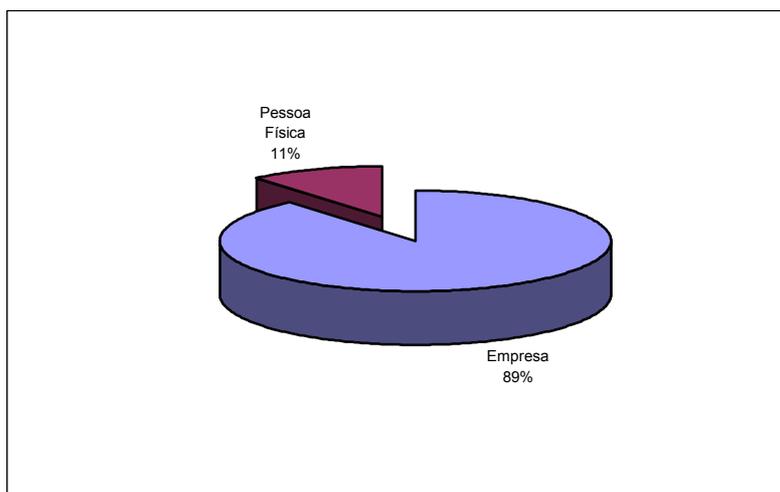


Figura V.3 – Distribuição de Patentes por Tipo de Depositante com Base no USPTO (ELABORAÇÃO PRÓPRIA).

As empresas depositantes e as porcentagens referentes a cada uma são apresentadas na Tabela V.1.

Tabela V.1 – Empresas Depositantes de Patentes sobre Dispersão de Asfaltenos com Base no USPTO

Depositante	Porcentagem (%)
Nalco Chemical Company	19
Clariant GmbH	13
Exxonmobil Research and Engineering Company	13
Petrolite Corporation	9
Texaco Inc.	6
Nuritech, LLC	6
Corpoven, S.A.	6
Rohm and Haas Company	6
Innovative Chemical Technologies Canada Ltd.	3
Agip Petroli S.p.A.	3
Baker Hughes Incorporated	3
BJ Services Company	3
Marathon Oil Company	3
Malcera, L.L.C.	3
Mirada Bay Petroleum Products, Inc.	3

Fonte: ELABORAÇÃO PRÓPRIA.

V.2. BUSCA NA BASE DE PATENTES ESPACENET

Na base Espacenet, utilizou-se a base de dados de patentes mundial (*worldwide*), a busca foi realizada no campo Pesquisa Avançada buscando as palavras *asphaltene** AND *dispersant** no título e no resumo. Nesta base, o ‘*’ caracteriza a busca por qualquer terminação (singular ou plural). Foram encontradas 91 patentes, porém apenas 51 selecionadas e listadas no Anexo II. A análise realizada é apresentada nas Figuras V.4, V.5 e V.6 (ESPACENET, 2010).

No geral, a Figura V.4 não mostra uma tendência clara, assim como a Figura V.1. No entanto, pode-se notar que a partir de 2006 há uma tendência a diminuição de deposição de patentes.

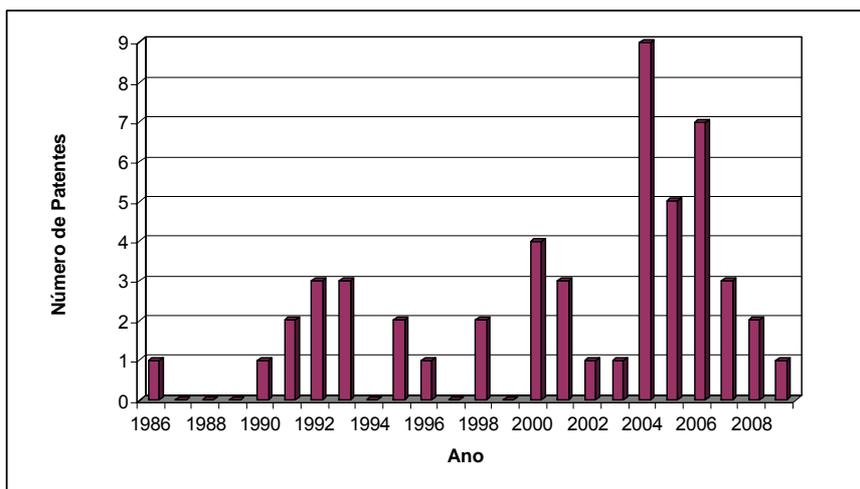


Figura V.4 – Quantidade de Patentes sobre Dispersantes de Asfaltenos Depositadas até 2009 com Base no Espacenet (ELABORAÇÃO PRÓPRIA).

Nesta base encontra-se maior diversidade de países do que a base analisada anteriormente, porém os EUA ainda detêm a maioria das patentes, seguido da Alemanha, Venezuela e Reino Unido, como ilustrado na Figura V.5.

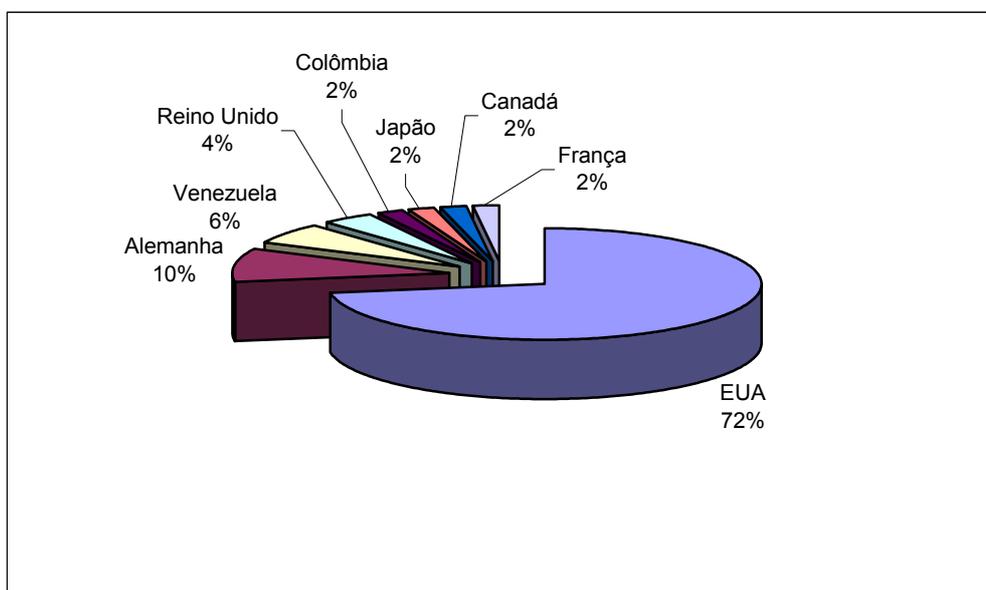


Figura V.5 – Distribuição de Patentes por País com Base no Espacenet (ELABORAÇÃO PRÓPRIA).

Na análise desta base a maior parte dos depósitos também são feitas por empresas, conforme a Figura V.6.

