

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) **PI0800466-8 A2**

(22) Data de Depósito: 05/03/2008
(43) Data da Publicação: 10/08/2010
(RPI 2066)



(51) *Int.Cl.:*
C10C 1/04

(54) Título: **PROCESSO DE DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA DE LIGAÇÃO ECOLÓGICO PARA UMA MASSA REFRACTÁRIA**

(73) Titular(es): Saint-Gobain Cerâmicas & Plásticos LTDA

(72) Inventor(es): Sérgio Murilo Justus

(57) Resumo: A presente invenção trata da obtenção de uma das matérias primas de um novo sistema de ligação refratário, o piche de alcatrão de hulha, modificado a partir de tratamento térmico do alcatrão de hulha, segundo curva de destilação específica, posteriormente atingindo a temperatura final de destilação da ordem de 470°C, resultando na obtenção de um composto final de concentração de benzo(a)pireno da ordem 600 ppm, juntamente com a associação de outras matérias-primas para composição do sistema de ligação, tais como óleo antracênico, óleo de soja, óleo de linhaça, óleo de mamona, óleo diesel, óleo de colza, biodiesel, biopiche (alcatrão vegetal), dextrina (amido de milho), estearina, parafina, ceras vegetais (ceras de cupuaçu, carité, murumuru), resinas fenólicas, furânicas, uretânicas, epóxi, cloreto de vinila, polietileno e politereftalato de etila.



“PROCESSO DE DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA DE LIGAÇÃO ECOLÓGICO PARA UMA MASSA REFRAATÁRIA”

5. A demanda por materiais refratários de melhor desempenho aliado ao emprego de matérias-primas que promovam a redução do impacto sobre meio ambiente e saúde ocupacional vem crescendo ao longo das últimas décadas. Neste sentido grande esforço vem sendo empregado na tentativa de reduzir às concentrações de compostos nocivos à saúde presentes em algumas matérias-primas utilizadas na fabricação de refratários.

10. No mercado de refratários para siderurgia, é muito importante a presença de sistemas de ligação que propiciem a fácil aplicação do material e garantam durante uso o desempenho adequado para diferentes solicitações.

15. No caso de massas refratárias empregadas para tamponamento de furos de gusa de Alto Forno, a trabalhabilidade do material é o principal parâmetro de qualidade controlado durante fabricação para garantir a eficiente injeção do material no momento da obturação do furo de gusa.

20. O sistema de ligação de massas de tamponamento deve conferir além da trabalhabilidade adequada, um valor de resistência mecânica mínimo logo após injeção dentro do furo de gusa, desenvolvida mediante reação de cura ou polimerização, visando garantir a segurança operacional da sala de corrida após remoção do canhão de injeção da boca do furo de gusa sem permitir a ocorrência de arrombamento da massa injetada resultante da pressão interna do Alto Forno.

25. Os sistemas de ligação comumente utilizados em massas de tamponamento são à base de alcatrão de hulha e resinas fenólicas. Ambas as matérias-primas apresentam em sua constituição compostos de elevado caráter carcinogênico à base de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

Neste sentido, foram desenvolvidas alternativas para substituição destas matérias-primas, mediante diferentes rotas:

A primeira rota é baseada na modificação do alcatrão de hulha

mediante alteração do processo de beneficiamento através da introdução de curva de destilação fracionada adequada, obtendo-se como produto final o alcatrão de hulha ecológico com baixas concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos de elevado caráter carcinogênico.

5 A segunda rota é baseada no emprego de óleos vegetais modificados, alcatrão vegetal e aditivados com compostos orgânicos de forma a obter propriedades similares ao sistema de ligação convencional.

10 A terceira rota é baseada no emprego associado do alcatrão de hulha ecológico com óleos vegetais modificados e aditivados com compostos orgânicos de forma a obter propriedades similares ao sistema de ligação convencional.

