UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO ESCOLA POLITÉCNICA

TIAGO RAMOS RIBEIRO

Reforma catalítica de metano para redução direta de ferro

São Paulo 2020 TIAGO RAMOS RIBEIRO

Reforma catalítica de metano para redução direta de ferro

Versão Revisada

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Professor Livre Docente Cyro Takano

São Paulo 2020 Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado responsabilidade única do	o e corrigido em relação à versã autor e com a anuência de seu	o original, sob ı orientador.
São Paulo, <u>de</u>	de	
Assinatura do autor:		
Assinatura do orientador:		

Catalogação-na-publicação

Ramos Ribeiro, Tiago Reforma catalítica de metano para redução direta de ferro / T. Ramos Ribeiro -- versão corr. -- São Paulo, 2020. 127 p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. 1.PIROMETALURGIA 2.CATÁLISE 3.METALURGIA EXTRATIVA FERROSA I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t. Nome: Tiago Ramos Ribeiro Título: Reforma catalítica de metano para redução direta de ferro

> Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Aprovado em:

Banca I	Examinadora
---------	-------------

Prof. Dr. Cyro Takano Instituição: Escola Politécnica da USP

Julgamento:_____

Prof. Dr. João Guilherme Rocha Poço

Instituição: Centro Universitário FEI

Julgamento:_____

Dr. João Batista Ferreira Neto

Instituição: Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração – CBMM Julgamento:

Prof. Dr. Marcelo Breda Mourão Instituição: Escola Politécnica da USP Julgamento:

Prof. Dr. José Carlos D'Abreu Instituição: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-Rio Julgamento:

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT) pela oportunidade e apoio para realização desse trabalho.

À Universidade de São Paulo, seus técnicos, funcionários e professores, pelo ambiente de constante incentivo e aprendizado.

À Fundação de Apoio ao IPT pela bolsa para realização de parte desse trabalho na Noruega.

À Universidade Norueguesa de Ciência e Tecnologia (NTNU) e à SINTEF por me receber com apoio e financiamento para realização de parte do trabalho.

Ao Dr. João Batista Ferreira Neto pelo impulso inicial, toda orientação e apoio que contribuiu muito para sua realização, mas principalmente para meu crescimento profissional e pessoal. Obrigado, João!

Ao Prof. Dr. Cyro Takano que me introduziu ao mundo da metalurgia e há 13 anos me orienta, sempre trazendo análises críticas e produtivas ao trabalho e à vida. O Brasil é um país melhor como resultado de sua atuação, professor.

Ao Prof. Dr. João Guilherme Rocha Poço pela paciência em explicar os conceitos de catálise e cinética química.

Ao Prof. Dr. Leiv Kolbeisen e à Dra. Eli Ringdalen pela orientação durante o período que trabalhei no SINTEF e NTNU. A experiência foi muito rica e tive todo o apoio necessário, Tussen Takk!

À Dra. Sandra Lucia de Moraes pela parceria e paciência em apresentar o processo de produção de pelotas de minério de ferro e seus fundamentos.

Ao Dr. Marcos Otaviano da Samarco pelas discussões iniciais e sugestão de temas de pesquisa. Essa contribuição mostra possibilidade de integração entre o mundo da pesquisa e a indústria.

Aos técnicos metalúrgicos Alzira Vicente Correa e Gilmar Avancini pela preparação metalográfica de pelotas reduzidas e carburadas. A qualidade dessa preparação e das fotos é inspiradora!

À toda equipe do Laboratório de Processos Metalúrgicos do IPT pela amizade e trabalho em conjunto.

RESUMO

Nos processos de redução direta, o DRI (*Direct Reduced Iron*) é produzido pela redução de pelotas de minério de ferro com gases redutores gerados pela reforma de gás natural. Esta pode ser realizada em reformador ou dentro do reator de redução, onde o DRI atua como catalisador. Existe uma literatura extensa sobre a reforma de metano, no entanto, o efeito catalítico do DRI é um tema pouco estudado. Por isso, o objetivo deste trabalho é estudar a cinética da reforma de metano catalisada por DRI produzido em laboratório ao buscar entender os mecanismos e as etapas controladoras do processo.

Foram realizados experimentos em um sistema composto de um reator metálico, onde diferentes composições gasosas entraram em contato com um leito de DRI. A temperatura do sistema, a vazão de gás e a massa de DRI do leito foram alteradas para gerar um gás de saída com diferentes conversões de metano.

Os resultados mostraram que em maiores temperaturas e em maiores valores da relação entre a massa de DRI e a vazão de entrada, a conversão do metano obtida era maior. Também foi observado que a composição gasosa mais redutora, isto é, com maior relação H₂/H₂O levava a maior conversão do metano pela reação de reforma. Os dados experimentais até conversões de metano de 50 % se adequaram bem ao modelo de controle por reação química de acordo com o mecanismo proposto por Münster e Grabke(6,7). Uma avaliação aproximada do efeito da difusão do metano pelos poros do DRI mostrou que o controle da reação pode ser misto, mas esse ponto necessita de maior aprofundamento.

Por fim, a carburação do DRI foi observada com a composição gasosa em equilíbrio com carbono sólido e composição similar à do processo Energiron-ZR. Esse carbono estava presente na forma de perlita, indicando que houve dissolução na matriz de ferro e posterior precipitação de cementita. A composição do Energiron ZR resultou em deposição intensa de carbono nos poros do DRI. Isso inibiu a atividade catalítica e a reforma de metano passou a ser um processo de deposição de carbono seguida de reação de vapor de água com o material depositado.

ABSTRACT

In direct reduction processes, DRI (Direct Reduced Iron) is produced by reduction of iron ore pellets with reducing gases generated by reforming of natural gas. This can be carried out in a reformer or inside the reduction reactor, where DRI acts as a catalyst. There is an extensive literature on reforming of methane, however, there is little fundamental studies on the catalytic effect of DRI. Therefore, the objective of this work is to study the kinetics of the steam reforming of methane catalyzed by DRI produced in laboratory in order to understand the mechanisms and find the rate-determining step of the process.

Experiments were performed in a system composed of a metallic reactor, where different gaseous compositions flowed through a bed of DRI. The system temperature, gas flowrate and DRI mass were changed to generate an outlet gas with different methane conversions.

The results showed that in higher temperatures and higher values of the ratio of DRI mass to the inlet flowrate, the obtained methane conversion was higher. It was also observed that the more reducing gas composition, i.e., with higher H₂/H₂O ratio, led to a higher methane conversion. The experimental data, up to 50 % of methane conversion, fitted well to the model of control by chemical reaction according to the mechanism proposed by Münster and Grabke(6,7). An estimation of the effect of diffusion of methane on DRI pores has shown that reforming process may be governed by a mixed control mechanism, but this issue needs further investigation.

Finally, DRI carburization was observed with the gaseous composition in equilibrium with solid carbon and the composition like that of the Energiron ZR process. This carbon was present in the form of perlite, indicating that there was dissolution in the iron matrix and subsequent precipitation of cementite. The composition of Energiron ZR resulted in intense carbon deposition in the DRI pores. This inhibited catalytic activity and methane reforming became a process of carbon deposition followed by reaction of water vapor with the deposited material.

SUMÁRIO

LIS	STA de	e Figurasiii				
LIS	STA de	e Tabelasvii				
1.	Intro	dução1				
2.	2. Objetivo					
3.	Revi	são Bibliográfica4				
	3.1.	Processos de redução direta de ferro4				
÷	3.2.	Redução de ferro com misturas gasosas8				
	3.3.	Reforma catalítica de gás natural16				
4. e r	4. Análise termodinâmica das reações de redução de óxido de ferro, carburação de ferro e reforma de metano					
5.	5. Materiais e Métodos					
ļ	5.1.	Sistema experimental de redução de pelotas e reforma de metano35				
Į	5.2.	Procedimento dos ensaios de redução das pelotas				
Į	5.3.	Procedimento dos ensaios de reforma de metano catalisada por DRI39				
Į	5.4.	Caracterização das pelotas e DRIs ensaiados42				
6. Resultados e Discussões4						
(6.1.	Redução das pelotas de minério de ferro44				
(6.2.	Reforma de metano catalisada com DRI47				
(6.2.1.	Balanço de massa e cálculo da conversão do metano49				
(6.2.2.	Ensaios de reforma com composição de gás de entrada 1 e 252				
(6.2.3.	Avaliação do controle cinético por reação química55				
(5.2.4. ou pel	Avaliação do controle cinético por difusão dos gases pela camada limite gasosa os poros do DRI62				

Anexo A – Resultados da medida de porosidade de dri por intrusão de mercúrio127

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Desenho e fluxograma esquemático do processo de redução direta Midrex....4 Figura 2. Desenho e fluxograma esquemático do processo de redução direta Figura 3. Desenho e fluxograma esquemático do processo de redução direta Figura 4. Ajuste do modelo cinético de Turkdogan e Vinters(18) aos dados experimentais de redução de partículas de minério de ferro de 15 mm de diâmetro em pressão atmosférica......10 Figura 5. Curva de grau de redução (GR) em função do tempo para mistura H₂+CO mostrando o efeito da carburação na medida. Pressão do sistema de 1 atm......12 Figura 6. Resultados experimentais de Takahashi et. al.(22) variando a composição do gás redutor: Experimento 1: 100%H₂, experimento 2: 73%H₂-27%CO e experimento 3: 87%H₂-13%CO. Yi: concentração do gás *i*, R_T : grau de redução, T_a : temperatura do gás, L: posição ao longo da altura reator.....14 Figura 7. Conversão do metano para diferentes relações CH₄/H₂O e para diferentes Figura 8. Cálculo da taxa de conversão de metano para fator de tempo igual a zero em função da pressão de entrada de metano......18 Figura 9. Representação gráfica da integral da equação 13 para temperatura de 638 °C (1180 °F). (a) Dados obtidos por Akers e Camp(25) e (b) dados calculados no presente trabalho com base nos dados dos artigos.....19 Figura 10. Constante de velocidade de reação catalítica de reforma de metano. (a) Dados obtidos por Akers e Camp(25) e (b) dados calculados no presente trabalho......20 Figura 11. Dados experimentais obtidos por Münster e Grabke(7) para a reforma de metano sobre ferro como catalisador. (a) Resultados para diferentes relações CH₄/H₂ e diferentes temperaturas e (b) resultados para diferentes relações H₂O/H₂.....23 Figura 12. Dados experimentais obtidos por Münster e Grabke(7) para a reforma de metano sobre ferro como catalisador em diferentes relações H₂O/H₂ e diferentes temperaturas......24 Figura 13. Aplicação da isoterma de Langmuir na equação cinéticas e dados de Münster e Grabke(6,7) para diferentes temperaturas mostradas no gráfico......25 Figura 14. Aparato experimental para reforma de metano catalisada por DRI. Pressão do sistema de 1 atm......27 Figura 15. Relações de equilíbrio CO₂/CO e H₂O/H₂ para as reações de redução dos