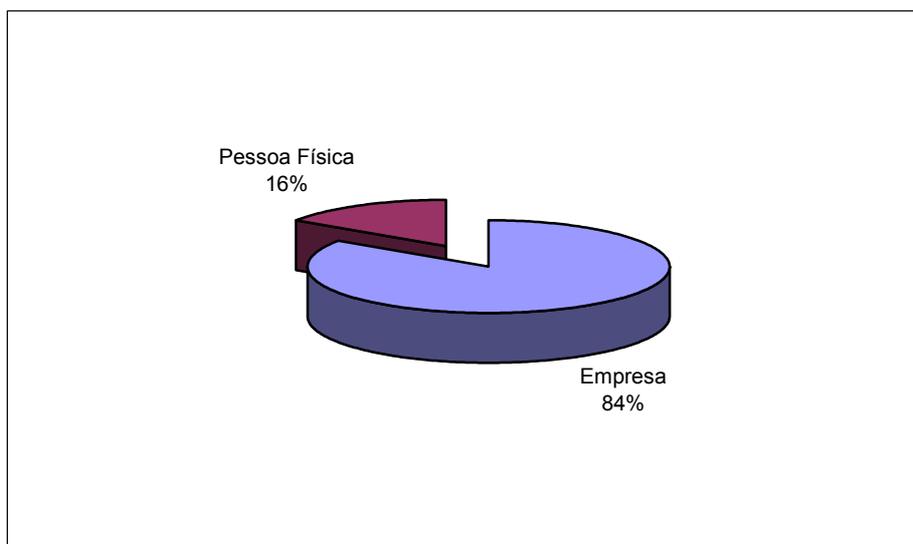


Figura V.6 – Distribuição de Patentes por Tipo de Depositante com Base no Espacenet (ELABORAÇÃO PRÓPRIA).

As empresas depositantes e as porcentagens referentes a cada uma são apresentadas na Tabela V.2.

Tabela V.2 – Empresas Depositantes de Patentes sobre Dispersão de Asfaltenos com Base no Espacenet

Empresas	Porcentagem (%)
ROHM & HAAS	20
NALCO CHEMICAL CO	13
CLARIANT GMBH	11
EXXONMOBIL RES & ENG CO	9
TEXACO INC	4
CORPOVEN S A	4
BAKER HUGHES INC	4
OUTRAS	35

Fonte: ELABORAÇÃO PRÓPRIA.

V.3. BUSCA DE PATENTES NA BASE INPI

Na base INPI a busca foi realizada buscando a palavra asfaleno* no título. Das 19 patentes encontradas, apenas 11 foram selecionadas e listadas no Anexo III. A análise realizada é apresentada nas Figuras V.7, V.8 e V.9.

Assim como as demais bases, esta também não apresenta uma tendência clara. Talvez isso ocorra devido ao pequeno número de patentes encontradas.

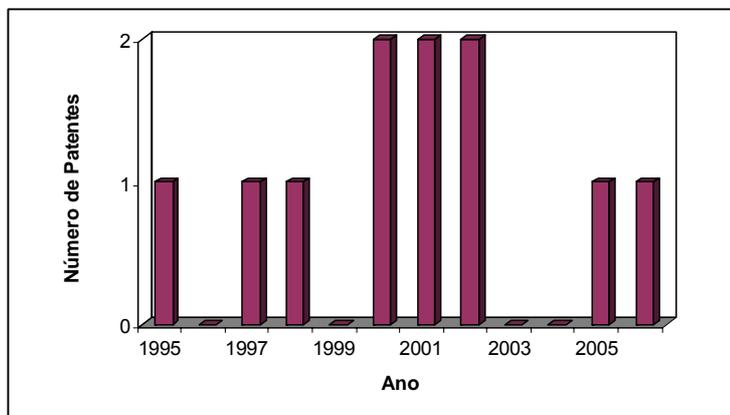


Figura V.7 – Quantidade de Patentes sobre Dispersantes de Asfaltenos Depositadas até 2009 com Base no INPI (ELABORAÇÃO PRÓPRIA).

Novamente foi apresentada a distribuição de patentes por países e pelo tipo de depositante, e a porcentagem das empresas que mostraram deposição de patentes mais significativa, respectivamente, conforme as Figuras V.8, V.9 e Tabela V.3.

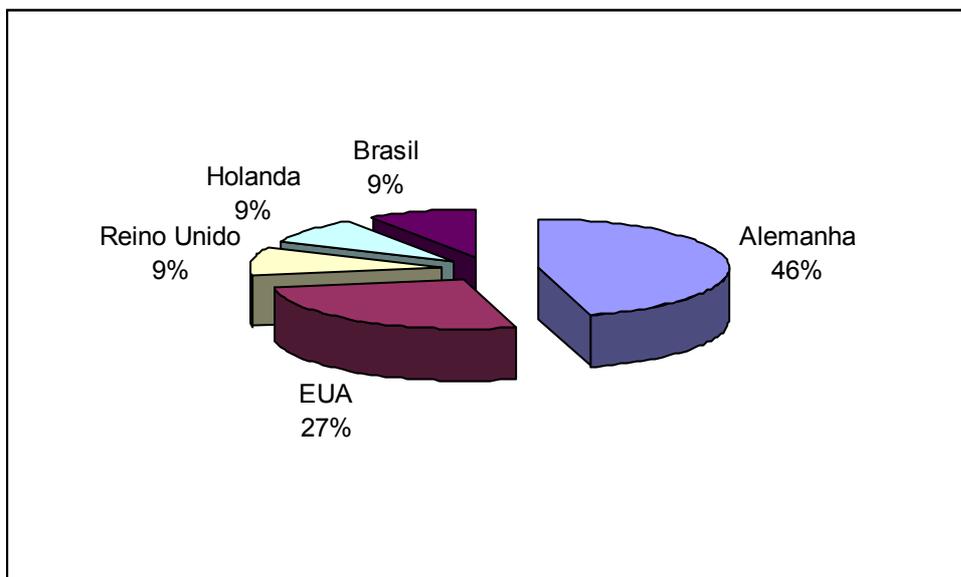


Figura V.8 – Distribuição de Patentes por País com Base no INPI (ELABORAÇÃO PRÓPRIA).

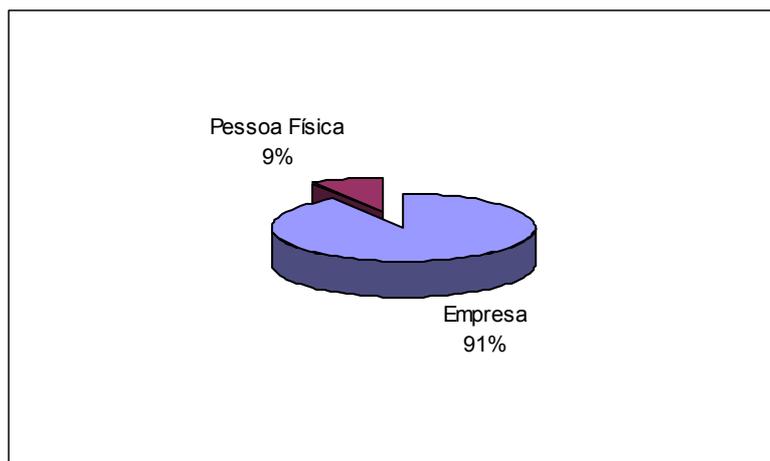


Figura V.9 – Distribuição de Patentes por Tipo de Depositante com Base no INPI
(ELABORAÇÃO PRÓPRIA).