Descrição da Técnica Anterior

15 O PI 7503432-8, depositado em 30/05/1975 em nome de Sumitomo Metal Industries Limited, descreve um material refratário para reparo de altos fornos. Este material é composto de cerca de 100 partes em peso de um material de base constituído principalmente de um material refratário em pó, 4 a 40 partes em peso de um material betuminoso que serve como ligante (ex.: piche de alcatrão de carvão), e 10 a 35 partes em peso de um óleo líquido que serve como um agente provedor de fluidez. Este óleo
20 pode ser do grupo dos óleos minerais, óleos de peixe e óleos vegetais, como por exemplo o óleo de colza, o óleo de soja e o óleo de linhaça. Este caso encontra-se extinto. Esta referência é distinta da presente invenção visto que se trata de um material refratário composto de agregados refratários ligado por material betuminoso e óleos com agente provedor de fluidez. A presente
25 invenção trata de um novo sistema de ligação composto por matérias-primas específicas, tais como, piche modificado, óleo antracênico, óleo de soja, biopiche (alcatrão vegetal), parafina, estearina, dextrina (amido de milho) e manteigas vegetais (manteigas de cupuaçu, carité, murumuru).

 O PI 9908663-8, depositado em 20/12/1999 em nome de

Carboderivados S/A e Ernesto Mosaner Junior, reivindica um processo de destilação de alcatrão de hulha e ou petróleo para a produção de derivados e piche eletrodo. Este processo caracteriza-se por utilizar um aquecedor indutivo como fonte de calor para aquecer os materiais em processo. As
5 mesmas observações feitas para a referência acima (PI 7503432-8) se aplicam a esta referência.

O PI 0102355-1, depositado em 23/02/2001 em nome de Repsol Petroleo S.A., revela um procedimento para obtenção de piche de petróleo não-contaminante para uso de fabricação de eletrodos e outros
10 compostos grafiticos. Ele compreende submeter um resíduo ou fração de petróleo a um tratamento térmico de preferência de 370 a 430°C durante um tempo inferior a 60 minutos e uma pressão inferior a 1,01 MPa. Durante o processo, antes da etapa de tratamento térmico, um alcatrão de hulha em quantidades compreendidas entre 10 e 90% em peso, preferivelmente entre 30
15 e 70%, é adicionado. Este caso encontra-se arquivado. Esta referência é distinta da presente invenção visto que trata da obtenção de piche de petróleo não-contaminante de concentrações do composto benzo(a)pireno da ordem de 4000ppm. A presente invenção trata da obtenção de uma das matérias-primas do sistema de ligação refratário, o piche de alcatrão de hulha modificado a
20 partir de tratamento térmico segundo curva de destilação específica a ser citada posteriormente atingindo a temperatura final de destilação da ordem de 470°C, resultando na obtenção de um composto final de concentração de benzo(a)pireno inferior a 600ppm.

O PI 0507215-8, depositado em 17/02/2005 em nome de
25 Industrial Quimica Del Nalón S.A., refere-se à produção de breus a partir de destilados procedentes de alcatrões de hulha, em especial o óleo antracênico, com uma faixa de destilação superior a 260°C e inferior a 400°C mediante a aplicação seqüencial de 3 etapas em condições suaves de temperatura e pressão abaixo de 400°C e abaixo de 10 bar. As etapas são: tratamento

térmico oxidante; tratamento térmico sob atmosfera inerte e destilação fracionada. Esta referência é distinta da presente invenção visto que trata da obtenção de breus a partir de destilados procedentes de alcatrões de hulha, em especial o óleo antracênico, com uma faixa de destilação superior a 260°C e inferior a 400°C. A presente invenção diferentemente trata da obtenção de uma das matérias-primas do sistema de ligação refratário, o piche de alcatrão de hulha modificado a partir de tratamento térmico do alcatrão bruto de hulha, segundo curva de destilação específica a ser citada posteriormente atingindo a temperatura final de destilação da ordem de 470°C, resultando na obtenção de um composto final de concentração de benzo(a)pireno inferior a 600ppm.