Figura 16. Conversão teórica do metano para as reações estequiométricas de reforma Figura 17. Diagrama C-O-H₂ mostrando as áreas de predominância das diferentes fases. Figura 18. Atividade de carbono em equilíbrio com Fe/Fe₃C em diferentes temperaturas. Figura 19. Desenho esquemático da montagem experimental utilizada nos experimentos de redução de pelota de minério de reforma de metano catalisada por DRI. Pressão do Figura 20. Desenho esquemático do reator metálico utilizado nos ensaios de redução de Figura 21. Foto do sistema experimental mostrando o reator, o forno, o termopar da Figura 22. Diagrama de equilíbrio C-O-H₂ mostrando as composições dos gases de entrada dos experimentos de reforma de gás natural......40 Figura 23. Fração de redução (FR) das pelotas de minério de ferro ao longo do tempo de ensaio. Temperatura de 950 °C com vazão de H₂ de 5 L/min......45 Figura 24. Perfil de temperaturas do ensaio de redução Red 2 mostrando a temperatura no leito de pelotas e a temperatura do forno durante o aquecimento (tempo < 0) e durante a redução (tempo ≥ 0)......46 Figura 25. Resultado dos ensaios de reforma de metano catalisada por DRI. Temperatura = 1050 °C, massa de DRI = 25 g, gás de entrada com composição 1 e faixa Figura 27. Resultados de conversão de metano na reação de reforma para a composição dos gases de entrada (a) 1 e (b) 2, a diferentes temperaturas indicadas em cada curva e diferentes massas de DRI indicadas pelo símbolo dos pontos. O DRI utilizado foi obtido Figura 28. Resultado de ensaios repetidos a fim de verificar a reprodutibilidade do método. Os diferentes formatos dos pontos mostram as diferentes repetições......54 Figura 29. Aplicação do modelo de controle por reação química (equação 43) aos dados obtidos nos experimentos de reforma de metano com composição 1 de gás de entrada. Figura 30. Aplicação do modelo de controle por reação química (equação 43) aos dados obtidos nos experimentos de reforma de metano com composição 1 de gás de entrada Figura 31. Aplicação do modelo de controle por reação química (equação 43) aos dados obtidos nos experimentos de reforma de metano com composição 1 de gás de entrada até conversão de metano igual a 0,5 (pontos fechados) e composição 2 (pontos abertos).

Figura 32. Aplicação do modelo de controle por reação química (equação 43) aos dados obtidos nos experimentos de reforma de metano com as composições 1 e 2 de gás de entrada até conversão de metano igual a 0,5.60 Figura 33. Gráfico de Arrhenius obtido com as constantes cinéticas consolidadas da Tabela 7.61 Figura 34. Resultados de conversão de metano na reacão de reforma para composição 1 de gás de entrada a 1050 °C e 875 °C e diferentes tamanhos de DRI.64 Figura 35. Correção do fator de eficiência para reações de primeira ordem em partículas esféricas para diferentes valores do módulo de Thiele em função da mudança de volume da reação......69 Figura 36. Relação da concentração de metano ao longo do raio (C_{CH₄}) e na superfície (C_{CH4}-s) do DRI para diferentes temperaturas e composição de gases de entrada......70 Figura 37. Relação da concentração de metano ao longo do raio (C_{CH₄}) e na superfície (C_{CH4}-s) do DRI para diferentes temperaturas e diferentes tamanhos de partícula para a Figura 38. Variação do teor de carbono com o tempo de ensaios de reforma de metano com composições de gás de entrada 1 e 2, temperatura de 1050 °C, vazão de entrada de 2,5 L/min e massa de DRI de 25 g e 50 g.73 Figura 39. Macrografia de secção transversal de DRI atacada com Nital do ensaio com composição 2, 25 g DRI a 1050 °C (ensaio CatB01.25 da Tabela 13)......77 Figura 40. Macrografia de secção transversal de DRI atacada com Nital do ensaio com composição 2, 50 g DRI a 1050 °C (ensaio CatB01.50 da Tabela 13).....77 Figura 41. Micrografia de secção transversal de DRI atacada com Nital do ensaio com composição 2, 25 g DRI a 1050 °C (ensaio CatB01.25 da Tabela 13). Camada periférica Figura 42. Micrografia de secção transversal de DRI atacada com Nital do ensaio com composição 2, 25 g DRI a 1050 °C (ensaio CatB01.25 da Tabela 13). Núcleo central do DRI......79 Figura 43. Micrografia de secção transversal de DRI atacada com Nital do ensaio com composição 2, 50 g DRI a 1050 °C (ensaio CatB01.50 da Tabela 13). Região interna à linha marcada pelas flechas vermelhas na Figura 40.80 Figura 44. Micrografia de secção transversal de DRI atacada com Nital do ensaio com composição 2 com injeção de 2,5 L/min de gás a 1050 °C por 30 minutos (ensaios da Figura 38). (a) 25 g DRI e (b) 50 g DRI......81 Figura 45. Variação do teor de carbono com o tempo de ensaio de reforma de metano com composição de gás de entrada 3, temperatura de 1050 °C, vazão de entrada de 5 e 10 L/min e massa de DRI de 25 g e 50 g......84 Figura 46. Micrografia de secção transversal de DRI do ensaio com composição 3 com injeção de 5,0 L/min de gás a 1050 °C por 45 minutos e 25 g de DRI. (a) Sem ataque e

Figura 47. (a) Imagem de microscópio eletrônico de varredura de secção transversal de DRI do ensaio com composição 3 com injeção de 5,0 L/min de gás a 1050 °C por 45 minutos e 25 g de DRI. (b) Perfil de EDS do ponto 1. (c) Perfil de EDS do ponto 2......85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores das constantes cinéticas calculadas com base nos dados de Münster e Grabke(6,7) para os modelos de adsorção/dessorção de Langmuir (equação 25) e Temkin (equação 23). E energia de ativação aparente calculada pela equação de Tabela 2. Composição química das pelotas de minério de ferro utilizadas no trabalho. 34 Tabela 4. Parâmetros dos ensaios de reforma de metano catalisada por DRI.40 Tabela 5. Densidade real de amostras da pelota Vale e de DRI medida por picnometria de nitrogênio......47 Tabela 6. Porosidade medida por envelopamento e propriedades medidas por intrusometria de Hg nas amostras de pelota Vale e DRI......47 Tabela 7. Constante cinéticas obtidas pela aplicação do modelo de controle cinético por reação química apresentado na equação 43 para conversões de metano de até 0,5...60 Tabela 8. Porosidade medida nas amostras de DRI obtidos a partir de pelota Vale......65 Tabela 9. Cálculo da constante cinética, k', para as diferentes temperaturas e composições de gás de entrada......68 Tabela 10. Valores de módulo de Thiele, fator de eficiência para catálise da reação de Tabela 11. Condições dos experimentos interrompidos de reforma de metano e Tabela 12. Quantidade de reagentes utilizados e resultados obtidos nas simulações no FactSage para calculo das atividades de carbono das diferentes composições utilizadas nos ensaios de carburação.74 Tabela 13. Teor de carbono de amostras de DRI resultante dos ensaios de reforma de metano com composição 2 e 1050 °C, com variação da vazão de entrada......75 Tabela 14. Densidade real das amostras de pelotas e DRI medidas por picnometria de nitrogênio......90 Tabela 15. Porosidade medida nas amostras de pelotas e DRI......90

1. INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos grandes exportadores mundiais de minério de ferro. Essa *commodity* é negociada principalmente nas formas de sínter *feed*, pellet *feed* e de pelotas. Os compradores de pelotas se dividem entre os que utilizam o alto-forno para redução do ferro e os que usam os processos de redução direta, sendo este último o foco do presente trabalho.

As principais empresas brasileiras de produção de pelotas de minério de ferro são Vale e Samarco, sendo que a última está com operações interrompidas desde 2015.

A Vale possui quatro plantas produtoras de pelotas, Fábrica – MG, Vargem Grande – MG, Tubarão – ES e Omã. A planta de São Luiz – MA esteve parada no período de 2012 a 2019, retomando as operações recentemente. Em 2016, a produção de pelotas da Vale foi de 46,2 milhões de toneladas e em 2017, de 50,3 milhões de toneladas. Desse valor do ano de 2017, 41 % foram de pelotas para redução direta resultando em 20,5 milhões de toneladas para esse mercado. (1)

No processo de redução direta essas pelotas são transformadas por redução gasosa em ferro-esponja ou DRI (do inglês, *direct reduced iron*). Em 2017, a produção mundial de DRI foi de 87,1 milhões de toneladas, demandando aproximadamente 130 milhões de toneladas de pelotas (67 % Fe), o que significa que a Vale supriu 16 % da demanda por pelotas desse mercado. (2)

Os processos de redução direta são em maior parte compostos de um reator de cuba no qual uma mistura de gases redutores aquecida flui em contracorrente a um leito de pelotas de minério de ferro. Esses gases aquecem o leito de pelotas, além de causar a redução e a carburação do ferro. Há um aumento da atenção direcionada a esses processos por utilizarem gás natural como redutor e combustível, contribuindo para a mitigação das emissões de CO₂, em contraste ao coque utilizado no alto-forno.

O gás redutor é composto majoritariamente por CO e H₂ que são produzidos pela reforma do gás natural. Essa reforma é usualmente realizada em um reformador composto por um leito de catalisador aquecido por onde passam o gás natural misturado a um agente oxidante (H₂O ou CO₂). As tecnologias Midrex e HyL/Energiron III são

baseadas nesse conceito. Uma alternativa ao reformador externo é a injeção do gás natural e do agente oxidante diretamente no reator de redução onde o DRI atua como catalisador das reações de reforma. Esse é o conceito da tecnologia HyL/Energiron ZR.

A reforma catalítica de gás natural é um tema extensivamente estudado e os primórdios da aplicação industrial dessa tecnologia datam da década de 1930. (3) Esses estudos buscaram verificar a cinética das reações envolvidas e as condições que inviabilizariam o processo, seja por baixa eficiência de conversão do gás natural, seja pela deposição de carbono no catalisador. Em alguns casos os autores investigaram diferentes metais quanto ao seu comportamento catalítico e o uso do ferro mostra-se problemático, uma vez que promove a deposição de carbono que leva a redução de sua atividade catalítica. (4) Os elementos nobres tais como Pt, Pd e Re tem os melhores desempenhos, mas o uso industrial é limitado devido a seus altos custos. Nesse cenário o Ni desponta como o metal mais utilizado para catalisadores da reforma de gás natural, uma vez que apresenta boa relação de custo e desempenho. Os reformadores para produção de gases redutores são peças cerâmicas contendo Ni suportado em Al₂O₃. (5)

Uma vez que o Ni é o metal mais utilizado, existem poucos estudos sobre o comportamento catalítico do ferro na reforma de gás natural. Münster e Grabke (6,7) estudaram a interação de folhas de ferro com gases contendo metano tanto para carburação do ferro por decomposição do metano quanto para reforma a vapor. Os autores obtiveram expressões cinéticas para as duas reações e propuseram mecanismos de ocorrência baseados nas etapas de adsorção do metano no substrato seguida de decomposição em radicais CH_x, onde x varia entre 0 e 3.