Tabela V.3 - Empresas Depositantes de Patentes sobre Dispersão de Asfaltenos com base no INPI

Empresas	Porcentagem (%)
Cognis Deutschland GmbH & Co. KG	30
Rohm And Haas Company	20
Clariant GMBH	20
Imperial Chemical Industries PLC	10
Baker Hughes Incorporated	10
Shell Internationale Research Maatschappij B.V.	10

Fonte: ELABORAÇÃO PRÓPRIA.

V.4. RESULTADO DAS 3 BASES ANALISADAS SIMULTANEAMENTE

Para obter um resultado mais apurado, as patentes das 3 bases foram analisadas simultaneamente (eliminando as repetições), como mostram as Figuras V.10, V.11 e V.12.

Na Figura V.10 ainda não se percebe uma tendência clara. A deposição de patentes sobre dispersão de asfaltenos sofre constantes variações, com maior concentração de patentes entre 2004 e 2006.

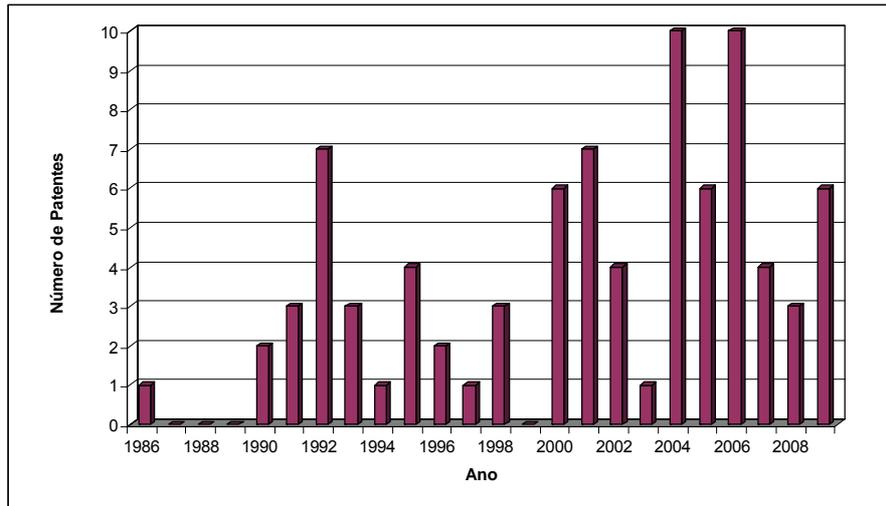


Figura V.10 – Quantidade de Patentes sobre Dispersantes de Asfaltenos Depositadas até 2009 Considerando Dados do USPTO / Espacenet / INPI (ELABORAÇÃO PRÓPRIA).

Nas Figuras V.11 e V.12, conforme mostrado nas análises de cada base, o país com mais depósito de patentes sobre dispersantes de asfaltenos são os EUA, e a maior parte das requisições feitas por empresas.

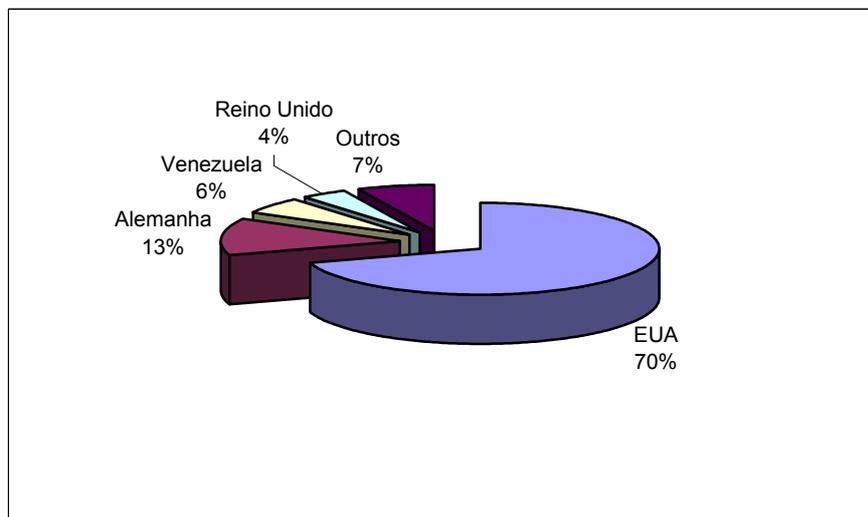


Figura V.11 – Distribuição de Patentes por Países Considerando Dados do USPTO / Espacenet / INPI (ELABORAÇÃO PRÓPRIA).

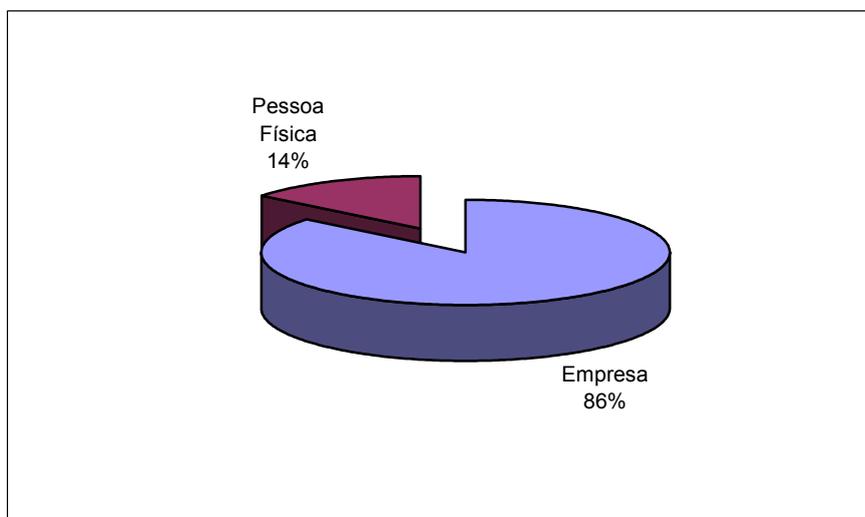


Figura V.12 – Distribuição de Patentes por Tipo de Depositante Considerando Dados do USPTO / Espacenet / INPI (ELABORAÇÃO PRÓPRIA).

A Tabela V.4 reúne as empresas com patentes depositadas nas 3 bases, com as respectivas porcentagens, mostrando que as empresas com maior número de patentes depositadas são *Rohm & Haas*, *Clariant GmGH* e *Nalco Chemical Company*.

Tabela V.4 - Empresas depositantes de patentes sobre dispersão de asfaltenos Considerando Dados do USPTO / Espacenet / INPI.

