

(12) PEDIDO INTERNACIONAL PUBLICADO SOB O TRATADO DE COOPERAÇÃO EM MATÉRIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organização Mundial da
Propriedade Intelectual
Secretaria Internacional



(10) Número de Publicação Internacional
WO 2012/162766 A1

(43) Data de Publicação Internacional
6 de Dezembro de 2012 (06.12.2012) **WIPO | PCT**

(51) Classificação Internacional de Patentes :
C10G 7/00 (2006.01) *C10C 3/06* (2006.01)

(21) Número do Pedido Internacional :
PCT/BR2011/000157

(22) Data do Depósito Internacional :
27 de Maio de 2011 (27.05.2011)

(25) Língua de Depósito Internacional : Português

(26) Língua de Publicação : Português

(71) Requerente (para todos os Estados designados, exceto US) : **PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. - PETROBRAS** [BR/BR]; Avenida República do Chile n°. 65, Centro, Rio de Janeiro - RJ, Cep:20035-900 (BR).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Requerentes (para US unicamente) : **DE CASTRO, Luiz Depine** [BR/BR]; Av. Nossa Senhora de Copacabana, 126, Ap. 401, Cep: 22020-001, Rio de Janeiro, RJ (BR). **MONTEIRO DE CASTRO DUTRA, Carlos Henrique** [BR/BR]; Rua Geminiano Góis N° 1060, Apt. 501, Freguesia, Rio de Janeiro - RJ, Cep: 22743-670 (BR). **FERRAZ DE SOUZA, Wladimir** [BR/BR]; Av. Sernambetiba N° 6250, Apt. 1304, Barra da Tijuca, Rio de Janeiro - RJ, Cep: 22630-012 (BR).

(74) Mandatário : **BARATELLI JUNIOR, Fernando**; Petróleo Brasileiro S.A. - Petrobras, Avenida Horácio Macedo, 950, Cidade Universitária, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro - RJ Cep: 21941-915 (BR).

(81) Estados Designados (sem indicação contrária, para todos os tipos de proteção nacional existentes) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados Designados (sem indicação contrária, para todos os tipos de proteção regional existentes) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasiático (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), Europeu (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(Continua na página seguinte)

(54) Title : METHOD FOR PRODUCING PETROLEUM PITCH

(54) Título : PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE PICHE DE PETRÓLEO

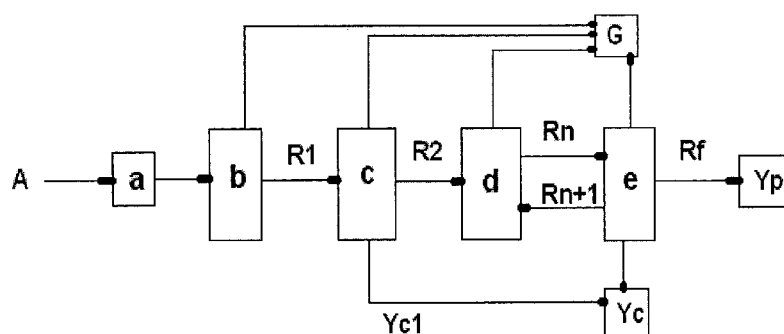


FIG. 1

(57) Abstract : Petroleum pitch is produced, from a load of petroleum hydrocarbons that are constituents of a load of decanted oil, in a reactor that is set up for carrying out the method under atmospheric pressure. In the method, the load is subjected to the steps of heating under reflux conditions and distillation with the removal of generated volatile products, wherein the gaseous products are eliminated in each step and the residual products that are successively generated make up a final residue that is recovered as a predominantly isotropic petroleum pitch.

(57) Resumo : A partir de uma carga de hidrocarbonetos de petróleo constituintes de uma carga de óleo decantado, se obtém um piche de petróleo, em um reator configurado para o processo à pressão atmosférica. No processo, a carga é submetida a etapas de aquecimento em condições de refluxo e de destilação com retirada de produtos voláteis gerados, em que os produtos gasosos são eliminados em cada etapa e os produtos residuais sucessivamente gerados constituem um resíduo final recuperado como um piche de petróleo predominantemente isotrópico.



WO 2012/162766 A1



Declarações sob a Regra 4.17 :

Publicado:

— *relativa a divulgações não prejudiciais ou exceções à* — *com relatório de pesquisa internacional (Art. 21(3))*
falta de novidade (Regra 4.17(v))

PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE PICHE DE PETRÓLEO

CAMPO DA INVENÇÃO

Piches de petróleo são aplicáveis na fabricação de diversos materiais de carbono, podendo ser produzidos na indústria de petróleo a
5 partir de uma carga de óleo decantado.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

Piches, em geral, são produtos ricos em carbono, e constituem matérias-primas largamente utilizadas para a produção de uma variedade de materiais de carbono, tais como: anodos de carbono para fusão de
10 alumínio, eletrodos de grafite para a indústria de aços, fibras de carbono, grafites poligranulados ou compósitos carbono-carbono.

Em sua origem, os processos de destilação para produção de piche utilizavam como matéria-prima o alcatrão de hulha gerado em coquearias de usinas siderúrgicas a partir do carvão mineral. No entanto, problemas
15 ambientais incentivaram o desenvolvimento de produtos a partir de matérias-primas provenientes do processamento de petróleo.

A partir de então, os piches de petróleo vêm sendo produzidos por destilação de um óleo decantado, também conhecido como resíduo aromático que apresenta elevado teor de aromáticos, com BMCI superior a
20 120 (BMCI - Bureau of Mines Correlation Index).

O óleo decantado é um resíduo oriundo de unidades de craqueamento catalítico fluido no refino de petróleo, sendo usualmente reprocessado nas unidades de refino para a produção de coque ou utilizado como diluente de óleo combustível. Portanto, constitui uma
25 aplicação de maior valor econômico a obtenção de piches de petróleo a partir da destilação de óleo decantado.

Na destilação de um óleo decantado, a temperaturas de até 470°C, observam-se mecanismos concorrentes de reação dos constituintes da carga, incluindo: craqueamento térmico, reticulação, polimerização,
30 policondensação e oxidação. Estas reações acarretam o aumento da

massa molecular média dos constituintes do piche de petróleo produzido, e, conseqüentemente, contribuem para as propriedades físico-químicas diferenciadas do produto.