Não foram encontrados na literatura estudos avaliando o comportamento catalítico do DRI nas condições do processo de redução direta. A única literatura mostrando o efeito catalítico do DRI é uma patente detalhada na revisão bibliográfica que somente mostra os resultados de testes de reforma, sem avaliar o efeito dos parâmetros de processo e os fundamentos envolvidos.

2. OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho é avaliar a cinética de reforma de metano por reação com vapor de água catalisada por DRI. O DRI utilizado é diferente do produto industrial, uma vez que é obtido em laboratório em atmosfera de hidrogênio, o que evita a carburação do ferro. A reação de reforma foi conduzida em condições cuja composição dos gases foi similar à dos processos de redução direta, particularmente do processo HyL/Energiron ZR. Além da medida da taxa de reação, busca-se entender os mecanismos de reação e as etapas controladoras do processo.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica aqui apresentada abordará os principais processos de redução direta gasosa, isto é, Midrex e HyL/Energiron e os fundamentos da redução e carburação do ferro e da reforma catalítica de gás natural.

3.1. Processos de redução direta de ferro

O processo Midrex foi desenvolvido na Midland-Ross Corporation na década de 1960. (8,9) A Figura 1 mostra o fluxograma do processo com duas unidades principais, o reator de redução à direita e o reformador ao centro.



Figura 1. Desenho e fluxograma esquemático do processo de redução direta Midrex.

Fonte: (10).

No processo Midrex o minério, na forma de pelotas, é alimentado pelo topo do reator de redução onde é aquecido e reduzido por contato com os gases quentes que fluem em contracorrente. Esses gases são alimentados aproximadamente a meia altura

do reator e saem pelo topo. A metade inferior do reator é a zona de resfriamento onde um segundo fluxo de gás, neste caso gases frios, percola a carga de sólidos resfriando e carburando o ferro reduzido. Esse gás de resfriamento é composto majoritariamente de metano e hidrogênio.

O gás de redução é composto principalmente de CO e H₂ com teores residuais de CO₂ e H₂O. O teor de CH₄ no gás de redução depende do grau de carburação desejado. Esse gás é alimentado em temperaturas entre 900 °C e 1000 °C e sai pelo topo entre 300 °C e 450 °C. (11) O gás de topo é composto majoritariamente de CO e H₂ não reagidos e CO₂ e H₂O que são os produtos das reações de redução. O H₂O é condensado no *scrubber* logo após o reator de redução. A pressão de operação no topo do reator de redução é levemente abaixo da pressão atmosférica.

Além do gás de redução e de resfriamento, gás natural pode ser injetado na transição entre as duas zonas, a fim de carburar o DRI.(12–14)

O gás de topo seco é dividido em duas frações. A primeira corresponde a aproximadamente 2/3 do volume e é misturada com gás natural e então direcionada para o reformador. (15) O CO₂ é utilizado como agente oxidante da reforma que é conduzida em temperaturas da ordem de 1000 °C. A segunda fração do gás de topo é misturada com ar para combustão e geração de energia para as reações de reforma e aquecimento do gás.

A empresa Midrex comercializa plantas com essa concepção para produção anual de até 2,5 milhões de toneladas de DRI.

O processo HyL foi originalmente desenvolvido pela empresa Hojalata y Lámina com uma concepção diferente da utilizada atualmente. O processo inicial, desenvolvido na década de 1950 e que deu origem aos modelos HyL I e HyL II, era conduzido em batelada com gases redutores passando por diversas retortas metálicas contendo minério de ferro em diferentes estágios de redução. O processo contínuo com reator de cuba foi desenvolvido em 1970, dando origem ao modelo HyL III. Em 2006, a denominação do processo HyL foi alterada para Energiron pela parceria da Tenova HyL que comercializa a tecnologia com a empresa de engenharia italiana Danieli.

Na concepção do processo HyL/Energiron III, cujo fluxograma está mostrado na Figura 2, existe um reformador operado em temperaturas entre 700 °C e 800 °C onde

gás natural reage com vapor de água em excesso. (11) Após o reformador, o excesso de vapor é condensado pelo resfriamento dos gases. Os gases secos são então direcionados ao aquecedor onde atingem entre 900 °C e 1000 °C para aquecer e reduzir o minério de ferro no reator de redução. Este processo opera em pressões de topo do reator de redução de até 6 bar.

O gás de topo do reator de redução passa por um recuperador de calor onde é resfriado por contato com o gás que será direcionado ao aquecedor. Após isto, há um *scrubber* para remoção de vapor. O gás é então comprimido e direcionado à planta de remoção de CO₂. O gás livre de H₂O e CO₂ passa pelo aquecedor para então ser alimentado no reator de redução.





Fonte:(16) e (17).

O processo HyL III possui um ponto de ineficiência que é a necessidade de operar o reformador com excesso de vapor para obter altas conversões do gás natural e então resfriar o gás reformado para remover esse excesso. Isto leva ao consumo de energia para reaquecimento dos gases.

Esse problema foi resolvido pela remoção do reformador no processo HyL/Energiron Zero Rerformer, cujo fluxograma está mostrado na Figura 3. Nesse caso,

gás natural e vapor de água são adicionados ao gás de redução e a reforma ocorre dentro do reator de redução catalisada pelo DRI.

As reações de reforma são endotérmicas e essa energia é compensada pela injeção de O₂ para combustão de parte dos gases redutores, promovendo o aquecimento adicional do gás de redução atingindo temperaturas entre 1050 °C e 1080 °C, que são os valores mais altos entre os processos de redução direta. O percurso do gás de topo é muito similar ao do processo HyL III mostrado anteriormente.

Tanto no processo HyL III quanto no HyL/Energiron ZR a zona inferior do reator de redução é utilizada para resfriamento do DRI produzido. O gás de resfriamento é composto predominantemente de uma mistura de metano e hidrogênio, e o make-up desse gás é gás natural que interage com o DRI causando sua carburação.



Figura 3. Desenho e fluxograma esquemático do processo de redução direta HyL/Energiron Zero Reformer.

Fonte: (17).

Tanto no processo Midrex, quanto no processo HyL existe a opção de produzir DRI quente. Nesse caso a zona de resfriamento do reator de redução é transformada em uma zona de manutenção de temperatura. Para tal, um gás aquecido a aproximadamente 700 °C é alimentado no circuito de gás da zona inferior do reator de redução. O DRI quente pode ser alimentado em briquetadoras para a produção de HBI (hot briquetted *iron*) ou ser transportado para alimentação nos fornos elétricos para fusão.

3.2. Redução de ferro com misturas gasosas

Os trabalhos da literatura que estudaram a redução gasosa de minério de ferro têm metodologia muito similar. (12–15,18–20) O comportamento de redução é avaliado pela passagem de uma vazão fixa e de composição conhecida por um leito fixo de minério de ferro mantido a uma temperatura constante. Em alguns casos não há um leito, mas somente uma partícula de minério de ferro. A medida do grau de redução se faz pela perda de massa do minério com o tempo que é computada como o oxigênio removido pelas reações de redução.

As reações químicas de interesse durante o processo de redução são:

$3 \operatorname{Fe_2O_3(s)} + \operatorname{CO(g)} = 2 \operatorname{Fe_3O_4(s)} + \operatorname{CO_2(g)} \Delta H(900 ^\circ \mathrm{C}) = -39,3 \mathrm{kJ^*}$	(1)
$3 \text{ Fe}_2O_3(s) + H_2(g) = 2 \text{ Fe}_3O_4(s) + H_2O(g) \Delta H(900 ^\circ\text{C}) = -6,24 \text{ kJ}$	(2)
$Fe_3O_4(s) + CO(g) = 3 FeO(s) + CO_2(g)$ $\Delta H(900 \ ^{\circ}C) = + 16,1 \ kJ$	(3)
$Fe_{3}O_{4}(s) + H_{2}(g) = 3 FeO(s) + H_{2}O(g) \qquad \Delta H(900 \ ^{\circ}C) = + 49.2 \text{ kJ}$	(4)
$FeO(s) + CO(g) = Fe(s) + CO_2(g)$ $\Delta H(900 \circ C) = -17,2 \text{ kJ}$	(5)
$FeO(s) + H_2(g) = Fe(s) + H_2O(g)$ $\Delta H(900 \ ^{\circ}C) = + 15,9 \ kJ$	(6)

Turkdogan e Vinters(18) avaliaram a redução de minério de ferro com H₂, variando a temperatura de 200 °C a 1220 °C e o tamanho das partículas de minério de 0,35 mm a 15 mm. O objetivo era determinar a etapa controladora do processo nas diferentes condições.

Para partículas menores que 1 mm e a baixas temperaturas (T< 600 °C), a redução se dá uniformemente em toda a partícula e a etapa controladora do processo de redução é a reação química na interface.

Para partículas maiores que 1 mm a reação ocorre de maneira topoquímica. Nos estágios iniciais da redução, o controle é misto, ou seja, pela difusão do H₂ através da camada externa de produto formada e pela reação com os óxidos de ferro. Essa camada

^{*} Todos os dados termodinâmicos utilizados no presente trabalho foram obtidos no software FactSage 6.4 utilizando a base de dados FactPS.

de produto pode ser composta de wüstita (FeO) ou de ferro metálico. Para o restante da reação o controle passa a ser por difusão na camada externa de ferro metálico formado. Para este último caso, os referidos autores desenvolveram o modelo cinético mostrado na equação 7 que depende da difusividade efetiva do H2 (De).

$$\frac{1}{2} - \frac{F_R}{3} - \frac{(1 - F_R)^{2/3}}{2} = \frac{D_e}{\rho r^2} \left(\frac{p_0 - p_i}{RT}\right) t + C$$
(7)

Onde,

 F_R é a fração de redução D_e a difusividade efetiva do H₂ r é o raio da partícula, ρ a densidade da pelota,

 p_0 e p_i são a pressão parcial de H₂ no exterior da pelota e na interface de redução, respectivamente

R é a constante dos gases, T a temperatura da pelota, t o tempo C uma constante.

A partir do ajuste dos dados experimentais com a equação 7, Turkdogan e Vinters(18) determinaram a difusividade efetiva do H₂ para diferentes temperaturas. A Figura 4 mostra um exemplo do ajuste realizado para os dados experimentais de redução de partículas de 15 mm de diâmetro. Para esse caso, o modelo proposto se ajusta bem na faixa de fração de redução de 50% a 98%. Esses limites podem variar com a temperatura e com o tamanho de partícula. A pressão do sistema influencia na concentração dos gases, e isso pode impactar na taxa de difusão. Logo, o comportamento observado na Figura 4 pode ser alterado por mudanças na pressão do sistema.