Depositante	Porcentagem (%)
ROHM & HAAS	18
CLARIANT GMBH	12
NALCO CHEMICAL CO	11
EXXONMOBIL RES & ENG CO	9
Cognis Deutschland GmbH & Co. KG	4
NURITCHEM L L C	4
BAKER HUGHES INC	4
CORPOVEN S A	4
Petrolite Corporation	4
SHELL	3
Imperial Chemical Industries PLC	3
MALCERA, L.L.C	3
OUTRAS	21

Fonte: ELABORAÇÃO PRÓPRIA.

Nota-se na Figura V.10 que a busca por dispersantes de asfaltenos surge timidamente entre 1986 e 1990. Há bastante oscilações entre 1990 e 1999. De 2000 a 2009, o depósito de patentes se encontra alto, exceto pelo

ano 2003. Para compreender melhor este cenário, faz-se necessário analisar o cenário político envolvendo o petróleo ao longo destes anos.

Um dos possíveis motivos para o interesse pelo aumento da produtividade ter surgido em 1990 seria o alto preço que o petróleo apresentava na época, devido à invasão do Kuwait pelo Iraque. Em agosto de 1990, Saddam Hussein ordenou a invasão ao Kuwait, buscando a anexação do país. Saddam ambicionava ampliar seu território, obter acesso ao Golfo Pérsico, incorporar os poços de petróleo do Kuwait e ganhar poder na região. Durante o conflito, Saddam destruiu poços de petróleo no Kuwait e despejou combustível no mar, provocando uma alta do preço do petróleo. A troca de ameaças durou de agosto de 1990 a janeiro de 1991. A Figura V.13 apresenta o preço do petróleo no período entre 1971 e 2006 (PORTAL SÃO FRANCISCO, 2010).

Pela Figura V.13, nota-se que o preço do petróleo aumentou ainda mais em 1980, durante a guerra do Irã e Iraque, e não houve registro de patentes de dispersantes de asfaltenos encontradas no período. Partindo do princípio que se busca aumentar a produtividade quando a produção atual é escassa para a população, uma possível razão seria a menor população mundial nessa época. Ao longo dos anos a população mundial cresce, os processos industriais evoluem e, conseqüentemente, a demanda por petróleo é cada vez maior. Em 1990 houve um menor aumento do preço do que em 1980, mas havia uma população cerca de 800 milhões superior, que dependiam dos produtos provenientes do petróleo.

Através das Figuras V.10 e V.13, percebe-se que nos anos onde o petróleo apresenta diminuição no preço, há também menor quantidade de patentes depositadas sobre dispersantes de asfaltenos. Nos anos de 1994 e 1999 isto é bastante nítido.

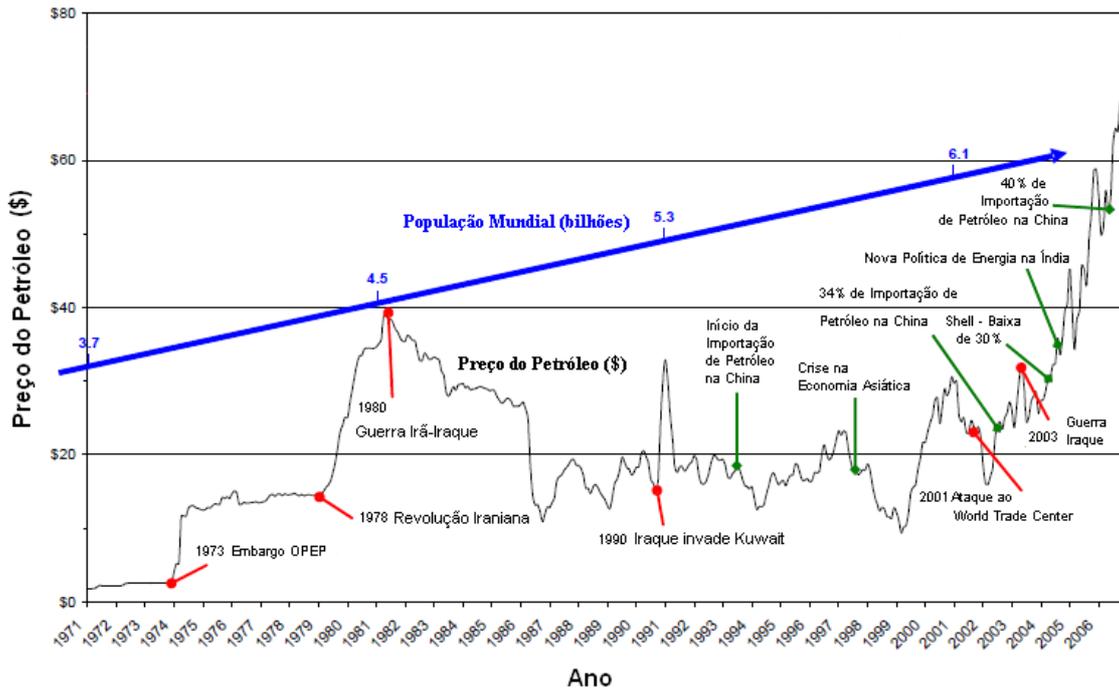


Figura V.13 – Crescimento da População Mundial, Preço do Petróleo e Alguns Fatos que Ocorreram entre 1971 e 2006. (CHEIZE, 2010).

Os artigos sobre inibidores e dispersantes de asfaltenos não se aprofundam muito sobre como a inibição é feita e sim sobre os resultados que o inibidor produz. Analisando as patentes pode-se ter uma noção melhor da química utilizada. Nas patentes depositadas nas bases analisadas, são utilizados como dispersantes: ésteres fosfóricos com ácidos carboxílicos, resinas de alquilfenol-formaldeído com aminas, ácidos éter-carboxílicos, ácidos sulfônicos alquil-aromáticos, alquilfenolformaldeídos, poliesteramidas e ácidos alcanossulfônicos.

CAPÍTULO VI

CONSIDERAÇÕES FINAIS

- A deposição de asfaltenos é um fenômeno que causa grande prejuízo a indústria, e pode ser causado por vários fatores, sendo os principais a redução de pressão, a variação de temperatura e a mudança na composição química do óleo.
- É importante se ter um histórico dos depósitos orgânicos de cada poço, pois através deste procedimento pode-se perceber a tendência de formação de determinado tipo de depósito. Isto é possível se houver um programa de identificação, teste e aplicação química feita corretamente.
- A relação resina/asfaleno nem sempre é um indicador de estabilidade, pois nem sempre estes apresentam uma química favorável à estabilidade, portanto é possível encontrar óleos com uma relação alta que seja mais instável do que um óleo com relação mais baixa.
- As empresas investem bastante na descoberta de novos solventes seguros (baixo ponto de flash e baixa toxicidade) e mais baratos para remoção de asfaltenos.
- A técnica de remoção mecânica apresenta uma eficiência ligeiramente maior do que a remoção química, porém está se mostra mais economicamente viável.
- Como a composição do óleo varia de poço a poço, se faz necessário verificar a eficiência dos inibidores antes de injetá-lo no poço, pois os componentes do óleo podem diminuir a eficiência do inibidor.
- A escolha de inibidores é uma tarefa árdua, pois deve atender uma série de requisitos necessários para assegurar tanto a eficiência no problema alvo como para não interferir negativamente nos outros componentes do óleo.
- A quantidade de patentes depositadas sobre inibidores de asfaltenos nas bases oscila bastante ao longo dos anos; uma possível explicação seria que a variação do preço do petróleo dita a demanda das pesquisas;
- O país com mais de patentes depositadas são os EUA.