Por exemplo, a anisotropia de piches de petróleo decorre de reações que provocam aumento de massa molecular dos hidrocarbonetos constituintes da carga, tais como as reações de policondensação de moléculas menores em moléculas aromáticas planares e maiores. Desta forma, a anisotropia é uma característica da matéria-prima, por exemplo, útil para a fiação de fibras de carbono de alta resistência mecânica, uma vez que a anisotropia diz respeito à existência de grandes domínios altamente orientados que contribuem para as propriedades do material fabricado.

Portanto, as propriedades dos materiais de carbono fabricados a partir de piches de petróleo dependem das características da matéria-prima utilizada.

Os hidrocarbonetos constituintes de um óleo decantado podem reagir de modo controlado, em condições específicas de processo, e produzir piches de petróleo com características diferenciadas de: ponto de amolecimento - PA, insolúveis em tolueno - IT, e insolúveis em quinolina - IQ. Estas propriedades são usualmente determinadas em laboratório por testes padronizados ASTM D-3104, D-4312 e D-2318, respectivamente, ou por normas internacionais equivalentes.

Em processos convencionais, em uma única etapa de destilação, são usualmente produzidos piches de petróleo com ponto de amolecimento entre 80°C e 120°C, insolúveis em tolueno entre 10% e 20% em massa, e insolúveis em quinolina entre 1% e 3% em massa. Entretanto, na literatura especializada e em documentos de patentes se verificam alternativas para processos de destilação de óleo decantado, não só para melhorar o rendimento como também para obter piches de petróleo que apresentem propriedades diferenciadas desejáveis para a

fabricação de diferentes materiais de carbono.

Por exemplo, a patente US 4,705,618 ensina um processo no qual se aquece um óleo decantado contendo menos que 5% em massa de insolúveis em quinolina, em um aquecedor tubular sob condições de
5 pressão, temperatura e tempo definidos. O efluente do aquecedor é transferido para uma coluna de destilação para separar: produtos leves e um piche intermediário do qual se obtém um piche ligante útil para preparação de fibras de carbono.

A patente US 4,931,162 também ensina um processo de obtenção
10 de piche útil à produção de fibras de carbono, a partir da destilação de uma corrente de resíduo aromático com ponto de ebulição inicial de 390°C e isenta de mesofase. A destilação, sob pressão atmosférica, gera um resíduo, com pelo menos 5% de mesofase, que é submetido a um tratamento térmico na faixa de temperatura entre 370°C e 420°C, e em
15 presença de gás inerte, para conversão das resinas e obtenção de um piche mesofásico.

Em especial, o pedido de patente WO2010038026 ensina um processo de destilação de óleo decantado para aumentar o rendimento em piches ligantes com propriedades melhoradas. O processo inclui uma
20 etapa de tratamento térmico com refluxo dos produtos voláteis gerados e posterior destilação em uma única etapa para recuperação de um resíduo de petróleo. Entretanto, este processo não viabiliza a produção de piches predominantemente isotrópicos com propriedades de piche ligantes, isto é: insolúveis em tolueno na faixa entre 30% e 40% em massa, insolúveis em
25 quinolina na faixa entre 3% e 25% em massa, e ponto de amolecimento entre 100°C e 120°C, tal como se pode depreender do processo descrito e reivindicado a seguir.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Piches de petróleo predominantemente isotrópicos, ou seja, com um
30 teor de mesofase menor que 50%, podem ser produzidos por reações dos

hidrocarbonetos de petróleo constituintes de uma carga de óleo decantado, pré-aquecida, que é submetida a etapas alternadas de aquecimento em condições de refluxo e de destilação com retirada de produtos voláteis gerados nas reações, até obter produtos residuais que

5 constituem o produto final do processo.

Simultaneamente, podem ocorrer reações de craqueamento térmico, reticulação, polimerização, policondensação e oxidação dos hidrocarbonetos. Tais reações levam ao aumento da massa molecular média dos constituintes de um piche de petróleo, e, conseqüentemente,

10 contribuem para as propriedades físico-químicas diferenciadas do produto final do processo descrito a seguir.

Para operacionalizar o processo, em suas etapas, se utiliza um reator especialmente configurado e vasos para recuperar os produtos gerados, sendo o reator constituído por um vaso de reação ao qual estão

15 acoplados: um sistema de aquecimento externo; um sistema de resfriamento e condensação de produtos; um sistema de aquecimento interno direto; e um sistema mecânico para revolver e homogeneizar a massa de carga e de produtos residuais gerados no interior do vaso.

Resumidamente, o processo descrito a seguir utiliza um reator

20 configurado de modo a permitir o controle seletivo das reações dos constituintes de uma carga de óleo decantado. E, além de maximizar o rendimento na produção de piche de petróleo, o processo flexibiliza a produção, em especial de piches ligantes que apresentam propriedades físico-químicas diferenciadas, tais como: ponto de amolecimento entre

25 100°C e 120°C, insolúveis em tolueno de aproximadamente 30% em massa e insolúveis em quinolina de aproximadamente 10% em massa.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

A Figura 1 apresenta um macrofluxo do processo com suas etapas: (a) pré-aquecimento da carga; (b) aquecimento em condições de um

30 primeiro refluxo, gerando: produtos gasosos (G) e produtos residuais (R1);

(c) destilação dos produtos residuais (R_1), gerando produtos voláteis condensados (Y_c), produtos gasosos (G) e produtos residuais (R_2); (d) aquecimento em condições de refluxo dos produtos residuais (R_2), gerando: produtos gasosos (G) e produtos residuais (R_n); (e) destilação dos produtos residuais (R_n), gerando: produtos gasosos (G), produtos voláteis condensados (Y_c) e produtos residuais (R_{n+1}), retornando à etapa (d) até recuperar produtos residuais (R_f) que constituem um piche de petróleo (Y_p).

A Figura 2 apresenta as curvas de evolução de temperatura ($^{\circ}\text{C}$) de reação em função do tempo (h), para 4 testes (A, B, C e D) que ilustram a produção de piches de petróleo a partir de um óleo decantado OD1.