A Patente US 2868713 descreve um processo contínuo de destilação fracionada de alcatrão de hulha com objetivo de enriquecer compostos individuais do alcatrão de hulha. Esta referência é distinta da presente invenção visto que descreve um processo contínuo de destilação fracionada de alcatrão de hulha com objetivo de enriquecer compostos individuais do alcatrão de hulha. A presente invenção diferentemente trata da obtenção de uma das matérias-primas do novo sistema de ligação refratário, o piche de alcatrão de hulha modificado a partir de tratamento térmico do alcatrão bruto de hulha, segundo curva de destilação específica a ser citada posteriormente atingindo a temperatura final de destilação da ordem de 470°C, resultando na obtenção de um composto final de concentração de benzo(a)pireno inferior a 600 ppm, juntamente com a associação de outras matérias-primas para composição do sistema de ligação, tais como óleo antracênico, óleo de soja, biopiche (alcatrão vegetal), parafina, estearina, dextrina (amido de milho) e manteigas vegetais (manteigas de cupuaçu, carité, murumuru).

A Patente CA 1236789 descreve um piche ligante de alcatrão de hulha de baixo teor de voláteis de ponto de amolecimento de 130°C a 140°C, de baixa concentração de compostos carcinogênicos obtido a partir de

destilação fracionada a vácuo mediante condensação na faixa de temperatura de 360 a 400°C. Esta referência é distinta da presente invenção visto que trata da obtenção de piche ligante de alcatrão de hulha de baixo teor de voláteis de ponto de amolecimento de 130°C a 140°C, de baixa concentração de compostos carcinogênicos obtido a partir de destilação fracionada a vácuo mediante condensação na faixa de temperatura de 360 a 400°C. A presente invenção, por sua vez, trata da obtenção de uma das matérias-primas do sistema de ligação refratário, o piche de alcatrão de hulha modificado a partir de tratamento térmico do alcatrão bruto de hulha, segundo curva de destilação específica a ser citada posteriormente atingindo a temperatura final de destilação superior da ordem de 470°C, resultando na obtenção de um composto final de concentração de benzo(a)pireno da ordem a 600ppm.

A Patente US 5262043 descreve a invenção de um piche de alcatrão de hulha de baixo teor de compostos carcinogênicos preparado por destilação em um evaporador a uma faixa de temperatura de 300 a 380°C sob uma pressão inferior a 1 mbar (vácuo) sob um período de 2 a 10 minutos. O piche obtido contém menos de 50ppm benzo(a)pireno. As mesmas observações realizadas para a referência acima (Patente CA 1236789) se aplicam a esta referência.

O pedido de patente PCT/EP05/00147 se refere a produtos refratários moldados ligados a carbono provenientes de granulados refratários e ligantes orgânicos em que um piche de alcatrão grafitizável pulverulento com teor de benzo(a)pireno inferior a 500 ppm e um índice de coqueificação de pelo menos 80% e um ligante grafitizável líquido a temperatura ambiente com índice de coqueificação de pelo menos 15% e um teor de benzo(a)pireno inferior a 500ppm são usados como um ligantes orgânicos misturados com os constituintes restantes transferidos para um molde e depois tratados termicamente a uma faixa de temperatura de 150°C a 400°C. As mesmas observações realizadas para a referência acima (Patente CA 1236789) se

aplicam a esta referência, aliado ao fato de que se refere à material moldado e não monolítico, conforme a presente invenção, sendo curado o material previamente ao uso (tratamento térmico prévio a uma faixa de temperatura de 150°C a 400°C).

5 Descrição da Invenção

A presente invenção trata da obtenção de uma das matérias-primas do novo sistema de ligação refratário, o piche de alcatrão de hulha modificado a partir de tratamento térmico do alcatrão de hulha, segundo curva de destilação específica, posteriormente atingindo a temperatura final de
10 destilação da ordem de 470°C, resultando na obtenção de um composto final de concentração de benzo(a)pireno da ordem 600 ppm, juntamente com a associação de outras matérias-primas para composição do sistema de ligação, tais como óleo antracênico, óleo de soja, óleo de linhaça, óleo de mamona, óleo diesel, óleo de colza, biodiesel, biopiche (alcatrão vegetal), dextrina
15 (amido de milho), estearina, parafina, ceras vegetais (ceras de cupuaçu, carité, murumuru), resinas fenólicas, furânicas, uretânicas, epóxi, cloreto de vinila, polietileno e politereftalato de etila.

Ou seja, a presente invenção trata de um novo sistema de ligação composto por matérias-primas específicas, tais como, piche
20 modificado, óleo antracênico, óleo de soja, biopiche (alcatrão vegetal), parafina, estearina, dextrina (amido de milho) e manteigas vegetais (manteigas de cupuaçu, carité, murumuru).