- As empresas que apresentam maior número de patentes são *Rohm & Haas*, *Clariant GmgH* e *Nalco Chemical Company*.

CAPÍTULO VI

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADDISON, G. E.; (1989). "Identification and Treating of Downhole Organic Deposits". SPE 18894.
- ALKAFEET, S. F.; AL-MEDHADI, F.; AL-SHAMMARI, A.; (2003). "A Simplified Method to Predict and Prevent Asphaltene Deposition in Oilwell Tubings: Field Case". SPE 84609.
- AL-MAAMARI, R. S. H.; BUCKLEY, J. S.; (2003). "Asphaltene Precipitation and Alteration of Wetting: The Potential for Wettability Changes During Oil Production". SPE 84938.
- ANCHEYTA, J.; CENTENO, G.; TREJO, F.; MARROQUÍN, G.; GARCÍA, J. A.; TENÓRIO, E.; TORRES, A.; (2002). "Extraction and Characterization of Asphaltenes from Different Crude Oils and Solvents". Energy & Fuels, 16, 1121 – 1127.
- BECKER, H. L.; (2000). "Asphaltene: To Treat or Not". SPE 59703.
- SERGIO BERNARDO; (2010). "Espacenet". Disponível em <http://sergiobernardo.eu/patentes.html>. Acessado em 16 de jan. de 2010.
- BOUTS, M. N.; WIERSMA, R. J.; MUIJS, H. M.; SAMUEL, A. J.; (1995). "An Evaluation of New Asphaltene Inhibitors: Laboratory Study and Field Testing". SPE 28991.
- BUCKLEY, M. "A Dictionary of Petroleum Terms".
- CENEGY, L. M.; (2001). "Survey Of Successful World-wide Asphaltene Inhibitor Treatments In Oil Production Fields". SPE 71542.
- CHEIZE, T.; (2010). "Petróleo, população e PIC de produção". Disponível em www.dani2989.com. Acessado em 14 de jan. de 2020.
- CREEK, J. L.; WANG, J.; BUCKLEY, J. S.; (2009). "Verification of Asphaltene-Instability-Trend (ASIST) Predictions for Low-Molecular-Weight Alkanes. SPE 125203.
- DELGADO, J. G.; (2006). "Asfaltenos – Composición, agregación, precipitación". Escuela de Ingeniería Química, Universidad de Los Andes, Venezuela.

- EFTHIM, F. P.; GARNER, J. J.; BILDEN, D. M.; KOVACEVICH, S. T.; Pence, T. C.; (1990). "Evaluation and Treatment of Organic and Inorganic Damage in an Unconsolidated Asphaltic Crude Reservoir". SPE 19412.
- ENGEMOVI; (2010). Ferramenta Motorizada para Inspeção de Dutos. Disponível em: http://www.engemovi.com.br/projeto_trator.htm. Acessado em: 06 de jan. 2010.
- ESCOBEDO, J.; MANSOORI, G. A.; (1995). "Asphaltene and Other Heavy-Organic Particle Deposition During Transfer and Production Operations". SPE 30672.
- ESPACENET; (2010). Disponível em <http://pp.espacenet.com/>. Acessado em 12 de jan. de 2010.
- FROST, K. A.; DAUSSIN, R. D.; VAN DOMELLEN, M. S.; (2008). "New, Highly Effective Asphaltene Removal System With Favorable HSE Characteristics". SPE 112420.
- GALOPPINI, M.; TAMBINI, M.; (1994). "Asphaltene Deposition Monitoring and Removal Treatments: Na Experience in Ultra Deep Wells". SPE 27622.
- HIRSCHBERG, A.; DEJONG, L. N. J.; SCHIPPER, B. A.; MEIJER, J.G.; (1984). "Influence of Temperature and Pressure on Asphaltene Flocculation". SPE 11202.
- Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI). Disponível em www.inpi.gov.br. Acessado em 19 de jan. de 2010.
- IZQUIERDO, A.; RIVAS, O.; (1997). "A Global Approach to Asphaltene Deposition Problems". SPE 37251.
- JAMALUDDIN, A. K. M.; NAZARKO, T. W.; SILLS, S.; FUHR, B. J.; (1996). "Deasphalted Oil: A Natural Asphaltene Solvent". SPE 28994.
- KOKAL, S.; AL-DOKHI, M.; AL-ZUBAIL, M.; AL-SAEED, S.; (2004). "Asphaltene Precipitation in a Saturated Gas-Cap Reservoir". SPE 89967.
- KOKAL, S.; DAWOOD, N.; FONTANILLA, J.; AL-GHAMDI, A.; Nasr-EI-Din, H.; Al-Rufaie, Y.; (2002). "Productivity Decline in Oil Wells Related to Asphaltene Precipitation and Emulsion Blocks". SPE 77767.

- KOKAL, S. L.; SAYEGH, S. G.; (1995). "Asphaltenes: The Cholesterol of Petroleum". SPE 29787.
- LIMANOWKA, W. A. (Andy); VOYTECHEK, M. J. (Mike); (1999). "Asphaltene Deposition Problems in Oil Industry with Focus on Electric Submersible Pump Applications". SPE 56662.
- MARQUES, L. C. C., GONZÁLEZ, G.; MONTEIRO, J. B.; (2004). "A Chemical Approach to Prevent Asphaltenes Flocculation in Light Crude Oils: State-of-the-art". SPE 91019.
- MOREIRA, L. F. B.; GONZÁLEZ, G., LUCAS, E. L.; (1998). "Estudo da Interatividade entre Macromoléculas Asfálticas e Compostos Estabilizantes: LCC e Cardanol". *Polímeros: Ciência e Tecnologia* - Jul/Set – 98, 46-54.
- MORICCA, G.; TRABUCCHI, G.; (1996). "Effective Removal of Asphaltene Deposits from Pipelines and Treating Plants". SPE 36834.
- MULLINS, O. C.; (2008). "Review of the Molecular Structure and Aggregation of Asphaltenes and Petroleomics". SPE 95801.
- NEWBERRY, M. E.; BARKER, K. M.; (2000). "Organic Formation Damage Control and Remediation". SPE 58723.
- OSKUI, G. P.; SALMAN, M.; GHLOUM, E. F.; RASHED, A.; AL MATAR, B. S.; AL-BAHAR, M.; KAHALI, K.; (2006). "Laboratory Technique for Screening Asphaltene Inhibitors for Kuwaiti Reservoirs". SPE 106361.
- PORTAL SÃO FRANCISCO; (2010). Disponível em <http://www.portalsaofrancisco.com.br/alfa/guerra-do-golfo/guerra-do-golfo.php>. Acessado em 12 de jan. de 2010.
- RAMOS, A. C. S.; DELGADO, C. C.; MOHAMED, R. S.; ALMEIDA, V. R.; LOH, W.; (1997). "Reversibility and Inhibition of Asphaltene Precipitation in Brazilian Crude Oils". SPE 38967.
- RODRIGUES, V. F.; NEUMANN, L. F.; MIURA, K.; TINOCO, F. L.; NETTO, J. B. M. L.; DAHER, J. S.; (2007). "Formation Damage History in the Mature Fields of Campos Basin Offshore Brazil". SPE 106389.
- ROGEL, E.; LEON, O.; ESPIDEL, Y.; GONZÁLEZ, Y.; (2001). "Asphaltene Stability in Crude Oils". SPE 72050.