A Figura 3 apresenta as curvas de evolução de temperatura ($^{\circ}\text{C}$) de reação em função do tempo (h), para 3 testes (E, F e G) que ilustram a produção de piches de petróleo a partir de um óleo decantado OD2.

15 **DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO**

O processo descrito a seguir viabiliza a produção de um piche de petróleo, predominantemente isotrópico, com propriedades diferenciadas para diversas aplicações industriais, incluindo a fabricação de anodos na indústria de alumínio e de eletrodos de grafite para a indústria siderúrgica.

20 O piche de petróleo obtido, em especial piches ligantes, apresenta como propriedades físico-químicas diferenciadas: ponto de amolecimento entre 100°C e 120°C , insolúveis em tolueno de aproximadamente 30% em massa, e insolúveis em quinolina de aproximadamente 10% em massa.

O processo envolve reações dos hidrocarbonetos de petróleo constituintes de uma carga de óleo decantado, contendo preferencialmente entre 30% e 80% em massa de aromáticos, e se operacionaliza em um reator configurado para permitir o controle seletivo das reações dos constituintes da carga, à pressão atmosférica, segundo suas etapas:

30 a) pré-aquecimento da carga até a temperatura inicial de reação;

- 5 b) aquecimento contínuo e uniforme, em condições de um primeiro refluxo, à temperatura inicial de reação entre 300°C e 370°C, por um tempo suficiente para promover reações dos hidrocarbonetos constituintes, em fase líquida homogênea, com reação dos hidrocarbonetos constituintes, gerando: produtos gasosos que são eliminados; e produtos residuais nas condições de reação;
- 10 c) destilação dos produtos residuais gerados na etapa b), até uma temperatura máxima entre 380°C e 450°C, gerando: produtos residuais; produtos gasosos que são eliminados; e produtos voláteis que são retirados por condensação na proporção entre 5% e 60% em massa em relação à carga;
- 15 d) aquecimento contínuo e uniforme dos produtos residuais gerados na etapa de destilação anterior, em condições de refluxo à temperatura entre 5°C e 50°C abaixo da temperatura máxima da destilação, por um tempo entre 1 e 60 vezes menor que o do aquecimento na etapa b), para promover reações, gerando: produtos gasosos que são eliminados; e produtos residuais nas condições de reação;
- 20 e) destilação dos produtos residuais gerados na etapa d), até a temperatura máxima entre 390°C e 485°C, gerando: produtos gasosos que são eliminados; produtos voláteis que são retirados por condensação; e produtos residuais;
- 25 f) repetição sequencial das duas etapas anteriores, d) e e), até obter produtos residuais que constituem um piche de petróleo com rendimento em relação à carga entre 30% e 60% em massa, e
- g) recuperação do piche de petróleo, sob refrigeração, para especificar um produto final predominantemente isotrópico.

A carga de óleo decantado, proveniente de um processo de craqueamento catalítico fluido, é constituída por hidrocarbonetos com ponto de ebulição maior que 343°C, daí que o pré-aquecimento da carga

30

visa à homogeneização e condução da carga às condições de reação entre 300°C e 370°C.

Para o aquecimento em uma primeira condição de refluxo, a depender dos constituintes da carga, deve ser observado um tempo entre 5 1 e 120 horas, preferencialmente entre 1 e 90 horas, e mais preferencialmente entre 1 e 60 horas. Em refluxo, os produtos voláteis atuam como uma fase solvente para os produtos residuais gerados, e, como consequência, são inibidas as reações de policondensação das moléculas de maior massa molecular e facilitadas as reações de 10 craqueamento, minimizando, em um primeiro momento, a geração de produtos insolúveis em quinolina. Daí que na etapa de destilação, a massa de produtos voláteis retirados deve estar entre 5% e 60% em massa em relação à carga e preferencialmente entre 5% e 40% em massa.

Nas etapas seguintes de aquecimento em condições de refluxo, a 15 temperaturas acima de 400°C, se decompõem quase completamente as moléculas de hidrocarbonetos parafínicos, e ocorrem reações de desalquilação de alquil-aromáticos e reações de condensação de aromáticos das frações mais leves.

Portanto, após a primeira destilação, à temperatura máxima entre 20 380°C e 450°C, nas etapas seguintes de aquecimento em condições de refluxo à temperatura entre 5°C e 50°C abaixo da temperatura máxima da destilação, seletivamente ocorrem as reações de condensação que aumentam a concentração de insolúveis, tanto em tolueno como em quinolina, sem o aumento acentuado do ponto de amolecimento do piche 25 produzido.

No início de cada etapa de aquecimento em condições de refluxo, após etapas de destilação, deve ser controlado o abaixamento de temperatura de modo a tornar mais brandas as condições do processo, inibindo assim as reações que levam ao aumento do ponto de 30 amolecimento do piche produzido. Por esta razão, o abaixamento de

temperatura, preferencialmente, deve ser controlado na faixa entre 5°C e 30°C, pela temperatura no resfriamento dos produtos voláteis. Da mesma forma, o tempo de cada etapa de aquecimento em refluxo deve ser estabelecido na faixa entre 1 e 60 vezes menor que o da etapa de primeiro
5 refluxo inicial, e preferencialmente entre 1 e 20 vezes menor.

A repetição das duas etapas, isto é, de aquecimento em condições de refluxo e de destilação, visa ajustar as propriedades físico-químicas do piche de petróleo recuperado ao final do processo, tal repetição podendo se realizar entre 1 e 10 vezes, e preferencialmente entre 1 e 5 vezes, até
10 obter produtos residuais que constituem o produto final especificado.

Ao final do processo, o resíduo é retirado e imediatamente refrigerado de modo a interromper as reações que ainda poderiam gerar características indesejáveis, diferentes daquelas definidas para o produto final obtido.

15 Para operacionalizar o processo, se deve utilizar um reator configurado para este fim, tendo: um vaso de reação; um sistema de aquecimento externo ao vaso de reação; um sistema de aquecimento interno ao vaso de reação para aquecimento direto da carga e de produtos gerados nas reações do processo; e um sistema mecânico interno para
20 revolver e homogeneizar diretamente a carga e os produtos gerados nas etapas do processo; devendo o vaso de reação ser constituído por pelo menos:

- i. uma entrada para a carga;
- ii. uma saída de topo adaptada a um sistema de resfriamento para
25 opcionalmente estabelecer as condições de refluxo de produtos voláteis gerados ou de retirada de gases e produtos voláteis; e
- iii. uma saída no fundo do vaso de reação, para retirada dos produtos residuais gerados.