Em suma, a invenção trata de um processo de desenvolvimento de um sistema de ligação ecológico para uma massa
25 refratária, que compreende as seguintes etapas:

a) destilar alcatrão de hulha com um teor da ordem de 12000 ppm de benzo[a]pireno a uma temperatura de cerca de 180°C para obter um alcatrão com um elevado teor de benzo[a]pireno;

b) destilar fracionadamente o alcatrão obtido na etapa a) a uma

temperatura de $470^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$ para obter um piche modificado com um teor de 600 ppm ou menos de benzo[a]pireno, a uma pressão de 0,01 a 1,5 bar;

- 5 c) adicionar óleo antracênico na faixa de 40% a 70%, para obter um material com viscosidade 220-1000 cps a 60°C , densidade volumétrica de 1 a 1,3 e um teor inferior a 500 ppm de benzo[a]pireno.

O processo da invenção pode compreender ainda misturar o piche obtido com outras matérias primas tais como óleos vegetais, alcatrão vegetal e aditivados com compostos orgânicos.

- 10 As outras matérias-primas para composição do sistema de ligação, são óleo de soja, óleo de linhaça, óleo de mamona, óleo diesel, óleo de colza, biodiesel, biopiche (alcatrão vegetal), dextrina (amido de milho), estearina, parafina, ceras vegetais (ceras de cupuaçu, carité, murumuru), resinas fenólicas, furânicas, uretânicas, epóxi, cloreto de vinila, polietileno, politereftalato de etila, cada um numa proporção de 0 a 70% em peso.

- 15 Nos desenhos:

A figura 1 representa a curva de destilação do alcatrão de hulha para obtenção de naftaleto, óleo cresoto, óleo antracênico, óleo antracênico pesado e piche modificado.

- 20 A figura 2 mostra a composição química típica do óleo antracênico.

A figura 3 mostra a composição química típica do piche modificado

A seguir apresentam-se tabelas que estão relacionadas com as figuras acima:

Tabela 1
Curva de Destilação Fracionada do Alcatrão de Hulha.

Tempo (min)	Temperatura (°C)
0,0	180
100,0	260
115,0	260
135,0	300
150,0	300
235,0	380
250,0	380
275,0	400
290,0	400
360,0	450
375,0	450
390,0	470
405,0	470
1125,0	220

Tabela 2
Composição Química Típica do Óleo Antracênico.

Compostos	Concentração (PPM)
Naftaleno (ppm)	240000
Acenaftaleno (ppm)	540
Acenafteno (ppm)	37000
Fluoreno (ppm)	52000
Fenantreno (ppm)	130000
Anthraceno (ppm)	9600
Fluoranteno (ppm)	23000
Pireno (ppm)	12000
Benzo(a)antraceno (ppm)	5200
Criseno (ppm)	1500
Benzo(b)fluoranteno (ppm)	580
Benzo(k)fluoranteno (ppm)	220
Benzo(a)pireno (ppm)	270
Indeno(1,2,3,-c,-d)pireno (ppm)	70
Dibenzo(a,h)antraceno (ppm)	78
Benzo(g,h,i)perileno (ppm)	48

Tabela 3
Composição Química Típica do Piche Modificado.

Compostos	Concentração (PPM)
Naftaleno (ppm)	2900
Acenaftaleno (ppm)	4,2
Acenafteno (ppm)	400
Fluoreno (ppm)	530
Fenantreno (ppm)	1200
Antraceno (ppm)	220
Fluoranteno (ppm)	850
Pireno (ppm)	640
Benzo(a)antraceno (ppm)	430
Chriseno (ppm)	680
Benzo(b)fluoranteno (ppm)	840
Benzo(k)fluoranteno (ppm)	290
Benzo(a)pireno (ppm)	600
Indeno(1,2,3,-c,-d)pireno (ppm)	450
Dibenzo(a,h)antraceno (ppm)	120
Benzo(g,h,i)perileno (ppm)	420

Tabela 4
– Composição Química Típica do Alcatrão Ecológico A4.