Figura 4. Ajuste do modelo cinético de Turkdogan e Vinters(18) aos dados experimentais de redução de partículas de minério de ferro de 15 mm de diâmetro em pressão atmosférica.



Fonte: (18).

Towhidi e Szekely(19) realizaram um estudo similar ao de Turkdogan e Vinters(18), no entanto usaram minério na forma de pelotas. A diferença reside em que a pelota é formada por partículas finas de tamanho inferior a 100 µm que são aglomeradas e sinterizadas em temperaturas próximas a 1300 °C. Como decorrência desse processo, as pelotas possuem poros interconectados em sua estrutura interna. No trabalho de Turkdogan e Vinters(18) as partículas individuais de minério utilizadas possuíam tamanhos entre 0,35 mm a 15 mm. Portanto, nessas partículas somente havia a porosidade inerente ao próprio minério.

Apesar dessas diferenças, as conclusões de Towhidi e Szekely(19) são muito similares as de Turkdogan e Vinters(18) assim como o modelo cinético proposto. Assim sendo, o controle da reação é misto nos estágios iniciais e passa a ser por difusão na camada de ferro formada. Para os dados de Towhidi e Szekely(19) essa transição se dava na faixa de fração de redução entre 30 % e 50 %, que é próximo do valor obtido por Turkdogan e Vinters(18) de 50 %.

Esses autores tentaram observar a progressão da redução pela análise microscópica das diferentes regiões das partículas e pelotas sendo reduzidas. Turkdogan e Vinters(18) observaram a presença simultânea de ferro metálico e de óxidos (Fe₂O₃,

Fe₃O₄ e FeO). Já Towhidi e Szekely(19) observaram que a pelota reduz primeiramente para a FeO de maneira completa para então iniciar a formação de ferro metálico. Essas observações foram baseadas em análises de difração de raios X. As diferenças podem ser decorrentes da maior porosidade inicial esperada nas pelotas, que favoreceria a redução completa a FeO pelo acesso mais facilitado dos gases ao seu interior. Já nas partículas utilizadas por Turkdogan e Vinters(18), espera-se uma porosidade menor que levaria a um gradiente de redução maior ao longo do raio.

Outros trabalhos na literatura(12,14,19,21) trabalharam com monóxido de carbono no gás de redução. Para esses casos, a avaliação detalhada da cinética de redução é prejudicada pela formação de carbono sólido através da reação 8. Isso ocorre, pois, a fração de redução é medida pela perda de massa da amostra que é computada como o oxigênio removido dos óxidos de ferro. Quando ocorre a formação de carbono, há um acréscimo de massa e a medida fica comprometida. Essa formação é favorecida pela presença de ferro metálico, que serve de substrato para interação com os gases. Maiores pressões e menores temperaturas deslocam o equilíbrio dessa reação na direção dos produtos.

$$2CO(g) = CO_2(g) + C(s)$$
 (8)

A Figura 5 mostra a curva de redução para uma mistura de relação H₂/CO=1,65. A curva marcada como "Redução + Carburação" é a curva medida experimentalmente. É possível observar que a partir de 100 minutos de ensaio, a curva experimental começa a reverter indicando que o ganho de massa por carburação é maior que a perda por redução. As curvas de redução e de carburação isoladas foram calculadas a partir de modelos matemáticos de ambas reações. Esses modelos foram construídos com base no ajuste a dados experimentais obtidos em condições onde carburação e redução foram isoladas (p.ex. redução a mais alta temperatura - 900 °C, na qual a carburação é desprezível para a composição gasosa utilizada e carburação de pelotas pré-reduzidas). Figura 5. Curva de grau de redução (GR) em função do tempo para mistura H₂+CO mostrando o efeito da carburação na medida. Pressão do sistema de 1 atm.



Fonte:(14).

Para comparar a taxa de redução obtida com o uso de CO e H₂, os trabalhos da literatura(19,21) reportam o valor da derivada da curva de redução em pontos próximos a 50 % de grau de redução no qual a formação de ferro metálico ainda é pequena e consequentemente a formação de carbono também. Towhid e Szekely(19) obtiveram com o H₂ uma taxa de redução 10 vezes maior que a taxa com o CO, enquanto que El-Geassy et. al.(21) encontraram um fator de 4,5. Logo, verifica-se que a taxa da reação de redução é maior com H₂, apesar das diferenças nos valores.

D'Abreu et al.(12–14,20) fizeram a redução de pelotas de minério de ferro em temperaturas e composições de gás que simulassem as diferentes zonas de um reator Midrex. A partir dos dados experimentais, obtiveram equações cinéticas que puderam ser integradas computacionalmente ao longo do reator Midrex, a fim de prever o grau de redução e o teor de carbono no DRI produzido. Os autores validaram o modelo com dados industriais e obtiverem resultados próximos aos reais. No entanto, diferentemente de outros autores(18,19,21), a equação cinética não era fenomenológica, mas somente um ajuste matemático aos dados experimentais. Dessa forma, os resultados obtidos não colaboram para o entendimento dos mecanismos de redução.

Os trabalhos aqui apresentados possuem algumas deficiências para extrapolação dos resultados e entendimento dos processos de redução direta. A primeira diz respeito à redução de uma única pelota, enquanto nos processos de redução direta há um leito de pelotas em que o grau de redução varia com a altura. A composição dos gases e a temperatura também variam ao longo do leito, enquanto os trabalhos utilizam condições isotérmicas e de composição constante do gás de redução. Os experimentos foram todos conduzidos com fonte externa de calor, o que impede que a entalpia das reações de redução exerça influência significativa na temperatura do sistema. E por último, a pressão é mantida constante e igual à atmosférica, com exceção do trabalho de D'Abreu et. al.(14) que utilizou pressões maiores.

Os trabalhos de Takahashi et al.(22) e de Takenaka et al.(23) utilizaram uma metodologia diferente. Nesses casos, foi montado um reator vertical com alimentação contínua de pelotas pelo topo e remoção de DRI pela base. Os gases eram primeiramente aquecidos e então injetados continuamente por baixo, fluíam contracorrente ao leito de pelotas e saiam por cima. Dessa forma, o aquecimento dos sólidos se dava por troca térmica com os gases e a operação era contínua.

Takahashi et. al.(22) fizeram experimentos variando a composição do gás redutor na entrada do reator e também a pressão de injeção desse gás. A Figura 6 mostra os resultados obtidos pela variação da composição inicial dos gases de redução, mais precisamente, pelo aumento do teor de CO na mistura H₂-CO nos níveis de 0 %, 13 % e 27 % em volume. A temperatura dos gases no ponto de injeção foi de 907 °C, 850 °C e 858 °C, respectivamente. A pressão de injeção variou entre 0,116 MPa e 0,152 MPa. A vazão de entrada do gás variou entre 864 e 900 NL/min a uma taxa de alimentação de pelotas de 0,37 kg de Fe/min.

É possível notar que o aumento do teor de CO no gás de entrada causou aumento na temperatura do leito ao longo da altura, sendo que essa diferença chegou a aproximadamente 300 °C próximo ao topo do reator. O aumento da temperatura favorece a cinética das reações o que gerou um aumento no grau de redução das pelotas reduzidas. Além disso, os formatos das curvas de grau de redução em função da altura do reator são bem distintos.

Figura 6. Resultados experimentais de Takahashi et. al.(22) variando a composição do gás redutor: Experimento 1: 100%H₂, experimento 2: 73%H₂-27%CO e experimento 3: 87%H₂-13%CO. Y*i*: concentração do gás *i*, R_{T} : grau de redução, T_{g} : temperatura do gás, *L*: posição ao longo da altura reator.



Fonte: (22).

A curva de redução para o gás contendo somente hidrogênio tem um leve incremento até próximo de 10 % de redução onde há uma estagnação. Esse ponto corresponde a transição Fe₃O₄/FeO. A partir de 80 cm de altura e para baixo a redução volta a acontecer chegando a um grau de redução final pouco acima de 80 %. A estagnação da redução por volta de 10 % poderia ser causada por um empobrecimento do gás em H₂. No entanto a relação H₂/H₂O é igual a quatro o que é suficiente para redução até ferro metálico nas temperaturas do experimento. Logo, a limitação é de ordem cinética, ou seja, a reação é tão lenta que praticamente não causa alteração observável no grau de redução da pelota. Outra questão que corrobora com essa hipótese é que o aumento do grau de redução ocorre simultaneamente com o aumento da temperatura do leito. Já para o gás contendo 27 % de CO, a redução ocorre quase completamente até a metade do reator a partir de onde se mantém estagnada próxima de 100%. O experimento com gás contendo 13% de CO apresentou um comportamento intermediário.

A diferença de comportamento de redução entre um gás contendo somente H₂ e outro contendo uma mistura H₂-CO é à primeira vista contrassensual, uma vez que a taxa

de redução com CO puro é pelo menos 4,5 vezes mais lenta que com H₂ puro. Um primeiro ponto a ser observado é que a redução de Fe₂O₃ para Fe com CO é exotérmica enquanto a redução com H₂ é endotérmica. Isso poderia explicar o aumento da temperatura do leito observada quando o gás redutor continha maior quantidade de CO. No entanto, o fato da taxa de redução com CO ser significativamente menor que a redução com H₂ faz com que essa reação praticamente não ocorra e a energia liberada seja desprezível. H₂O é produzido como produto da redução e na presença de CO a reação 9, conhecida como reação de *shift* começa a ocorrer. Essa reação é também exotérmica e fornece a energia necessária para o aquecimento do leito observado nos experimentos 2 e 3 (vide Figura 6) e consequente favorecimento da cinética das reações.

$$H_2O(g) + CO(g) = CO_2(g) + H_2(g)$$
 $\Delta H(900 \ ^\circ C) = -33,1 \ kJ/mol$ (9)

Por último, se observa na Figura 6 a formação de metano nos experimentos contendo CO, que ocorre por causa das reações abaixo:

$$3H_2(g) + CO(g) = CH_4(g) + H_2O(g)$$
 (10)

$$2H_2(g) + 2 CO(g) = CH_4(g) + CO_2(g)$$
(11)

A segunda sequência de experimentos(22) avaliou o efeito da pressão de injeção dos gases de redução. A composição dos gases injetados sofreu alteração pelo aumento da pressão com a formação de CO₂, H₂O e CH₄, de acordo com as reações 10 e 11 que sofrem alteração de equilíbrio com o aumento da pressão. A formação desses compostos torna o gás menos redutor o que fez com o que o grau de redução final do DRI diminuísse com o aumento da pressão.

O outro trabalho com um aparato experimental similar foi o de Takenaka et al. (23) Os autores avaliaram o efeito da composição do gás de redução com mistura H₂-CO com relações H₂/CO variando de 1,0 a 2,0. Nessa faixa de variação, observaram que quanto maior o teor de CO, maior é a temperatura do leito e mais rápida é a redução. O grau de redução final foi próximo de 100 % em todos os casos. Esses resultados são concordantes com os dados de Takahashi et.al.(22). Além da questão da redução, outro aspecto importante nos processos de redução direta é a formação dos gases redutores pela reforma de gás natural.