- SANADA, A.; MIYAGAWA, Y.; (2006). "A Case Study of a Successful Chemical Treatment to Mitigate Asphaltene Precipitation and Deposition in Light Crude Oil Field". SPE 101102.
- SCHANTZ, S. S.; STEPHENSON, W. K.; (1991). "Asphaltene Deposition: Development and Application of Polimeric Asphaltene Dispersants". SPE 22783.
- SEED; (2010). Disponível em <http://www.seed.slb.com/v2/FAQView.cfm?ID=1181&Language=PT>. . Acessado em 6 de fev. de 2010.
- SHEDID, S. A.; ABBAS, E. A. A.; (2005). "An Experimental approach of the Reversibility of Asphaltene Deposition Under Dynamic Flow Conditions". SPE 92159.
- SPEIGHT, J.G.; (1980). "The Chemist and Technology of Petroleum" Marcel-Dekker, New York.
- SQUICCIARINI, M.; YEN, A.; SMITH, D. F.; RODGERS, R. P.; MARSHALL, A. G.; KLEIN, G. C.; (2007). "Characterization of the Chemical Properties of Crude Oils to Explain Observed Asphaltene Inhibitor Specificity". SPE 106209.
- SZKLO, A.S.; (2005). "Fundamentos do Refino do Petróleo". Rio de Janeiro: Interciência: PETROBRAS.
- THAVER, R., NICOLL, D.C. and DICK G.; (1989). "Asphaltene Deposition in Production Facilities". SPE 18473.
- THOMAS, F. B.; BENNION, D. B.; (1999). "Development and Evaluation of Paraffin Technology: Current Status". SPE 50561.
- THOMAS, J.E.; Organizador. (2001) – "Fundamentos de Engenharia de Petróleo" Rio de Janeiro: Interciência: PETROBRAS.
- UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE (USPTO); (2010). Disponível em: www.uspto.gov. Acessado em: 06 de jan. de 2010.
- WANG, J. X.; BROWER, K. R.; BUCKLEY, J. S.; (2000). "Observation of Asphaltene Desestabilization at Elevated Temperature and Pressure". SPE 67856.
- WANG, S.; CIVAN, F.; (2005). "Preventing Asphaltene Deposition in Oil Reservoirs by Early Water Injection". SPE 94268.
- WASSERMAN, A.; PLACHTA, I.; (1994) – "Petroquímica: Introdução". Rio de Janeiro: McKlausen Editora.

- WILSON, A. D.; BOEK, E. S.; LADVA, H. K.; CRAWSHAW, J.; Padding, J. T.; (2009). "Recent Developments in the Deposition of Colloidal Asphaltene in Capillary Flow: Experiments and Mesoscopic Simulation". SPE 122197.
- YEN, A.; YIN, Y. R. Y.; ASOMANING, S.; (2001). "Evaluating Asphaltene Inhibitors: Laboratory Tests and Field Studies". SPE 65376.

ANEXO I

Patentes sobre dispersantes de
asfaltenos

Base: USPTO

	N° da patente	Titulo	Origem	Ano
1	7,632,785	Method for simultaneous removal of asphaltene, and/or paraffin and scale from producing oil wells	Pessoa Física (Bakersfield, CA)	2009
2	7,598,209	Porous composites containing hydrocarbon-soluble well treatment agents and methods for using the same	BJ Services Company (Houston, TX)	2009
3	7,579,303	Polar solvent-asphaltene dispersant method for upgrading heavy oils	Exxonmobil Research and Engineering Company (Annandale, NJ)	2009
4	7,500,522	Fluid with asphaltene control	Innovative Chemical Technologies Canada Ltd. (Calgary, CA)	2009
5	7,497,261	Method for simultaneous removal of asphaltene and/or paraffin and scale from producing oil wells	Pessoa Física (Bakersfield, CA)	2009
6	7,449,429	System for treating petroleum and petrochemical slop oil and sludge wastes	Malcera, L.L.C. (Metairie, LA)	2008
7	7,296,627	Method for simultaneous removal of asphaltene, and/or paraffin and scale from producing oil wells	Pessoa Física (Taft, CA)	2007
8	7,150,785	High performance asphalt using alkyl aromatic sulfonic acid asphaltene dispersants	ExxonMobil Research and Engineering Company (Annandale, NJ)	2006
9	7,122,112	Compounds containing amide and carboxyl groups as asphaltene dispersants in crude oil	Rohm and Haas Company (Philadelphia, PA)	2006
10	7,097,759	Carbonyl, thiocarbonyl or imine containing compounds as asphaltene dispersants in crude oil	Rohm and Haas Company (Philadelphia, PA)	2006
11	6,783,582	System for treating petroleum and petrochemical slop oil and sludge wastes	Nuritech, LLC (Louisiana) (New Orleans, LA)	2004

12	6,488,724	Heavy oils having improved properties and an additive therefor	Clariant GmbH (Frankfurt, DE)	2002
13	6,322,621	Chemical method of liquefaction and dispersion of paraffin waxes, asphaltenes and coke derived from various sources	Nuritech, LLC (LA) (Metairie, LA)	2001
14	6,313,367	Inhibition of asphaltene deposition in crude oil production systems	Baker Hughes Incorporated (Houston, TX)	2001
15	6,204,420	Synergistic mixtures of phosphoric esters with carboxylic acids or carboxylic acid derivatives as asphaltene dispersants	Clariant GmbH (Frankfurt, DE)	2001
16	6,187,172	Viscosity reduction of crude oils and residuums	Marathon Oil Company (Houston, TX)	2001
17	6,180,683	Synergistic mixtures of alkylphenol-formaldehyde resins with oxalkylated amines as asphaltene dispersants	Clariant GmbH (Frankfurt, DE)	2001
18	6,063,146	Ethercarboxylic acids as asphaltene dispersants in crude oils	Clariant GmbH (Frankfurt, DE)	2000
19	6,048,904	Branched alkyl-aromatic sulfonic acid dispersants for solublizing asphaltenes in petroleum oils	Exxon Research and Engineering Co. (Florham Park, NJ)	2000
20	5,504,063	Asphaltene removal composition and method	Petrolite Corporation (St. Louis, MO)	1996
21	5,494,607	Alkyl substituted phenol-polyethylenepolyamineformaldehyde resins as asphaltene dispersants	Nalco Chemical Company (Naperville, IL)	1996
22	5,466,387	Oil-soluble adducts of disuccinimides and anhydrides of unsaturated bicarboxylic aliphatic acids	Agip Petroli S.p.A. (Rome, IT)	1995
23	5,423,901	Method for the conditioning of gas containing entrained asphaltenes for pipeline transportation	Corpoven, S.A. (Caracas, VE)	1995