5

Compostos	Concentração (PPM)
Naftaleno (ppm)	119079
Acenaftaleno (ppm)	267
Acenafteno (ppm)	18334
Fluoreno (ppm)	25750
Fenantreno (ppm)	64312
Antraceno (ppm)	4816
Fluorantheno (ppm)	11704
Pireno (ppm)	6206
Benzo(a)antraceno (ppm)	2767
Chriseno (ppm)	1082
Benzo(b)fluoranteno (ppm)	713
Benzo(k)fluoranteno (ppm)	256
Benzo(a)pireno (ppm)	438
Indeno(1,2,3,-c,-d)pireno (ppm)	264
Dibenzo(a,h)antraceno (ppm)	99
Benzo(g,h,i)perileno (ppm)	238

A figura 1 e tabela 1 representam a curva de destilação fracionada desenvolvida para a obtenção do óleo antracênico e piche

modificado a partir do alcatrão de hulha sob condições de pressão da ordem 0,01 a 1,5 bar.

5 As figuras e tabelas de 2 a 4 representam a concentração dos principais compostos policicloaromáticos, em especial, o benzo(a)pireno sinalizando redução da concentração de compostos carcinogênicos quando comparado aos alcatrões de hulha convencionais de teor de benzo(a)pireno da ordem de 12000ppm.

Tabela 5 – Composição dos Sistemas de Ligação

Compostos	Concentração (%)
Piche de Alcatrão Modificado	0 – 70%
Óleo Antracênico	5 – 80%
Óleo de Soja	0 – 70%
Óleo de Linhaça	0 – 70%
Óleo de Mamona	0 – 70%
Óleo de Colza	0 – 70%
Óleo Diesel	0 – 70%
Biopiche (Alcatrão Vegetal)	0 – 70%
Biodiesel	0 – 70%
Dextrina (Amido de Milho)	0 – 70%
Estearina	0 – 70%
Parafina	0 – 70%
Cera de Karite	0 – 70%
Cera de Murumuru	0 – 70%
Cera de Cupuaçu	0 – 70%
Resinas Fenólicas	0 – 70%
Resinas Furânicas	0 – 70%
Resinas Uretânicas	0 – 70%
Resina Epóxi	0 – 70%
Resinas Cloreto de Vinila	0 – 70%
Resinas de Polietileno	0 – 70%
Resinas de Politereftalato de Etila	0 – 70%

10 A tabela 5 lista os componentes possíveis do sistema de ligação nas suas proporções prováveis.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de desenvolvimento de um sistema de ligação ecológico para uma massa refratária, caracterizado pelo fato de que compreende as seguintes etapas:

- 5 a) destilar alcatrão de hulha com um teor acima de 12000 ppm de benzo[a]pireno a uma temperatura de cerca de 180°C para obter um alcatrão com um elevado teor de benzo[a]pireno;
- b) destilar fracionadamente o alcatrão obtido na etapa a) a uma temperatura de 470°C±20°C para obter um piche modificado com um teor de
10 600 ppm ou menos de benzo[a]pireno, a uma pressão de 0,01 a 1,5 bar;
- c) adicionar óleo antracênico na faixa de 40% a 70% de piche, para obter um material com viscosidade 220-1000 cps a 60°C, densidade volumétrica de 1 a 1,3 e um teor inferior a 500 ppm de benzo[a]pireno.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado
15 pelo fato de que compreende misturar o piche obtido com outras matérias primas tais como óleos vegetais, alcatrão vegetal e aditivados com compostos orgânicos.

3. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado
20 pelo fato de que de outras matérias-primas para composição do sistema de ligação, são óleo de soja, óleo de linhaça, óleo de mamona, óleo diesel, óleo de colza, biodiesel, biopiche (alcatrão vegetal), dextrina (amido de milho), estearina, parafina, ceras vegetais (ceras de cupuaçu, carité, murumuru), resinas fenólicas, furânicas, uretânicas, epóxi, cloreto de vinila, polietileno e politereftalato de etila, cada um numa proporção de 0 a 70% em peso.