3.3. Reforma catalítica de gás natural

Passa-se à apresentação de trabalhos que estudaram a cinética da reforma catalítica de metano. Esses trabalhos abordam a questão com diferentes focos tais como o mecanismo e medida da taxa de reação(6,7,24–26), a comparação de eficiência entre diferentes catalisadores(3,4), a deposição de carbono(27–33), entre outros. O foco aqui será nas ferramentas e metodologias utilizadas para determinar a cinética da reação de reforma. Esse foco servirá para guiar o plano experimental proposto.

Akers e Camp(25) realizaram um estudo da cinética de reforma do metano com vapor de água em catalisador de níquel suportado em diatomito (*Kieselguhr*). Para evitar a formação de carbono, trabalharam com um teor máximo de CH₄ de 28 % no gás de entrada, sendo o restante composto de H₂O. Numa primeira etapa, variaram a vazão de entrada de gases e a relação CH₄/H₂O mantendo a temperatura do sistema constante e igual a 638 °C (1180 °F). A relação CH₄/H₂O variou de 0,1 a 0,4 e para cada relação, havia uma série de experimentos denominada de série 100 a 400, respectivamente.

Para o estudo da cinética de qualquer reação é necessário considerar a variável tempo e, no caso de reações gasosas com catálise heterogênea, esse tempo é considerado como sendo o tempo de contato entre os reagentes com o catalisador. O tempo de contato pode ser alterado pela alteração da vazão dos reagentes. Os autores denominaram uma variável de "fator de tempo" que era calculada pela relação entre a massa de catalisador em libras e a vazão de entrada de metano em mols por hora. Todos os dados obtidos pelos autores estão apresentados no artigo o que possibilitou a reprodução de todo tratamento matemático realizado.

Do ponto de vista do cálculo da taxa de reação, Akers e Camp(25) propuseram o seguinte modelo:

$$r = -\frac{dX}{d(F.T.)} = -\frac{d\frac{(CH_4)_R}{(CH_4)_E}}{d(F.T.)}$$
(12)

Onde, *r*. taxa de reação

F.T.: fator de tempo

X: conversão de metano

 $(CH_4)_R$: metano reagido – mol/h

 $(CH_4)_E$: metano na entrada – mol/h

Essa equação corresponde ao balanço de massa de um reator catalítico de leito fixo (34), e uma variante dela será utilizada no desenvolvimento da análise cinética do presente trabalho. A Figura 7 mostra a conversão do metano (X) em função do fator de tempo para as séries de experimentos variando a relação CH₄/H₂O.



Figura 7. Conversão do metano para diferentes relações CH₄/H₂O e para diferentes fatores de tempo.

Fonte: Construído com os dados obtidos por Akers e Camp (25).

A medida da derivada da conversão do metano em relação ao fator de tempo na curva experimental é muito complicada e suscetível a erros. A abordagem dos autores foi calcular a derivada entre os dois pontos mais próximos do fator de tempo igual a zero, ou seja, calcular a taxa inicial de reação. Esse valor foi plotado em função da pressão parcial de CH₄ na entrada, conforme mostrado na Figura 8. É possível observar que a

taxa inicial de reação é diretamente proporcional à pressão parcial de metano e, portanto, o modelo cinético fica conforme abaixo, tanto na forma diferencial quando integral:

$$-\frac{dX}{d(F.T.)} = k \cdot (pCH_4) \quad ou \quad -\int \frac{dX}{d(pCH_4)} = k \cdot (F.T.)$$
(13)

Figura 8. Cálculo da taxa de conversão de metano para fator de tempo igual a zero em função da pressão de entrada de metano.



Fonte: Construído com os dados obtidos por Akers e Camp(25).

O lado esquerdo da equação 13 pode ser calculado com base nas condições de entrada do gás e da estequiometria da reação de reforma (reação 14).

$$CH_4(g) + H_2O(g) = CO(g) + 3 H_2(g)$$
 $\Delta H(900 \ ^\circ C) = + 227,1 \ kJ$ (14)

O valor da integral foi plotado em função do fator de tempo mostrando boa aderência aos dados experimentais, conforme exposto na Figura 9. O coeficiente angular dessa curva representa o valor da constante de velocidade da reação (*k*), de acordo com a equação 13.

Figura 9. Representação gráfica da integral da equação 13 para temperatura de 638 °C (1180 °F). (a) Dados obtidos por Akers e Camp(25) e (b) dados calculados no presente trabalho com base nos dados dos artigos.



Fonte: (25).

O fato da velocidade de reação ser proporcional à pressão parcial de metano, isto é, ser de primeira ordem em relação ao metano sugere dois possíveis mecanismos para a reação, de acordo com Akers e Camp(25). O primeiro é a transferência de massa do gás para a superfície do catalisador, o segundo é a adsorção química do metano na superfície do catalisador ou a decomposição do metano em radicais CH_x. Os autores argumentam que a difusividade do metano é da mesma ordem de grandeza que a de outros componentes do sistema (CO, CO₂ e H₂O) e que, portanto, esse mecanismo não explica a dependência exclusiva com o metano. Os autores não avaliaram mais a fundo o efeito do transporte de massa pela alteração do tamanho de partícula do catalisador, por exemplo.

Dessa forma a adsorção química e a decomposição do metano podem ser a etapa controladora da reação de reforma.

Para obtenção das energias de ativação os autores realizaram experimentos com o fator de tempo constante em diferentes temperaturas. O gráfico de Arrhenius está mostrado na Figura 10. A energia de ativação aparente obtida foi de 15800 Btu/lbmol (37 kJ/mol). Os autores argumentam que estes valores são similares a valores obtidos para a decomposição do metano em radicais CHx. No entanto essa afirmação contrasta com trabalhos mais recentes(7) onde a energia de ativação aparente para essa decomposição em substrato de níquel é 5 vezes maior.



Figura 10. Constante de velocidade de reação catalítica de reforma de metano. (a) Dados obtidos por Akers e Camp(25) e (b) dados calculados no presente trabalho.

Fonte: (25).

Outros trabalhos que investigaram a cinética de reforma de metano com vapor de água foram os de Münster e Grabke (6,7) que trabalharam com folhas de ferro e de liga ferro-níquel como catalisador. A partir de estudos prévios de carburação e descarburação de folhas de ferro(35,36) os autores propuseram que a reação de reforma catalisada por ferro pode ser dividida nas seguintes etapas:

$$CH_4(g) = C(ads) + 2H_2(g)$$
 (15)

$$H_2O(g) = O(ads) + H_2(g)$$
 (16)

$$C(ads) + O(ads) = CO(g)$$
(17)

A reação 16 atinge o equilíbrio rapidamente(6,7,37), de forma que oxigênio adsorvido ocupa uma parte dos sítios ativos na superfície do ferro. Logo, o metano só é capaz de interagir com os sítios ativos livres.

A decomposição do metano até carbono passa pelas seguintes etapas:

$$CH_4(g) = CH_4(ads) \tag{18}$$

$$CH_4(ads) = CH_3(ads) + \frac{1}{2}H_2(g)$$
 (19)

$$CH_3(ads) = CH_2(ads) + \frac{1}{2}H_2(g)$$
 (20)

$$CH_2(ads) = CH(ads) + \frac{1}{2} H_2(g)$$
 (21)

$$CH(ads) = C(ads) + \frac{1}{2} H_2(g)$$
 (22)

Essas sub-reações são de cinética elementar e reversíveis, e a taxa de reação pode ser calculada pela concentração dos compostos e pelos índices estequiométricos. Os autores(35,36) determinaram que a reação 20 é a etapa controladora, logo as demais estão em equilíbrio. No caso da reforma, a reação pode ser considerada irreversível[†] uma vez que o carbono adsorvido se combina com o oxigênio adsorvido gerando CO. Isto previne o acúmulo de carbono sobre o catalisador.

Por fim a equação cinética proposta por Münster e Grabke(6,7) está mostrada abaixo.

$$-r_{CH_4} = k \cdot f(a_0) \frac{pCH_4}{pH_2^{\frac{1}{2}}}$$
(23)

[†] A reação de reforma de metano com vapor tem constante de equilíbrio variando entre 12,1 e 2·10⁴ na faixa de temperatura entre 700 °C e 1050 °C, respectivamente. Esses valores suportam a consideração de reação irreversível.

Onde,

 $- r_{CH_4} \acute{e}$ a taxa de consumo do metano (mol.cm⁻².s⁻¹)

k é a constante cinética (mol.cm⁻².s⁻¹.bar^{-1/2})

f(a₀) é o fator que calcula a fração de sítios ativos livres na superfície do catalisador a partir da reação 16

pi é a pressão parcial do gás i no sistema (bar)

Os autores realizaram experimentos a fim de verificar a validade da equação 23. Nesses experimentos utilizaram um reator diferencial, onde a conversão máxima obtida é da ordem de 5 % e, portanto, a taxa de reação é facilmente calculada(34). Nesse reator, a mistura de gases fluía dentro de um tubo de quartzo contendo uma folha do metal catalisador. Utilizando o ferro como catalisador, fizeram experimentos variando a relação CH_4/H_2 e mantendo a relação H_2O/H_2 o que mantém o valor do fator f(a_O) constante. Esses resultados estão mostrados na Figura 11 – a, indicando a relação esperada pela equação 23. A partir desses resultados os autores variaram a relação H_2O/H_2 e obtiveram os resultados da Figura 11 – b que mostram que a equação 23 se mantém mesmo para outras relações H_2O/H_2 , ou seja, que a velocidade da reação de reforma é diretamente proporcional à pressão parcial de metano no sistema e inversamente proporcional à raiz quadrada da pressão de H_2 .
Figura 11. Dados experimentais obtidos por Münster e Grabke(7) para a reforma de metano sobre ferro como catalisador. (a) Resultados para diferentes relações CH_4/H_2 e diferentes temperaturas e (b) resultados para diferentes relações H_2O/H_2 .



Fonte: (7).

A definição do fator f(a₀) da equação 23 depende da escolha do tipo de isoterma de adsorção/dessorção. Münster e Grabke(6) utilizaram, num primeiro trabalho, a isoterma de Langmuir e a isoterma de Temkin num segundo artigo(7), pois os dados cinéticos obtidos a mais altas temperaturas não se adequavam bem a isoterma de Langmuir.

Para o segundo artigo, Münster e Grabke(7) variaram as relações H_2O/H_2 e também a temperatura, mantendo a relação CH_4/H_2 do gás a ser reformado por reação catalítica com uma folha de ferro. Os autores obtiveram uma relação linear entre $log(r/(pCH_4/pH_2^{1/2}))$ e a relação pH_2O/pH_2 . Esta relação está mostrada na Figura 12.

Figura 12. Dados experimentais obtidos por Münster e Grabke(7) para a reforma de metano sobre ferro como catalisador em diferentes relações H_2O/H_2 e diferentes temperaturas.