A seguir, os exemplos ilustram o processo para obtenção de piches
30 de petróleo com propriedades diferenciadas, em testes realizados em uma

unidade protótipo com capacidade de até 75 kg constituída por: um reator configurado para o processo, um vaso coletor para o condensado gerado e um vaso coletor para o resíduo – piche de petróleo.

Nos experimentos foram utilizadas duas cargas de óleo decantado OD1 e OD2, com teor de aromáticos de 64,4%*m/m* e 65,5%*m/m*, respectivamente, processadas à pressão atmosférica segundo as seguintes variáveis:

T1 – temperatura inicial do primeiro refluxo, °C;

T2 – temperatura inicial do segundo refluxo, °C

10 t_1 – tempo do primeiro aquecimento em condições de refluxo, hora;

t_2 – tempo do segundo aquecimento em condições de refluxo, hora;

Os rendimentos obtidos estão expressos como % em massa em relação à carga:

Yc₁- condensado retirado na primeira etapa de destilação;

15 Yp - rendimento em piche;

Yc - rendimento em condensado total;

E os piches de petróleo foram analisados em laboratório, segundo as seguintes propriedades:

20 PA – ponto de amolecimento do piche de petróleo, método ASTM D-3104;

IT – insolúveis em tolueno no piche de petróleo, método ASTM D-4312;

IQ – insolúveis em quinolina, método ASTM D-2318.

Exemplo 1:

25 Os dados apresentados na Tabela 1 correspondem a 4 testes (A, B, C e D) realizados com aproximadamente 65 kg da carga OD1 na unidade protótipo, à pressão atmosférica. Os resultados das análises do resíduo estão relacionados com as condições do processo e no gráfico da Fig.2 são apresentadas as curvas de evolução da temperatura de processo nas
30 8 horas finais de cada teste.

Em um primeiro teste A, tomado como referência, a carga foi pré-aquecida e introduzida no vaso de reação, sob aquecimento contínuo e uniforme até a temperatura máxima de 442°C, sendo mantida a temperatura acima de 430°C nas últimas 3 horas de destilação, em um total de 8 horas de tratamento térmico. Em uma única etapa de destilação, os produtos voláteis gerados foram continuamente retirados por condensação na saída de topo do reator, recuperando uma massa de condensado ($Y_c = 53,7\%$ em massa em relação à carga). Os produtos residuais foram recuperados no fundo do reator e retirados para um vaso coletor, sob refrigeração, sendo analisado o resíduo final ($Y_p = 33,7\%$ em massa em relação à carga) denominado piche de petróleo.

Em um segundo teste B, a carga foi submetida às seguintes etapas no reator: (a) pré-aquecimento até 300°C; (b) aquecimento contínuo e uniforme da carga, em condições de refluxo, por 17 horas à temperatura de 350°C, em fase líquida homogênea, gerando produtos residuais nas condições de reação e produtos gasosos que foram eliminados; (c) destilação dos produtos residuais até a temperatura de 414°C, sendo gerados: produtos residuais; produtos gasosos que foram eliminados; e produtos voláteis que foram retirados por condensação até gerar 15% em massa de condensado (Y_{c1}) em relação à carga; (d) aquecimento em condições de refluxo por 3 horas; (e) destilação com aquecimento até a temperatura máxima de 442°C, sendo retirados os produtos voláteis gerados (Y_c) por condensação após a saída de topo, recuperando um resíduo de petróleo ($Y_p = 38,4\%$ em massa em relação à carga), no fundo do vaso de reação, que foi retirado para um vaso coletor sob refrigeração, e analisado em laboratório.

Na Figura 2 se observa uma queda imediata da temperatura no início do segundo refluxo (d) controlada pela taxa de resfriamento dos produtos voláteis gerados que retornam para a reação, influenciando a formação dos insolúveis e o ponto de amolecimento do produto final.

Em um terceiro teste C, a carga foi submetida às seguintes etapas:
(a) pré-aquecimento à temperatura de 300°C; (b) aquecimento contínuo e uniforme da carga, mantendo em refluxo por 18 horas à temperatura de 341°C; (c) destilação até a temperatura de 419°C com retirada dos
5 produtos voláteis gerados, por condensação até gerar (Y_{c1}) 25% em massa de condensado em relação à carga; (d) aquecimento em condições de refluxo por 3 horas; (e) destilação com aquecimento até a temperatura máxima de 443°C, com retirada total de produtos voláteis (Y_c) por
10 condensação após a saída de topo, e recuperando um resíduo de petróleo ($Y_p = 40,4\%$ em massa em relação à carga) no fundo do vaso de reação, que foi retirado para um vaso coletor sob refrigeração, e analisado em laboratório.

Na figura 2 se verifica o segundo refluxo (d) com uma queda menos acentuada da temperatura quando comparada com a queda verificada no
15 teste B.

Em um quarto teste D, a carga foi submetida às seguintes etapas:
(a) pré-aquecimento à 300°C; (b) aquecimento contínuo e uniforme da carga, mantendo em condições de refluxo por 20 horas à temperatura de 344°C; (c) destilação até a temperatura de 422°C com retirada dos
20 produtos voláteis, por condensação após a saída de topo do vaso de reação, até gerar (Y_{c1}) 34% em massa de condensado em relação à carga; (d) aquecimento em condições de refluxo por 2 horas; (e) destilação com aquecimento até a temperatura máxima de 442°C, com retirada total de produtos voláteis (Y_c) gerados após a saída de topo, e recuperando um
25 resíduo de petróleo ($Y_p = 34,6\%$ em massa em relação à carga) no fundo do vaso de reação que foi retirado para um vaso coletor sob refrigeração, e analisado em laboratório.