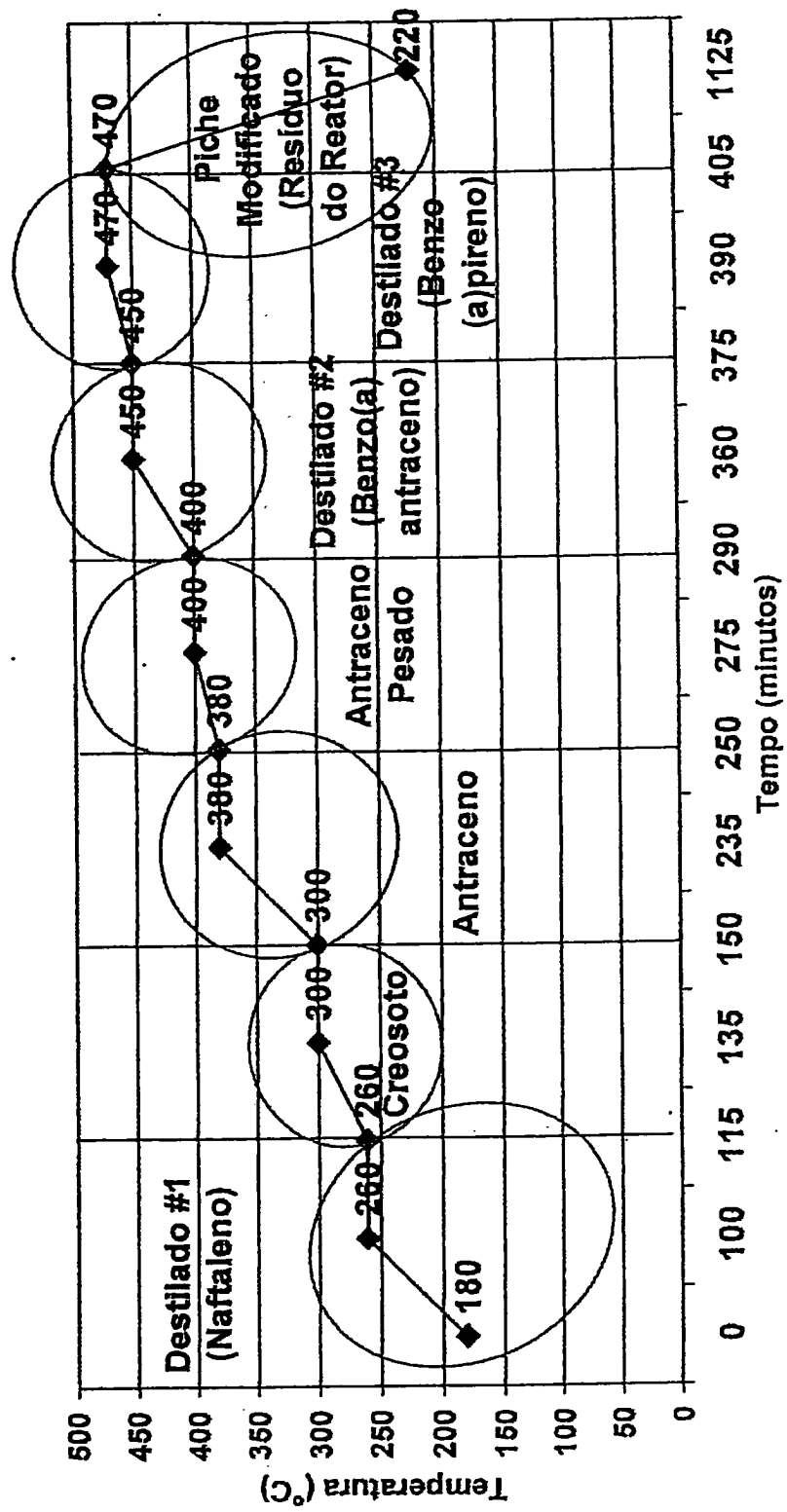


FIGURA 1

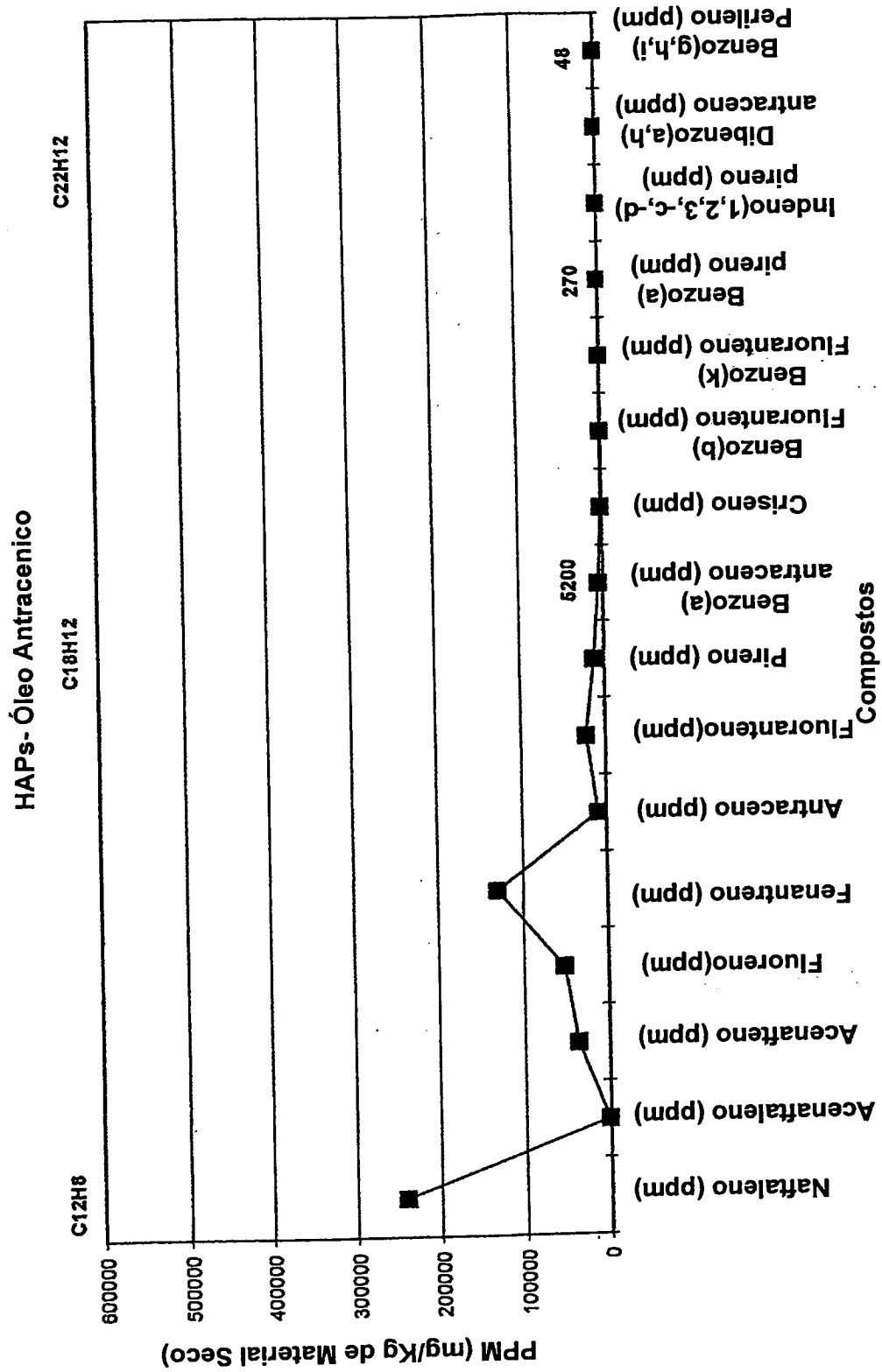


FIGURA 2

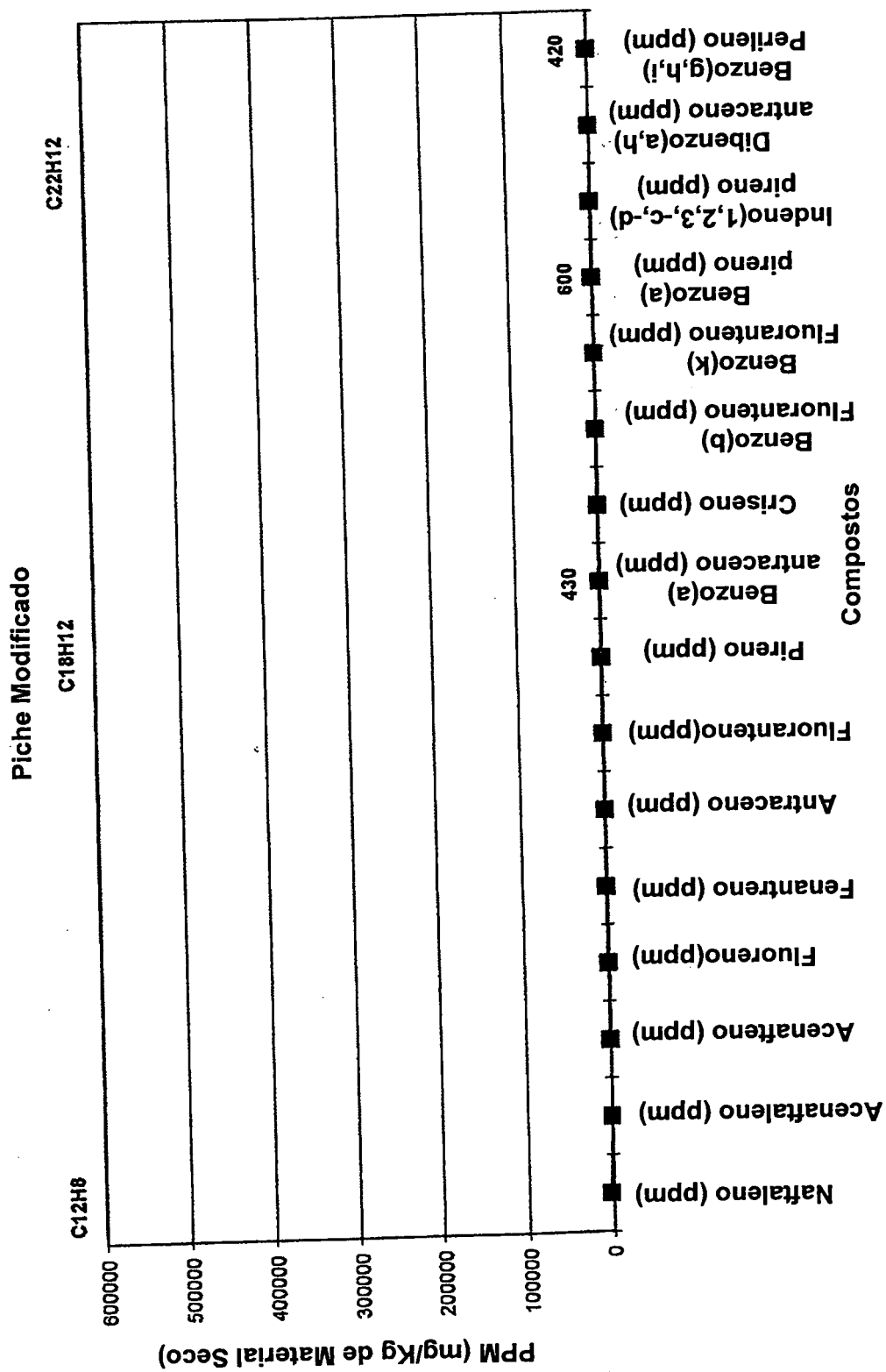


FIGURA 3

RESUMO

“PROCESSO DE DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA DE LIGAÇÃO ECOLÓGICO PARA UMA MASSA REFRAATÁRIA”

A presente invenção trata da obtenção de uma das matérias-primas de um novo sistema de ligação refratário, o piche de alcatrão de hulha, modificado a partir de tratamento térmico do alcatrão de hulha, segundo curva de destilação específica, posteriormente atingindo a temperatura final de destilação da ordem de 470°C, resultando na obtenção de um composto final de concentração de benzo(a)pireno da ordem 600 ppm, juntamente com a associação de outras matérias-primas para composição do sistema de ligação, tais como óleo antracênico, óleo de soja, óleo de linhaça, óleo de mamona, óleo diesel, óleo de colza, biodiesel, biopiche (alcatrão vegetal), dextrina (amido de milho), estearina, parafina, ceras vegetais (ceras de cupuaçu, carité, murumuru), resinas fenólicas, furânicas, uretânicas, epóxi, cloreto de vinila, polietileno e politereftalato de etila.