Fonte: (7).

A partir destes resultados os autores estabeleceram o valor da função f(a_0) como sendo f(a_0) = a_0^{-n} com 0,6 < n < 1, que é a consideração de isoterma de Temkin.

A partir desses mesmos dados é possível considerar a isoterma de Langmuir para obter as constantes cinéticas e a energia de ativação aparente. Nesse caso a fração dos sítios ativos livres de oxigênio fica como mostrado na equação 24 e a taxa de reação como na equação 25.

$$f(a_0) = 1 - \theta = \frac{1}{1 + K \cdot \frac{pH_2O}{pH_2}}$$
(24)

$$-r_{CH_4} = k \cdot \frac{1}{1 + K \cdot \frac{pH_2O}{pH_2}} \cdot \frac{pCH_4}{pH_2^{\frac{1}{2}}}$$
(25)

Rearranjando a equação 25 e utilizando os dados reportados por Münster e Grabke(6,7), é possível traçar as curvas da Figura 13 e encontrar a constante cinética, k, a partir do coeficiente linear das retas e a constante de equilíbrio, K, da reação 16 a partir do coeficiente angular. Para a isoterma de Temkin, o gráfico é o da Figura 12.

Figura 13. Aplicação da isoterma de Langmuir na equação cinéticas e dados de Münster e Grabke(6,7) para diferentes temperaturas mostradas no gráfico.



Isoterma de Langmuir

A Tabela 1 mostra os valores das constantes cinéticas obtidas, assim como os valores das energias de ativação considerando os dois modelos de adsorção. As constantes cinéticas estão bem próximas com a mesma ordem de grandeza, e as energias de ativação são também da mesma ordem de magnitude e coerentes com o mecanismo proposto de controle por reação química catalítica. Também estão mostrados os valores calculados para a constante de equilíbrio da reação 16. A partir desses valores é possível calcular a equação da energia livre de Gibbs dessa reação, através de regressão linear obtendo a equação mostrada na Tabela 1.

Fonte: Construído com os dados obtidos por Münster e Grabke(6,7).

<u> </u>			
	k – Langmuir	К	k – Temkin
	(mol.cm ⁻² .s ⁻¹ .bar ^{-1/2})	reação (27)	(mol.cm ⁻² .s ⁻¹ .bar ^{-1/2})
702 °C	3.10 ⁻⁸	85	1.10 ⁻⁸
752 °C	3.10 ⁻⁷	279	2.10 ⁻⁷
807 °C	7.10 ⁻⁷	332	4.10 ⁻⁷
852 °C	3.10 ⁻⁶	809	3.10 ⁻⁶
Energia de ativação aparente / Energia livre	272 kJ/mol	$\Delta G^0 = 125323 + 166 \times T$ (J/mol)	312 kJ/mol

Tabela 1. Valores das constantes cinéticas calculadas com base nos dados de Münster e Grabke(6,7) para os modelos de adsorção/dessorção de Langmuir (equação 25) e Temkin (equação 23). E energia de ativação aparente calculada pela equação de Arrhenius.

Fonte: valores calculados a partir dos dados de Münster e Grabke(6,7).

Münster e Grabke(7) também avaliaram o efeito do teor de níquel do catalisador na forma de folhas e obtiveram uma velocidade de reação crescente com o teor de níquel. Acima de 80 % de níquel na liga a cinética da reforma não dependia mais da relação H₂O/H₂ do sistema e não dependia da pH₂, mas somente da pCH₄. Esses resultados concordam com a análise cinética de Akers e Camp(25) que utilizaram catalisador a base de Ni. No entanto, a energia de ativação aparente reportada por Münster e Grabke(7) foi de 182 kJ/mol, que é superior aos 37 kJ/mol reportado por Akers e Camp(25). Esse último valor estaria mais condizente com um mecanismo de controle misto, havendo uma etapa de transporte de massa e outra de reação química, ou somente por controle por transporte de massa. Portanto, o valor reportado por Münster e Grabke(7) é o mais condizente para reação de reforma de metano catalisada por níquel metálico.

O único trabalho experimental encontrado que se utiliza de DRI para catálise da reforma de metano foi o da patente BRPI8804025A(38) depositada pela siderúrgica venezuelana C.V.G. Siderurgica Del Orinoco. Essa patente descreve um aparato para reforma de metano em escala laboratorial, mostrado na Figura 14. O aparato consiste em um tubo metálico com injeção de misturas de CH₄ e gases oxidantes. Esses gases passam por um leito de DRI e em alguns casos também por um leito de pelotas posicionadas acima do leito de DRI.



Figura 14. Aparato experimental para reforma de metano catalisada por DRI. Pressão do sistema de 1 atm.

Fonte: (38).

A patente descreve um experimento no qual 10 NL/min de uma mistura 40 % CO₂ e 60 % CH₄ era injetada em um leito de 200 g DRI a 900 °C. O gás de saída durante o período de 10 min a 120 min de injeção tinha composição de 50 % H₂, 36 % CO, 7 % CO₂ e 7 % CH₄. A conversão do metano foi de 77,4 %. Os autores da patente não fazem mais nenhuma discussão sobre os resultados, uma vez que o foco não é no entendimento dos fenômenos, mas na descrição do método inventivo.

4. ANÁLISE TERMODINÂMICA DAS REAÇÕES DE REDUÇÃO DE ÓXIDO DE FERRO, CARBURAÇÃO DE FERRO E REFORMA DE METANO

Nos processos de redução direta, o minério de ferro é reduzido pelo contato com um gás contendo CO e H₂, e desta forma as reações químicas de interesse são as reações 1 a 6. Para cada uma dessas reações existe uma relação de equilíbrio entre as pressões parciais de CO e CO₂ e de H₂ e H₂O, considerando que as atividades das fases condensadas são unitárias. As curvas de pCO₂/pCO e pH₂O/pH₂ em função da temperatura estão mostradas na Figura 15. As relações para as reações 1 e 2 não estão mostradas porque são três a quatro ordens de grandeza maiores que as relações apresentadas na Figura 15, o que mostra que pequenas concentrações de CO ou H₂ são suficientes para reduzir Fe₂O₃ para Fe₃O₄.





Fonte: obtido a partir dos dados termodinâmicos do FactSage 6.4 e base dados FactPS.

Nas temperaturas usuais dos processos de redução direta (850 °C a 1000 °C), as relações máximas pCO₂/pCO e pH₂O/pH₂ devem estar entre 0,4 e 0,5 para que haja condições termodinâmicas favoráveis à produção de ferro metálico. Acima de 830 °C, a

relação de equilíbrio pH₂O/pH₂ será maior que pCO₂/pCO para a obtenção de ferro metálico. Isso mostra que a reação do hidrogênio está mais deslocada na direção dos produtos e, portanto, passa a ser um redutor termodinamicamente mais eficiente que o monóxido de carbono.

As reações de redução não têm seu equilíbrio alterado por alterações na pressão total do sistema, uma vez que o número de mols de gases nos produtos e reagentes é o mesmo.

Além das relações de equilíbrio é importante notar o balanço térmico das reações. A sequência de reações com o CO, ou seja, reações 1, 3 e 5 resultam em uma reação global exotérmica que libera 18,4 kJ de calor por mol de ferro a 900 °C. Já as reações com o H₂, isto é, reações 2, 4 e 6 resultam numa reação global endotérmica que absorve 31,2 kJ por mol de ferro a 900 °C. Portanto, processos com gás de redução mais rico em H₂ precisam de maior aporte térmico para compensar a endotermia da reação de redução.

Um segundo conjunto de equações de interesse para os processos de redução direta são as reações de reforma do gás natural mostradas abaixo. Nas reações de reforma, o metano é reagido com um agente oxidante para uma oxidação parcial e geração de CO e H₂. Este agente oxidante pode ser o CO₂ quando a reforma é dita seca ou o H₂O para reforma úmida.

$$CH_4(g) + CO_2(g) = 2 CO(g) + 2 H_2(g) \qquad \Delta H(900 \ ^\circ C) = + 260,2 \text{ kJ}$$
(26)
$$CH_4(g) + H_2O(g) = CO(g) + 3 H_2(g) \qquad \Delta H(900 \ ^\circ C) = + 227,1 \text{ kJ}$$
(14)

É possível calcular a conversão teórica de metano em produtos quando se considera a reação em equilíbrio e estequiométrica, ou seja, sem excesso de H₂O ou CO₂. Os valores dessa conversão do metano em função da temperatura da reação estão mostrados na Figura 16.

Essas reações sofrem influência da pressão total do sistema, uma vez que para cada dois mols de reagentes são gerados quatro mols de produto gasoso. Dessa forma, com o aumento da pressão, o equilíbrio das reações é deslocado para o lado dos reagentes e a conversão do metano diminui, conforme mostrado na Figura 16.

Para 1 atm de pressão e temperaturas acima de 700 °C, a conversão de equilíbrio obtida com CO₂ e H₂O é similar. Em 7 atm e mesma faixa de temperatura, a reforma com CO₂ é termodinamicamente mais eficiente que o H₂O, ou seja, a conversão do metano é maior para a reforma seca.

Figura 16. Conversão teórica do metano para as reações estequiométricas de reforma com CO₂ e H₂O para pressões totais de 1 e 7 atmosferas.



Fonte: obtido a partir dos dados termodinâmicos do FactSage 6.4 e base dados FactPS.

No processo Energiron-ZR a reforma do metano é realizada dentro do reator de redução. Nesse caso a mistura gasosa contém majoritariamente CO, CO₂, H₂, H₂O e CH₄ e é injetada na região de alta temperatura entrando em contato com o DRI na fase final de redução. As reações de redução, oxidação e carburação do ferro são possíveis, assim como as reações de reforma e a reação de *shift*. Isso resulta num sistema de equilíbrio complexo, uma vez que os componentes podem interagir em muitas reações paralelas.

O diagrama C-O-H₂ da Figura 17 mostra o estado de equilíbrio desse sistema. O equacionamento para consideração do equilíbrio desse sistema está mostrado no Apêndice A. Cada ponto no diagrama representa uma determinada composição gasosa. Os valores das frações molares de C, O e H₂ são calculados conforme mostrado nas equações 27 a 33.

Figura 17. Diagrama C-O-H₂ mostrando as áreas de predominância das diferentes fases. Pressão total de uma atmosfera.



Fonte: o autor.

$$C = \frac{n_C}{n_T} \tag{27}$$

$$H_2 = \frac{n_{H_2}}{n_T}$$
(28)

$$O = \frac{n_O}{n_T} \tag{29}$$

Onde,

$$n_C = y_{CO} + y_{CO_2} + y_{CH_A}$$
(30)

$$n_{H_2} = y_{H_2} + y_{H_2O} + 2 \cdot y_{CH_4} \tag{31}$$

$$n_0 = y_{H_20} + y_{C0} + 2 \cdot y_{C0_2} \tag{32}$$

$$n_T = n_C + n_O + n_{H_2}$$
(33)

onde yi é a fração molar do gás i.