24	5,354,505	Composition for the conditioning of gas containing entrained asphaltenes	Corpoven, S.A. (Caracas, VE)	1994
25	5,214,224	Dispersing asphaltenes in hydrocarbon refinery streams with .alpha.-olefin/maleic anhydride copolymer	Pessoa Fisica (Sugar Land, TX)	1993
26	5,207,891	Composition of matter for oligomeric aliphatic ether asphaltenes as asphaltene dispersants	Texaco Inc. (White Plains, NY)	1993
27	5,202,056	Composition of matter for oligomeric aliphatic ethers as asphaltene dispersants	Texaco Inc. (White Plains, NY)	1993
28	5,156,975	Field dispersant test for determining the fouling tendency of a crude oil process	Nalco Chemical Company (Naperville, IL)	1992
29	5,143,594	Refinery anti-foulant - asphaltene dispersant	Nalco Chemical Company (Naperville, IL)	1992
30	5,130,473	Dithiocarbamate compounds	Petrolite Corporation (St. Louis, MO)	1992
31	5,112,505	Certain dithiocarbamates and method of use for reducing asphaltene precipitation in asphaltenic reservoirs	Petrolite Corporation (St. Louis, MO)	1992
32	5,104,556	Oil well treatment composition	Mirada Bay Petroleum Products, Inc. (Lexington, KY)	1992
33	5,100,531	Refinery anti-foulant - asphaltene dispersant	Nalco Chemical Company (Naperville, IL)	1992
34	5,073,248	Asphaltene dispersants - inhibitors	Nalco Chemical Company (Naperville, IL)	1991
35	5,021,498	Asphaltene dispersants - inhibitors	Nalco Chemical Company (Naperville, IL)	1991

36	4,931,164	Antifoulant additive for light end hydrocarbons	Exxon Chemical Patents Inc. (Linden, NJ)	1990
----	-----------	---	---	------

ANEXO II

Patentes sobre dispersantes de
asfaltenos

Base: Espacenet

	N° da patente	Título	Origem	Ano
1	US2009152163 (A1)	SYSTEM FOR TREATING PETROLEUM AND PETROCHEMICAL SLOP OIL AND SLUDGE WASTES	Pessoa Física [US]	2009
2	WO2008068624 (A2)	ASPHALT DISPERSAL, ANTI-FOULING AND ANTI-GUMMING ADDITIVES AND METHOD FOR OBTAINING SAME	ECOPETROLS A [CO]	2008
3	WO2008010923 (A2)	METHOD FOR REMOVING ASPHALTENE DEPOSITS	INEOS USA LLC [US]	2008
4	CN1982421 (A)	Asphaltene dispersants for petroleum products	ROHM & HAAS [US]	2007
5	US2007124990 (A1)	Asphaltene dispersants for petroleum products	Pessoa Física [US]	2007
6	US2007221539 (A1)	Additives for crude oils	CLARIANT PRODUKTE DEUTSCHLAND	2007
7	WO2006047745 (A1)	ASPHALTENE INHIBITION	LUBRIZOL CORP [US]	2006
8	CN1757700 (A)	Formulations useful as asphaltene dispersants in petroleum products	ROHM & HAAS [US]	2006
9	US2006079434 (A1)	Formulations useful as asphaltene dispersants in petroleum products	Pessoa Física [US & VE]	2006
10	WO2006012622 (A2)	CHEMICAL COMPOSITION OF MATTER FOR THE LIQUEFACTION AND DISSOLUTION OF ASPHALTENE AND PARAFFIN SLUDGES INTO PETROLEUM CRUDE OILS AND REFINED PRODUCTS AT AMBIENT TEMPERATURES AND METHOD OF USE	NURITCHEM L L C [US]	2006
11	CA2512192 (A1)	HIGH PERFORMANCE ASPHALT USING ALKYL AROMATIC SULFONIC ACID ASPHALTENE DISPERSANTS	EXXONMOBIL RES & ENG CO [US]	2006
12	CA2512178 (A1)	POLAR SOLVENT - ASPHALTENE DISPERSANT METHOD FOR UPGRADING HEAVY OILS	EXXONMOBIL RES & ENG CO [US]	2006

13	CA2502329 (A1)	METHOD AND SYSTEM FOR INHIBITING DEWATERING OF ASPHALTENE FLOCS IN A BITUMEN FROTH SEPARATION VESSEL	CHEVRON CANADA LTD [CA]; SHELL CANADA LTD [CA]; WESTERN OIL SANDS L P [CA]	2006
14	US2005193923 (A1)	System for treating petroleum and petrochemical slop oil and sludge wastes	MALCERA, L.L.C [US]	2005
15	US2004072361 (A1)	Branched alkyl-aromatic sulfonic acid dispersants for dispersing asphaltenes in petroleum oils	EXXONMOBIL RES & ENG CO [US]	2004
16	WO2004002994 (A2)	NOVEL PHOSPHONOCARBOXYLIC ACID ESTERS	RHODIA CONSUMER SPECIALITIES L [GB]	2004
17	US2004238404 (A1)	Compounds containing amide and carboxyl groups as asphaltene dispersants in crude oil	ROHM AND HAAS COMPANY [US]	2004
18	US2004232043 (A1)	Amine-unsaturated acid adducts as asphaltene dispersants in crude oil	Pessoa Física [US]	2004
19	US2004235676 (A1)	Carbonyl, thiocarbonyl or imine containing compounds as asphaltene dispersants in crude oil	ROHM AND HAAS COMPANY [US]	2004
20	US2004232044 (A1)	Oil-soluble imine-acid reaction products as asphaltene dispersants in crude oil	Pessoa Física [US]	2004
21	US2004232042 (A1)	Amine-acid reaction products as asphaltene dispersants in crude oil	Pessoa Física [US]	2004
22	MXPA03003370 (A)	AMINE-ACID REACTION PRODUCTS AS ASPHALTENE DISPERSANTS IN CRUDE OIL.	ROHM & HAAS [US]	2005
23	MXPA03003366 (A)	AMINE-UNSATURATED ACID ADDUCTS AS ASPHALTENE DISPERSANTS IN CRUDE OIL.	ROHM & HAAS [US]	2005
24	MXPA03003365 (A)	CARBONYL, THIOCARBONYL OR IMINE CONTAINING COMPOUNDS AS ASPHALTENE DISPERSANTS IN CRUDE OIL.	ROHM & HAAS [US]	2005
25	MXPA03003359 (A)	OIL-SOLUBLE IMINE-ACID REACTION PRODUCTS AS ASPHALTENE DISPERSANTS IN CRUDE OIL.	ROHM & HAAS [US]	2005