<u>Tabela 1</u>										
Teste	Condições de Processo							Análises do Piche		
	Yc ₁	t1	T1	t2	T2	Yp	Yc	PA	IT	IQ
A	-	-	-	-	-	33,7	53,7	109,7	23,1	4,7
B	15	17	350	3	414	38,4	52,6	110,1	26,5	5,4
C	25	18	341	3	419	40,4	51,1	112,3	26,2	5,9
D	34	20	344	2	422	34,6	51,1	115,8	29,3	9,2

Diante dos dados da Tabela 1, o teste D, com maior massa de condensado (Yc₁) retirada na primeira etapa da destilação, apresentou resultado mais elevado para o IT e pouco aumento do PA com relação ao teste A, sendo um piche de petróleo predominantemente isotrópico e com propriedades de piche ligante. No teste D, na etapa de um segundo refluxo houve uma queda lenta e maior da temperatura durante o refluxo, atingindo uma temperatura menor, quando comparada com a queda de temperatura no teste B, daí resultar em menor elevação da temperatura do PA e insolúveis mais baixos sob condições mais brandas de processo.

Sob refluxo, por efeito de diluição pelos produtos voláteis e o abaixamento da temperatura de reação, são inibidas as reações de policondensação de moléculas aromáticos em moléculas maiores que contribuiriam para o aumento do ponto de amolecimento do resíduo.

Exemplo 2:

Os dados apresentados na Tabela 2 correspondem a 3 testes (E, F e G) realizados com aproximadamente 65 kg da carga OD2 na unidade protótipo, sob pressão atmosférica. Os resultados das análises do resíduo final obtido estão relacionados às condições do processo e no gráfico da Fig.3 são apresentadas as curvas de evolução da temperatura de reação nas 8 horas finais de cada teste.

Em um primeiro teste E, tomado como referência para a condição de uma única etapa de refluxo, a carga foi introduzida no vaso de reação e submetida às seguintes etapas: (a) pré-aquecimento à temperatura de 300°C; (b) aquecimento contínuo e uniforme da carga, mantendo em refluxo por 16 horas à temperatura de 366°C; (c) destilação até a temperatura máxima de 440°C, sendo mantida nas 3 horas finais acima de 430°C, com separação total dos produtos voláteis, por condensação após a saída de topo do vaso de reação, e recuperando: um condensado ($Y_c = 50,6\%$ em massa em relação à massa da carga); e um resíduo de petróleo (Y_p) no fundo do vaso de reação que foi retirado para um vaso coletor sob refrigeração e analisado em laboratório.

Em um segundo teste F, a carga foi introduzida no vaso de reação e submetida às seguintes etapas: (a) pré-aquecimento à temperatura de 300°C; (b) aquecimento contínuo e uniforme da carga, mantendo em refluxo por 41 horas à temperatura de 347°C, (c) destilação até a temperatura de 427°C com retirada dos produtos voláteis gerados, por condensação após a saída de topo do vaso de reação, recuperando: um volume de condensado ($Y_{c1} = 30\%$ em massa em relação à massa da carga); (d) aquecimento em condição de refluxo por 2 horas; (e) destilação com aquecimento até a temperatura de 441°C com retirada total de produtos voláteis gerados, por condensação após a saída de topo do vaso de reação, e recuperando: um condensado (Y_c); e um resíduo no fundo do vaso de reação ($Y_p = 44,8\%$ em massa em relação à carga), que foi retirado para um vaso coletor sob refrigeração e analisado em laboratório.

Em um terceiro teste G, a carga foi introduzida no vaso de reação e submetida às seguintes etapas: (a) pré-aquecimento à temperatura de 300°C; (b) aquecimento contínuo e uniforme, mantendo em refluxo por 21 horas à temperatura de 354°C, (c) destilação até a temperatura de 422°C com retirada dos produtos voláteis gerados, por condensação após a saída de topo do vaso de reação, recuperando um condensado ($Y_{c1} =$

30%); (d) aquecimento em condição de refluxo por 3 horas; (e) destilação com aquecimento até a temperatura de 443°C com retirada total de produtos voláteis gerados, por condensação após a saída de topo do vaso de reação, e recuperando: um condensado (Y_c); e um resíduo ($Y_p =$ 45,3%) no fundo do vaso de reação, que foi retirado para um vaso coletor sob refrigeração e analisado em laboratório.

<u>Tabela 2</u>										
Teste	Condições de Processo							Análises do Piche		
	Y_{c1}	t_1	T_1	t_2	T_2	Y_p	Y_c	PA	IT	IQ
E	-	16	366	-	-	41,4	50,6	122,3	27,5	5,3
F	30	41	347	2	427	44,8	47,0	112,8	27,9	7,8
G	30	21	354	3	422	45,3	42,5	121,6	30,0	8,0

No teste F, se verifica que o maior tempo de um primeiro refluxo e a condição mais branda de temperatura e o menor tempo no segundo aquecimento em condições de refluxo contribuem para maior diminuição do PA quando comparado ao teste E, sendo também observado pequeno aumento dos insolúveis em tolueno. Já o resultado de insolúveis no teste G evidencia a produção de um piche ligante. O melhor resultado no teste G foi acompanhado de maior teor de insolúveis e pequena diminuição do ponto de amolecimento quando comparado com o teste E de referência.

Comparando os testes de referência (E e A), se evidencia que a etapa de aquecimento em condições de um primeiro refluxo contribui para o aumento do rendimento em piche, lembrando que no aquecimento em condições de refluxo se decompõem quase completamente as frações parafínicas e se promovem as reações de desalquilação dos alquil-aromáticos e de condensação de aromáticos leves.

Os resultados apresentados nas tabelas 1 e 2 ilustram os valores mais elevados dos insolúveis em quinolina obtidos quando a segunda

etapa do refluxo foi realizada após a retirada de mais de 30% do condensado (Y_{c1}), nos testes D, F e G.

Com base nos resultados dos testes, pode-se concluir que o refluxo de compostos voláteis após uma etapa de destilação, repetidas vezes, confere flexibilidade ao processo, uma vez que permite obter piches com propriedades diferenciadas, garantindo um rendimento mais elevado quando comparado ao processo convencional de destilação, podendo produzir piches de petróleo com propriedades melhoradas no que diz respeito aos insolúveis, sem aumentar significativamente o ponto de amolecimento.