A redução ou oxidação do ferro foram mostradas nas reações de 1 a 6 e são representadas pelas linhas cinzas no diagrama C-O-H₂. Dessa forma, se ferro metálico for colocado em contato com uma mistura gasosa cuja composição esteja na área de equilíbrio de FeO, a reação de oxidação terá condições termodinâmicas para ocorrência.

A reforma do metano e reação de *shift* são reações que ocorrem somente na fase gasosa e, portanto, não alteram as áreas de predominância do diagrama. Além disso, como as frações de C, O e H₂ da mistura gasosa não se alteram com a ocorrência dessas reações, o ponto do diagrama que representa esse gás também não muda de posição. Logo, uma mistura com 50 % H₂O e 50 % CH₄ é colocada no mesmo ponto que a mistura resultante da reação estequiométrica entre os dois, ou seja, no mesmo ponto que 25 % CO e 75 % H₂.

Por último, a carburação do ferro pode ser descrita pelas reações abaixo. O produto da reação pode ser tanto carbono sólido como cementita (Fe₃C).

$$2CO(g) = CO_2(g) + C(s)$$
(8)

$$CH_4(g) = 2H_2(g) + C(s)$$
 (34)

 $2CO(g) + 3Fe(s) = CO_2(g) + Fe_3C(s)$ (35)

 $CH_4(g) + 3Fe(s) = 2H_2(g) + Fe_3C(s)$ (36)

A Figura 18 mostra a atividade de carbono no equilíbrio entre ferro sólido e Fe₃C em diferentes temperaturas. Para temperaturas abaixo de 800 °C a atividade de carbono na cementita é maior que a unidade, o que levaria a formação de carbono sólido que seria a fase estável. Acima dessa temperatura a atividade de carbono na cementita é próxima da unidade e, portanto, a carburação do ferro pode ocorrer tanto pela deposição de carbono sólido quento pela formação de cementita. Logo, a linha preta do diagrama C-O-H₂ que indica a reação de carburação, serve tanto para deposição de carbono quanto para formação de Fe₃C nas temperaturas indicadas.



Figura 18. Atividade de carbono em equilíbrio com Fe/Fe₃C em diferentes temperaturas.

Fonte: Diagrama calculado com software FactSage 6.4.

Com base no diagrama C-O-H₂ apresentado na Figura 17 é possível determinar se há condições termodinâmicas para interação de uma determinada mistura gasosa com o ferro e qual será a natureza desta interação, isto é, redução/oxidação ou carburação.

No entanto, a cinética dessas reações também influenciará no tipo e na extensão das interações.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

Para realização dos experimentos foram utilizados dois tipos de pelotas de minério de ferro industriais. Uma produzida pela Vale para processo de redução direta HyL/Energiron e outra produzida por outro produtor industrial que não é brasileiro e não permitiu a divulgação do nome da empresa. Esse material está identificado como Pelota A. As composições químicas dessas pelotas estão mostradas na Tabela 2. O teor de Fe²⁺ não foi informado para nenhuma das pelotas utilizadas. A distribuição granulométrica da pelota Vale está mostrada na Tabela 3. A pelota A foi fornecida em duas faixas de tamanho, uma entre 8 mm e 12 mm e a outra entre 12 mm e 16 mm. Essas duas faixas foram misturadas em proporções iguais para chegar a uma distribuição granulométrica similar à da pelota Vale.

% massa	Pelota A	Pelota Vale
Fe total	67,8	66,8
SiO ₂	0,9	1,6
Al ₂ O ₃	0,2	0,5
Р	0,03	0,03
Mn	0,03	0,08
CaO	1,0	1,8
MgO	0,7	0,3
TiO ₂	0,2	0,04
PF*	0,1	0,1
CaO/SiO ₂	1,16	1,17

Tabela 2. Composição química das pelotas de minério de ferro utilizadas no trabalho.

PF – Perda ao fogo

Fonte: valores informados pela Vale para a pelota Vale e pela NTNU para a Pelota A.

Abertura	% retida	% acumulada
18,0 mm	0,10	0,10
16,0 mm	4,70	4,80
12,5 mm	45,7	50,5
10,0 mm	41,7	92,2
8,0 mm	6,71	99,0
5,0 mm	0,80	99,8
< 5,0 mm	0,70	100,4
Tamanho médio (mm)	12,6	

Tabela 3. Distribuição granulométrica da pelota Vale para redução direta.

Fonte: valores fornecidos pela Vale.

Além das pelotas, foram utilizados os gases para os experimentos. Argônio e monóxido de carbono eram de alta pureza (99,99 % mín.). O hidrogênio era de pureza industrial (99,5 % mín.). E o metano era de grau científico (99,9995 % mín.). Todos os gases foram fornecidos pela Linde Gases da Noruega, onde os experimentos foram realizados.

5.1. Sistema experimental de redução de pelotas e reforma de metano

O sistema experimental utilizado está mostrado esquematicamente na Figura 19. Os gases utilizados estavam armazenados em cilindros, e as vazões eram controladas com controladores digitais de fluxo de massa (CFM). Para geração e injeção de vapor, um cilindro contendo água destilada foi pressurizado com hélio. A vazão de água líquida era controlada com um controlador digital de fluxo de massa de líquidos e direcionada para o evaporador. No evaporador, os gases eram misturados com a água em evaporação. As linhas de gás após o evaporador e após o forno eram aquecidas com fitas térmicas por resistência elétrica evitando a condensação de água.

Os gases de saída eram direcionados para um condensador composto de uma serpentina de cobre refrigerada a água e após por um leito de sílica gel para retenção de

vapor de água. Os gases secos eram analisados quanto aos teores de CO e CO₂ por um analisador infravermelho da marca ABB modelo AO2020. O analisador foi calibrado com mistura padrão composta de Ar (argônio), CO, CO₂, H₂ e CH₄, cada qual com 20 % em volume.

Figura 19. Desenho esquemático da montagem experimental utilizada nos experimentos de redução de pelota de minério de reforma de metano catalisada por DRI. Pressão do sistema de 1 atm.



Fonte: o autor.

Os gases misturados eram injetados no reator que estava posicionado dentro do forno de resistências controlado por um controlador de potência e pelo termopar que media a temperatura dentro da câmara do forno.

O reator metálico construído em aço inoxidável para alta temperatura 253MA (21 % Cr, 11% Ni, 0,08 % C, 1,6 % Si e 0,17 % N) está mostrado esquematicamente na Figura 20. Um termopar tipo S com um poço pirométrico de alumina de 5 mm de diâmetro foi posicionado no centro do reator, atravessando sua tampa. O reator é uma retorta de dupla câmara, onde o gás de entrada é injetado na câmara exterior e flui para baixo sendo aquecido pelo contato com as paredes. Ao atingir o fundo do reator, o gás passa a fluir para cima atravessando a placa de distribuição onde as pelotas ou DRI estavam apoiados. Os gases saíam então pelo topo do reator. A parte superior do reator era

vedada com uma folha de grafite maleável de 2 mm de espessura posicionada entre a flange e a tampa no topo.



Figura 20. Desenho esquemático do reator metálico utilizado nos ensaios de redução de pelotas de minério de ferro de reforma de metano catalisada por DRI.

Fonte: o autor.

A massa do conjunto reator e carga de pelotas era pesada continuamente durante o ensaio, uma vez que o reator metálico estava suspenso e preso na parte de baixo de uma balança analítica de capacidade máxima de 5000 g com precisão de 0,001 g. Para evitar que as tubulações de gases interferissem nesta medida, as pontas em contato com o reator eram compostas de tubos de teflon flexíveis, conforme mostrado na Figura 21. Figura 21. Foto do sistema experimental mostrando o reator, o forno, o termopar da amostra e a tubulação flexível de teflon



Fonte: o autor.

5.2. Procedimento dos ensaios de redução das pelotas

Uma vez que o foco do trabalho é o estudo das reações de reforma, a redução das pelotas de minério de ferro foi realizada previamente, utilizando o mesmo reator. Para a redução utilizou-se 200 g de pelotas. O sistema foi aquecido até 900 °C no termopar do forno a 10 °C/min com uma vazão de 1 L/min (20 °C e 1 atm)[‡] de argônio. A temperatura no leito de pelotas era de aproximadamente 950 °C e variou durante o ensaio devido a endotermia da reação de redução. Quando o forno atingiu a temperatura desejada iniciou-se a injeção de 5 L/min de hidrogênio por 2 horas. Após esse período o reator foi removido da zona quente e passou-se a injetar argônio a uma vazão de 1 L/min. Essa vazão foi mantida até que a temperatura medida no termopar no interior do reator atingisse temperaturas menores que 100 °C.

[‡] Todas as vazões colocadas nesse trabalho se referem a temperatura de 20 °C e pressão de 1 atmosfera.

A fração de redução (F_R) da pelota foi calculada pela quantidade de oxigênio removida em função da quantidade de oxigênio ligado a ferro na pelota, conforme equação 37.

$$F_R = \frac{O_r}{O_{total}} \tag{37}$$

Onde,

O_r é a quantidade de oxigênio removido da amostra por reação com o H₂ e foi medido pela perda de massa da amostra ao longo do tempo.

O_{total} é a quantidade oxigênio presente na amostra ligado a Fe, considerando que todo o ferro da amostra está na forma de Fe₂O₃.

Foram realizados ao todo 24 ensaios de redução, gerando aproximadamente 3,5 kg de DRI. Os ensaios foram denominados de "Red" seguido do número do ensaio (p.ex. Red 3). Esse DRI resultante da redução das pelotas foi utilizado como matériaprima para os ensaios de reforma de metano. Esses DRIs foram armazenados em sacos plásticos com fechos.

5.3. Procedimento dos ensaios de reforma de metano catalisada por DRI

Os parâmetros dos ensaios de reforma de metano estão mostrados na Tabela 4. Foram selecionadas três composições, variando os teores de CH₄, H₂, H₂O e CO do gás de entrada. Essas composições estão mostradas no diagrama de equilíbrio C-O-H₂ da Figura 22.

Comp.	vol %		Temperatura (°C)	Massa de DRI (g)	Vazão total de entrada			
	H ₂	CH ₄	H_2O	Ar	CO			(L/min a 20 °C e 1 atm)
1	52	13	26	10	0	875, 900, 950,	25, 50, 65, 85, 100	2,5 a 8,0
						1000, 1050		
1.1	46	12	23	10	10	1050	25 e 50	2,5 a 8,0
2	62	14	14	10	0	875, 950, 1050	25 e 50	2,5 a 12,0
3	54	18	5	10	14	1050	25 e 50	5,0 a 10,0

Tabela 4. Parâmetros dos ensaios de reforma de metano catalisada por DRI.

Fonte: o autor.

Figura 22. Diagrama de equilíbrio C-O-H₂ mostrando as composições dos gases de entrada dos experimentos de reforma de gás natural.



Fonte: o autor.