26	EP1359209 (A2)	Compounds containing amide and carboxyl groups as asphaltene dispersants in crude oil	ROHM & HAAS [US]	2003
27	US2004110877 (A1)	Suspension comprising multiple surface active agents for treating oilfield fluids and gases and a method of making and using the same	Pessoa Física [US]	2004
28	MXPA02007131 (A)	INHIBITION OF ASPHALTENE DEPOSITION IN CRUDE OIL PRODUCTION SYSTEMS.	BAKER HUGHES INC [US]	2002
29	EA004278 (B1)	MAINTENANCE OF OIL PRODUCTION AND REFINING EQUIPMENT	ICI PLC [GB]	2004
30	CA2298880 (A1)	INHIBITION OF ASPHALTENE DEPOSITION IN CRUDE OIL PRODUCTION SYSTEMS	BAKER HUGHES INC [US]	2000
31	WO0032546 (A1)	BRANCHED ALKYL-AROMATIC SULFONIC ACID DISPERSANTS FOR SOLUBILIZING ASPHALTENES IN PETROLEUM OILS	EXXON RESEARCH ENGINEERING CO [US]	2000
32	US6204420 (B1)	Synergistic mixtures of phosphoric esters with carboxylic acids or carboxylic acid derivatives as asphaltene dispersants	CLARIANT GMBH [US]	2001
33	US6187172 (B1)	Viscosity reduction of crude oils and residuums	MARATHON OIL CO [US]	2001
34	FR2789999 (A1)	Process for the treatment of hydrocarbon mixtures uses substituted amino acids to precipitate asphaltenes in heavy fuels and crude petroleum	ARC CHIMIE [FR]	2000
35	US6063146 (A)	Ethercarboxylic acids as asphaltene dispersants in crude oils	CLARIANT GMBH [DE]	2000
36	US6180683 (B1)	Synergistic mixtures of alkylphenol-formaldehyde resins with oxalkylated amines as asphaltene dispersants	CLARIANT GMBH [US]	2001
37	WO9816595 (A1)	USE OF SARCOSINATES AS ASPHALTENE DISPERSANTS	CLARIANT GMBH [DE]	1998
38	WO9816718 (A2)	USE OF ALKANESULPHONIC ACIDS AS ASPHALTENE DISPERSANTS	CLARIANT GMBH [DE]	1998

39	US5423901 (A)	Method for the conditioning of gas containing entrained asphaltenes for pipeline transportation	CORPOVEN S A [VE]	1995
40	US5494607 (A)	Alkyl substituted phenol-polyethylenepolyamine-formaldehyde resins as asphaltene dispersants	NALCO CHEMICAL CO [US]	1996
41	GB2279964 (A)	Surface active composition for conditioning a gas containing entrained asphaltenes	CORPOVEN S A [VE]	1995
42	US5214224 (A)	Dispersing asphaltenes in hydrocarbon refinery streams with alpha-olefin/maleic anhydride copolymer	Pessoa Física [US]	1993
43	CA2066397 (A1)	REFINERY ANTI-FOULANT- ASPHALTENE DISPERSANT	NALCO CHEMICAL CO [US]	1992
44	US5207891 (A)	Composition of matter for oligomeric aliphatic ether asphaltenes as asphaltene dispersants	TEXACO INC [US]	1993
45	US5202056 (A)	Composition of matter for oligomeric aliphatic ethers as asphaltene dispersants	TEXACO INC [US]	1993
46	US5143594 (A)	Refinery anti-foulant - asphaltene dispersant	NALCO CHEMICAL CO [US]	1992
47	US5100531 (A)	Refinery anti-foulant - asphaltene dispersant	NALCO CHEMICAL CO [US]	1992
48	US5073248 (A)	Asphaltene dispersants - inhibitors	NALCO CHEMICAL CO [US]	1991
49	CA2029465 (A1)	ASPHALTENE DISPERSANTS-INHIBITORS	NALCO CHEMICAL CO [US]	1991
50	JP2238091 (A)	SLUDGE DISPERSANT FOR HEAVY OIL AND STABILIZED HEAVY OIL COMPOSITION CONTAINING SAME	KASHIMA SEKUYU KK [JP]	1990
51	EP0198225 (A2)	Means against the precipitation and sedimentation of asphaltenes and the like.	AKZO GMBH [DE]	1986

ANEXO III

Patentes sobre dispersantes de
asfaltenos

Base: INPI

	N° da patente	Título	Origem	Ano
1	PI0604948-6 A2	COMPOSIÇÃO, E, METODO PARA A DISPERSAO DE ASFALTENOS EM OLEO BRUTO PESADO OU OLEO COMBUSTIVEL RESIDUAL	Rohm And Haas Company (US)	2006
2	PI0504420-0 A2	COMPOSIÇÃO, E, METODO PARA DISPERSAR ASFALTENOS EM OLEO BRUTO PESADO OU OLEO COMBUSTIVEL RESIDUAL	Rohm and Haas Company (US)	2005
3	PI0215153-7 A2	APLICAÇÃO DE ALQUILFENOLFORMALDEIDOS PARA A ESTABILIZAÇÃO DE ASFALTENOS NO OLEO BRUTO	Cognis Deutschland GmbH & Co. KG (DE)	2002
4	PI0210319-2 A2	METODO PARA A SOLUBILIZAÇÃO DE ASFALTENOS EM UMA MISTURA DE HIDROCARBONETO CONTENDO ASFALTENOS, E, MISTURA DE HIDROCARBONETO	Shell Internationale Research Maatschappij B.V. (NL)	2002
5	PI0113544-9 A2	APLICAÇÃO DE POLIESTERAMIDAS PARA A ESTABILIZAÇÃO DE ASFALTENOS EM OLEO BRUTO	Cognis Deutschland GMBH & CO. KG. (DE)	2001
6	PI0109728-8 A2	METODO PARA REMOVER, OU EVITAR, OU INIBIR A DEPOSIÇÃO, EM UM POÇO, DUTO OU VASO, DE ASFALTENOS E/OU CERAS DE PETROLEO	Imperial Chemical Industries PLC (GB)	2001
7	PI0014631-5 A2	INIBIDORES DE ASFALTENO	Cognis Deutschland GmbH & Co. KG (DE)	2000
8	PI0001269-6 A2	METODO E COMPOSIÇÃO PARA INIBIR A DEPOSIÇÃO DE ASFALTENO EM UM HIDROCARBONETO	Baker Hughes Incorporated (US)	2000
9	PI9811691-6 A2	ACIDOS ETER-CARBOXILICOS COMO DISPERSANTES DE ASFALTENOS EM OLEOS BRUTOS.	Clariant GMBH (DE)	1998
10	PI9712323-4 A2	APLICAÇÃO DE ACIDOS ALCANOSSULFONICOS COMO DISPERSANTES DE ASFALTENOS	Clariant Gmbh (DE)	1997
11	PI9501165-0 B1	PROCESSO PARA ESTABILIZAR ASFALTENOS EM PETROLEOS E SEUS DERIVADOS	Pessoa Física (BR/RJ)	1995