Portanto, o processo, com aquecimento em condições de refluxo seguido da destilação com retirada de produtos voláteis gerados e repetição sequencial das duas etapas, se traduz em flexibilidade e seletividade de reações para obtenção de piches com características diferenciadas para diversas aplicações industriais. E, tendo sido descrito em sua modalidade preferida, ainda são possíveis variantes e modificações sem se afastar do escopo do processo e do reator configurado, conforme reivindicações a seguir.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para produção de piche de petróleo, predominantemente isotrópico, a partir de hidrocarbonetos de petróleo constituintes de uma carga de óleo decantado, o processo caracterizado por compreender as
5 seguintes etapas, à pressão atmosférica:
 - a) pré-aquecimento da carga até a temperatura inicial de reação;
 - b) aquecimento contínuo e uniforme, em condições de um primeiro refluxo, à temperatura inicial de reação entre 300°C e 370°C, por um tempo suficiente para promover reações dos hidrocarbonetos
10 constituintes, em fase líquida homogênea, com reação dos hidrocarbonetos constituintes, gerando: produtos gasosos que são eliminados; e produtos residuais nas condições de reação;
 - c) destilação dos produtos residuais gerados na etapa b), até uma temperatura máxima entre 380°C e 450°C, gerando: produtos
15 residuais; produtos gasosos que são eliminados; e produtos voláteis que são retirados por condensação na proporção entre 5% e 60% em massa em relação à carga;
 - d) aquecimento contínuo e uniforme dos produtos residuais gerados na etapa de destilação anterior, em condições de refluxo à
20 temperatura entre 5°C e 50°C abaixo da temperatura máxima da destilação, por um tempo entre 1 e 60 vezes menor que o do aquecimento na etapa b), para promover reações, gerando: produtos gasosos que são eliminados; e produtos residuais nas condições de reação;
 - e) destilação dos produtos residuais gerados na etapa d), até a
25 temperatura máxima entre 390°C e 485°C, gerando: produtos gasosos que são eliminados; produtos voláteis que são retirados por condensação; e produtos residuais;
 - f) repetição sequencial das duas etapas anteriores, d) e e), até obter
30 produtos residuais que constituem um piche de petróleo com

rendimento em relação à carga entre 30% e 60% em massa, e
g) recuperação do piche de petróleo, sob refrigeração, para
especificar um produto final predominantemente isotrópico.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o
5 aquecimento em um primeiro refluxo se realizar por um tempo entre 1 e
120 horas.
3. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por o
aquecimento se realizar por um tempo entre 1 e 90 horas.
4. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por o
10 aquecimento se realizar por um tempo entre 1 e 60 horas.
5. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por os
produtos voláteis serem retirados na etapa c) na proporção entre 5% e
40% em massa.
6. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a
15 temperatura da etapa d) estar entre 5°C e 30°C abaixo da temperatura
máxima da destilação.
7. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o tempo
de aquecimento da etapa d) ser entre 1 e 20 vezes menor que o da
etapa b).
- 20 8. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a
repetição das etapas d) e e) se realizar entre 1 e 10 vezes.
9. Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado por a
repetição se realizar entre 1 e 5 vezes.
10. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o óleo
25 decantado ser proveniente de um processo de craqueamento catalítico
e conter entre 30% e 80% em massa de hidrocarbonetos aromáticos.
11. Piche de petróleo obtido pelo processo definido na reivindicação 1,
caracterizado por apresentar as seguintes propriedades físico-
químicas: ponto de amolecimento entre 100°C e 120°C, insolúveis em
30 quinolina de aproximadamente 10%, e insolúveis em tolueno de

aproximadamente 30%.

12. Reator configurado para o processo definido na reivindicação 1, caracterizado por ser constituído pelas seguintes partes:

a) um vaso de reação, tendo:

- 5 i. uma entrada para a carga;
- ii. uma saída de topo adaptada a um sistema de resfriamento para opcionalmente estabelecer condições de refluxo de produtos voláteis gerados ou de retirada de gases e produtos voláteis;

- 10 iii. uma saída no fundo do vaso de reação, para retirada dos produtos residuais gerados;

b) um sistema de aquecimento externo ao vaso de reação;

c) um sistema de aquecimento interno ao vaso de reação, para aquecimento direto da carga e produtos gerados;e

- 15 d) um sistema mecânico interno ao vaso de reação, para revolver e homogeneizar diretamente a carga e os produtos residuais gerados nas etapas do processo.

1/2

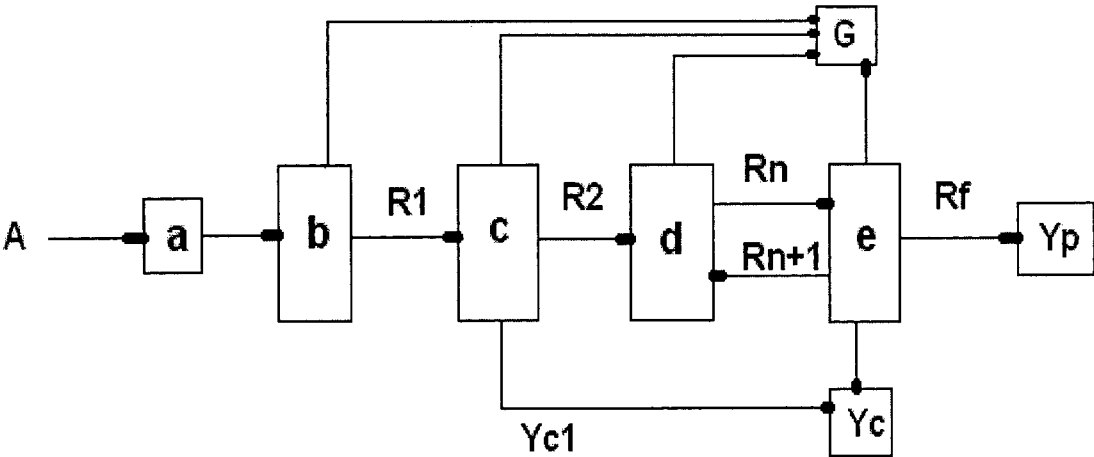


FIG. 1

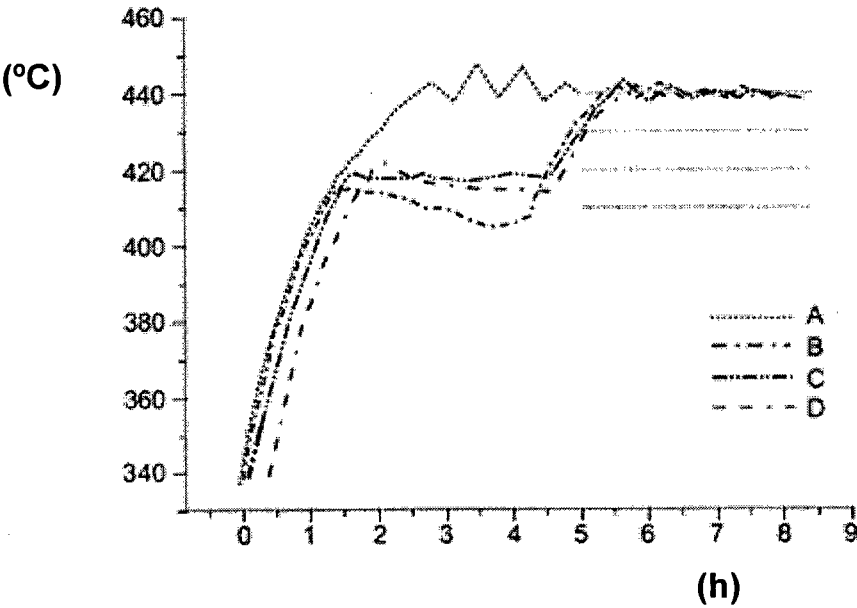


FIG. 2

2/2

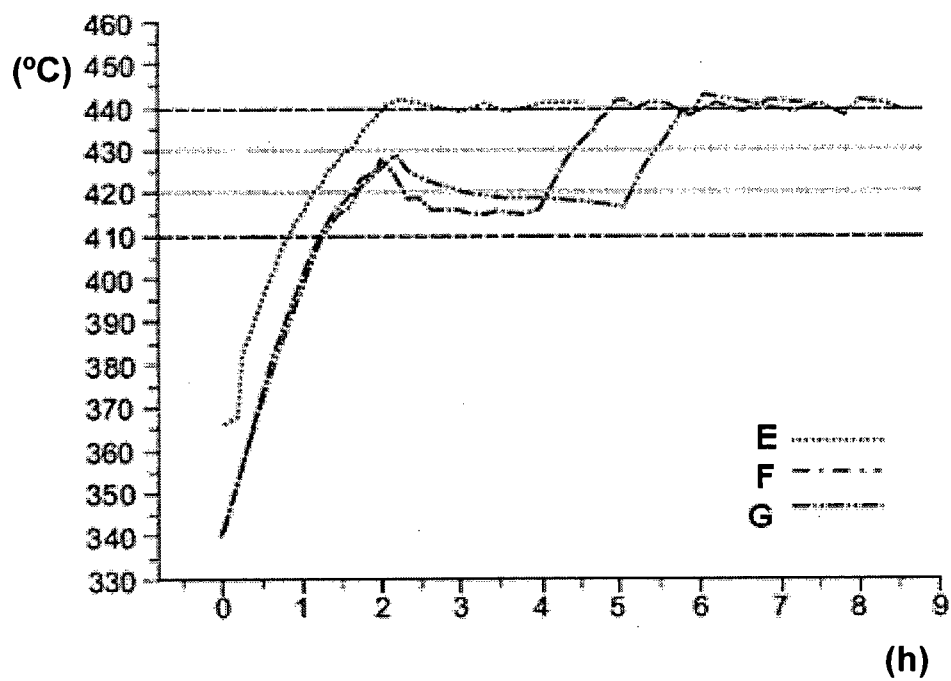


FIG. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/BR2011/000157

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10G7/00 (2006.01), C10C3/06 (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C10G, C10C.

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Banco de Patentes Brasileiro (INPI-BR)

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, DIALOG (BASES: 399, 353, 103, 8, 354, 144).

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4209500 A (UNION CARBIDE CORP) 24 june 1980 (1980-06-24)	1-10
A	US 4283269 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 11 august 1981(1981-08-11)	1-10
A	US 4705618 A (MARUZEN PETROCHEM CO LTD [JP]) 10 november 1987 (1987-11-10)	1-11
A	WO 2010038026 A2 (PETRÓLEO BRASILEIRO S. A. - PETROBRAS [BR]) 08 april 2010 (2010-04-08)	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

08-02-2012

Date of mailing of the international search report

10-02-12

Name and mailing address

**INSTITUTO NACIONAL DA
PROPRIEDADE INDUSTRIAL**
Rua Mayrink Veiga nº 9, 18º andar
cep: 20090-050, Centro - Rio de Janeiro/RJ
+55 21 3037-3663

Facsimile No.

Authorized officer

Carlos Darlan Duarte de Souza

Telephone No.

+55 21 3037-3493/3742

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/BR2011/000157

US 4209500 A	1980-06-24	CA 1102962 A1	1981-06-16
		DE 2842723 A1	1979-04-05
		DE 2857374 B2	1981-03-19
		FR 2404666 A1	1979-04-27
		GB 2005298 A	1979-04-19
		IT 7851337 D0	1978-10-02
		IT 1106092 B	1985-11-11
		JP 54055625 A	1979-05-02
		JP 1004558 B	1989-01-26
US 4283269 A	1981-08-11	BE 882750 A1	1980-10-13
		CA 1131151 A1	1982-09-07
		CA 1146899 A1	1983-05-24
		CA 1148105 A1	1983-06-14
		DE 3012627 A1	1980-11-27
		DE 3116606 A1	1982-02-18
		DE 3160371 D1	1983-07-07
		EP 0034410 A2	1981-08-26
		FR 2453886 A1	1980-11-07
		GB 2051118 A	1981-01-14
		GB 2075049 A	1981-11-11
		IT 8021351 D0	1980-04-11
		IT 1194645 B	1988-09-22
		JP 55144087 A	1980-11-10
		JP 1053317 B	1989-11-13
		JP 1685723 C	1992-08-11
		JP 57002393 A	1982-01-07
		JP 2055476 B	1990-11-27
		JP 1628327 C	1991-12-20
		JP 56109807 A	1981-08-31
		JP 3036869 B	1991-06-03
		JP 1673123 C	1992-06-12
		NL 8002161 A	1980-10-15
		US 4277324 A	1981-07-07
		US 4277325 A	1981-07-07
US 4705618 A	1987-11-10	AU 585965 B2	1989-06-29
		AU 5577986 A	1987-10-15
		CA 1259575 A1	1989-09-19
		EP 0243509 A1	1987-11-04
		JP 61103989 A	1986-05-22
		JP 2052954 B	1990-11-15
		JP 1627793 C	1991-11-28
WO 2010038026 A2	2010-04-08	AR 071415 A1	2010-06-16
		BR PI0804234 A2	2011-05-17
		CN 102099440 A	2011-06-15
		US 2010078356 A1	2010-04-01
		WO 2010038026 A3	2010-11-04

RELATÓRIO DE PESQUISA INTERNACIONAL

Depósito internacional Nº

PCT/BR2011/000157

A. CLASSIFICAÇÃO DO OBJETO

C10G7/00 (2006.01), C10C3/06 (2006.01)

De acordo com a Classificação Internacional de Patentes (IPC) ou conforme a classificação nacional e IPC

B. DOMÍNIOS ABRANGIDOS PELA PESQUISA

Documentação mínima pesquisada (sistema de classificação seguido pelo símbolo da classificação)

C10G, C10C.

Documentação adicional pesquisada, além da mínima, na medida em que tais documentos estão incluídos nos domínios pesquisados

Banco de Patentes Brasileiro (INPI-BR)

Base de dados eletrônica consultada durante a pesquisa internacional (nome da base de dados e, se necessário, termos usados na pesquisa)

EPODOC, DIALOG (BASES: 399, 353, 103, 8, 354, 144).

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoria*	Documentos citados, com indicação de partes relevantes, se apropriado	Relevante para as reivindicações Nº
A	US 4209500 A (UNION CARBIDE CORP) 24 junho 1980 (1980-06-24)	1-10
A	US 4283269 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 11 agosto 1981 (1981-08-11)	1-10
A	US 4705618 A (MARUZEN PETROCHEM CO LTD [JP]) 10 novembro 1987 (1987-11-10)	1-11
A	WO 2010038026 A2 (PETRÓLEO BRASILEIRO S. A. - PETROBRAS [BR]) 08 abril 2010 (2010-04-08)	1-12

☐ Documentos adicionais estão listados na continuação do quadro C☒ Ver o anexo de famílias das patentes

* Categorias especiais dos documentos citados:

"A" documento que define o estado geral da técnica, mas não é considerado de particular relevância.

"E" pedido ou patente anterior, mas publicada após ou na data do depósito internacional

"L" documento que pode lançar dúvida na(s) reivindicação(ões) de prioridade ou na qual é citado para determinar a data de outra citação ou por outra razão especial

"O" documento referente a uma divulgação oral, uso, exibição ou por outros meios.

"P" documento publicado antes do depósito internacional, porém posterior a data de prioridade reivindicada.

"T" documento publicado depois da data de depósito internacional, ou de prioridade e que não confita como depósito, porém citado para entender o princípio ou teoria na qual se baseia a invenção.

"X" documento de particular relevância; a invenção reivindicada não pode ser considerada nova e não pode ser considerada envolver uma atividade inventiva quando o documento é considerado isoladamente.

"Y" documento de particular relevância; a invenção reivindicada não pode ser considerada envolver atividade inventiva quando o documento é combinado com outro documento ou mais de um, tal combinação sendo óbvia para um técnico no assunto.

"&" documento membro da mesma família de patentes.

Data da conclusão da pesquisa internacional

08/02/2012

Data do envio do relatório de pesquisa internacional:

100212

Nome e endereço postal da ISA/BR



INSTITUTO NACIONAL DA
PROPRIEDADE INDUSTRIAL
Rua Marink Veiga nº 9, 18º andar
cep: 20090-050, Centro - Rio de Janeiro/RJ
+55 21 3037-3663

Nº de fax:

Funcionário autorizado

Carlos Darlan Duarte de Souza

Nº de telefone:

+55 21 3037-3493/3742

RELATÓRIO DE PESQUISA INTERNACIONAL
 Informação relativa a membros da família da patentes

Depósito internacional Nº

PCT/BR2011/000157

Documentos de patente citados no relatório de pesquisa	Data de publicação	Membro(s) da família de patentes	Data de publicação
US 4209500 A	1980-06-24	CA 1102962 A1 DE 2842723 A1 DE 2857374 B2 FR 2404666 A1 GB 2005298 A IT 7851337 D0 IT 1106092 B JP 54055625 A JP 1004558 B	1981-06-16 1979-04-05 1981-03-19 1979-04-27 1979-04-19 1978-10-02 1985-11-11 1979-05-02 1989-01-26
US 4283269 A	1981-08-11	BE 882750 A1 CA 1131151 A1 CA 1146899 A1 CA 1148105 A1 DE 3012627 A1 DE 3116606 A1 DE 3160371 D1 EP 0034410 A2 FR 2453886 A1 GB 2051118 A GB 2075049 A IT 8021351 D0 IT 1194645 B JP 55144087 A JP 1053317 B JP 1685723 C JP 57002393 A JP 2055476 B JP 1628327 C JP 56109807 A JP 3036869 B JP 1673123 C NL 8002161 A US 4277324 A US 4277325 A	1980-10-13 1982-09-07 1983-05-24 1983-06-14 1980-11-27 1982-02-18 1983-07-07 1981-08-26 1980-11-07 1981-01-14 1981-11-11 1980-04-11 1988-09-22 1980-11-10 1989-11-13 1992-08-11 1982-01-07 1990-11-27 1991-12-20 1981-08-31 1991-06-03 1992-06-12 1980-10-15 1981-07-07 1981-07-07
US 4705618 A	1987-11-10	AU 585965 B2 AU 5577986 A CA 1259575 A1 EP 0243509 A1 JP 61103989 A JP 2052954 B JP 1627793 C	1989-06-29 1987-10-15 1989-09-19 1987-11-04 1986-05-22 1990-11-15 1991-11-28
WO 2010038026 A2	2010-04-08	AR 071415 A1 BR PI0804234 A2 CN 102099440 A US 2010078356 A1 WO 2010038026 A3	2010-06-16 2011-05-17 2011-06-15 2010-04-01 2010-11-04