A composição 1 não possui potencial termodinâmico para oxidação ou carburação do DRI, uma vez que a relação pH₂O/pCH₄ = 2 e a relação pH₂/pH₂O = 2. A composição 1.1 mantém proporções com a adição de 10% de CO. A composição 2 é mais redutora com relação pH₂O/pCH₄ = 1 e a relação pH₂/pH₂O = 4,4. Nesse caso, a mistura gasosa

está no limite termodinâmico para carburação do ferro (ac = 1) nas temperaturas dos ensaios, como pode ser visto pela posição do ponto representando essa composição na Figura 22. A composição 3 é similar à composição do gás de redução do processo HyL/Energiron ZR que já tem potencial termodinâmico para carburar o ferro.

As temperaturas utilizadas variaram de 875 °C até 1050 °C, sendo essa última dentro da faixa de operação do reator industrial. E a massa de DRI e vazão de gases de entrada foram alterados nos níveis indicados na Tabela 4. Em maiores temperaturas foram utilizadas menores massas de DRI, uma vez que maiores conversões de metano eram esperadas. Com 25 g de DRI formava-se uma monocamada de partículas, com 50 g um leito com duas camadas e assim por diante. A posição do termopar no interior do reator era ajustada a cada ensaio para que estivesse à meia altura desse leito de DRI.

O procedimento de ensaio iniciava-se com o aquecimento do sistema a 10 °C/min até temperatura de ensaio. Então iniciava-se a injeção da mistura de gases a ser reformada. Nesse momento havia uma redução na temperatura do leito, uma vez que a reação de reforma é endotérmica. A temperatura do forno era então alterada até que a temperatura do DRI atingisse o valor desejado com uma tolerância de 5 °C para mais ou para menos.

Após estabilização da temperatura e das leituras de CO e CO₂ nos gases de saída, o sistema era mantido constante por pelo menos 15 minutos e até no máximo 40 minutos. Após esse período, a vazão de entrada era então alterada e novamente a temperatura do leito necessitava ser ajustada. Esse ciclo era repetido até que toda a faixa de vazões mostrada na Tabela 4 fosse coberta em um experimento.

Alguns ensaios foram repetidos para verificar a reprodutibilidade do método. Esses foram os ensaios com composição 1 a 875 °C e 1050 °C e com composição 2 a 950 °C e 1050 °C.

Foram também realizados ensaios em vazio a 1050 °C, 1000 °C e 950 °C, injetando as composições 1, 2 e 3 sem a presença de DRI ou pelotas no reator. Esses ensaios tiveram por objetivo a medida do efeito catalítico das paredes do reator.

Todos os dados experimentais obtidos nos ensaios de reforma de metano estão tabelados e apresentados no Apêndice D.

5.4. Caracterização das pelotas e DRIs ensaiados

As pelotas de minério de ferro (Pelota A e Pelota Vale) foram analisadas quanto a sua porosidade. Isso também foi feito com o DRI após redução e após os ensaios de reforma catalítica.

A medida de porosidade foi realizada por uma técnica combinada de medida da densidade real do material com a medida do volume externo da pelota ou DRI por envelopamento.

Para medida da densidade real as amostras foram moídas a granulometria inferior a 1 mm e foram ensaiados por picnometria de nitrogênio em equipamento da marca micromeritics modelo AccuPyc II 1340.

A medida da densidade aparente nas pelotas e DRI foi realizada por envelopamento com areia em equipamento da marca micromeritics modelo GeoPyc 1360. Neste caso, o equipamento determinava o volume das amostras e juntamente com as massas, as densidades aparentes eram calculadas.

A técnica de porosimetria por intrusão de mercúrio também foi utilizada para determinação da porosidade das amostras. Com essa técnica também são obtidos o tamanho médio dos poros e sua área de superfície interna. Os equipamentos utilizados eram da marca Micromeritics modelos AutoPore IV 9500 e AutoPore III 9400. A amostra foi posicionada dentro de um capilar (*stem*) de 4,185 mL de volume e aplicada pressões absolutas entre 0,10 até 60000 psi (0,007 a 4083 atm).

O teor de carbono das amostras de DRI após a redução e após os ensaios de reforma foram analisados por combustão em equipamento da marca LECO modelo CS. Foram selecionadas de 3 a 6 DRIs de cada amostra a ser analisada, totalizando entre 9 g e 17 g. Esses DRIs foram pulverizados em moinho de anéis com revestimento de metal duro (WC-Co).

Amostras de DRI selecionadas foram preparadas por embutimento em baquelite ou resina de cura a frio, lixamento e polimento. Uma vez que a presença de fases contendo carbono poderia ser esperada, um ataque com Nital (ácido nítrico em concentração 2 % vol. em 98% de etanol) foi realizado para revelar a microestrutura do material. Essas amostras foram observadas em microscópio ótico e microscópio eletrônico de varredura com microanálise por espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS).

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados de redução das pelotas de minério de ferro para produção dos DRIs serão apresentados primeiramente, seguidos dos resultados dos ensaios de reforma e sua interpretação de acordo com o modelo cinético utilizado.

6.1. Redução das pelotas de minério de ferro

Os ensaios de redução foram realizados com hidrogênio gasoso a fim de produzir um DRI sem a presença de carbono. Logo, o gás de redução dos experimentos era diferente do gás do processo industrial que contém CO. Porém o foco deste trabalho é nos fundamentos da reforma e, portanto, a redução foi conduzida de forma a não impactar na reforma.

A Figura 23 mostra a evolução da fração de redução com o tempo para 5 diferentes ensaios de redução denominados Red 1 a Red 5. O ensaio Red 1 foi conduzido por um tempo maior para identificação do tempo no qual a fração de redução atingiria 0,95. A partir do ensaio Red 2 todos os ensaios foram padronizados em 2 horas. As curvas representam a perda de massa medida pela balança do sistema, onde o reator estava pendurado. Os círculos representam a variação de massa obtida pela medida da massa das amostras antes e após os ensaios. As duas medidas têm boa correspondência.

As curvas da fração de redução com o tempo são similares com reprodutibilidade entre os ensaios. A fração de redução final para todos os ensaios conduzidos com tempo de 2 horas foi de 0,955 ± 0,005.



Figura 23. Fração de redução (F_R) das pelotas de minério de ferro ao longo do tempo de ensaio. Temperatura de 950 °C com vazão de H₂ de 5 L/min.

Fonte: o autor.

A temperatura medida no leito de pelotas variou durante o ensaio, principalmente no início devido às maiores taxas de reação e ao fato de a redução com H₂ ser endotérmica. A Figura 24 mostra as temperaturas durante o aquecimento e durante o período de redução juntamente com a fração de redução do ensaio Red 2. A temperatura no leito de pelotas no início do período de redução estava em 940 °C e em seguida caiu abaixo de 900 °C. A temperatura voltou ao patamar de 940 °C após a fração de redução atingir o valor de 0,40. Esse mesmo comportamento foi observado nos outros ensaios de redução, com variações de magnitude semelhante. A temperatura do forno foi sempre mantida a 900 °C durante o período de redução.

Os teores de carbono medidos por combustão das amostras reduzidas dos ensaios de redução Red 4 e Red 12 foram respectivamente de 0,02 % e 0,03 %, mostrando a ausência de deposição de carbono no DRI, conforme desejado.



Figura 24. Perfil de temperaturas do ensaio de redução Red 2 mostrando a temperatura no leito de pelotas e a temperatura do forno durante o aquecimento (tempo < 0) e durante a redução (tempo \ge 0).

Fonte: o autor.

Amostras dos DRIs obtidos foram caracterizados quanto a porosidade e área interna de poros. A densidade real da pelota Vale e dos DRIs obtidos está mostrada na Tabela 5. A partir desses valores, foi possível determinar a porosidade por envelopamento dessas amostras. O mesmo valor de densidade real do DRI do ensaio Red 3 foi utilizado para determinar a porosidade do ensaio Red 5. Esses resultados estão apresentados na Tabela 6, juntamente com a porosidade determinada por intrusão de mercúrio e o diâmetro médio dos poros e sua a área interna. Os resultados obtidos por envelopamento representam a média de medidas em pelo menos 3 pelotas ou DRIs. Já as medidas por porosimetria de mercúrio foram executadas em somente uma única partícula, devido ao tamanho do capilar disponível para essa medida.

Os valores de densidade real estão próximos aos esperados, uma vez que as medidas para a pelota e para o DRI estão próximas das densidades da hematita (5,2 g/cm³) e do ferro (7,8 g/cm³), respectivamente.

O valor da porosidade obtido por envelopamento da pelota foi de 28,7 % enquanto o obtido por intrusão de mercúrio foi de 17,29 %. Essa diferença pode ser causada pela presença de poros fechados que não seriam medidos pela técnica de intrusão, e pela presença de poros em tamanhos fora da faixa de medida dessa técnica. A porosidade do DRI é significativamente maior que a da pelota, e o resultado foi confirmado pelas duas técnicas. Os valores obtidos por envelopamento e por intrusão de mercúrio para o DRI são relativamente próximos. O tamanho médio dos poros também aumentou pela conversão da pelota para o DRI. Por outro lado, a área interna dos poros sofreu redução. Esses valores entre 3 e 5 m²/g são relativamente pequenos quando comparados a catalisadores industriais onde valores da ordem de 150 m²/g são usuais. (34)

Tabela 5. Densidade real de amostras da pelota Vale e de DRI medida por picnometria de nitrogênio.

Amostra	Pelota Vale	DRI – Red 3
Densidade real (g/cm ³)	5,03	7,07

Fonte: o autor.

Tabela 6. Porosidade medida por envelopamento e propriedades medidas por intrusometria de Hg nas amostras de pelota Vale e DRI.

Amostra	Porosidade	Porosidade	Diâmetro médio de	Área interna de
	Envelopamento	Intrusão de Hg	poros (µm)	poros (m²/g)
Pelota Vale	28,7 %	17,29 %	8,00	5,294
DRI - Red 3	64,7 %	-	-	-
DRI - Red 5	64,9 %	58,80 %	10,59	3,156

Fonte: o autor.

6.2. Reforma de metano catalisada com DRI

Os dados medidos durante os ensaios de reforma de metano foram a temperatura dentro do leito, a massa do sistema de ensaio, as vazões dos gases de entrada e a composição do gás de saída em termos dos teores de CO e CO₂.

Com exceção dos ensaios com a composição 3, os demais não apresentaram mudança na massa do sistema e a variação da massa do DRI medida antes e após o ensaio foi sempre inferior a 1 %. Essa variação de massa era negativa e pode ser

decorrente do manuseio das amostras – que gerava finos – e da reação de redução, uma vez que ainda havia algum ferro ligado a oxigênio nos DRIs.

A Figura 25 mostra os dados medidos para o ensaio a 1050 °C, com 25 g de DRI e utilizando a composição 1 como gás de entrada. O gráfico está dividido em linhas verticais representando os intervalos com diferentes vazões dos gases. A temperatura do leito de DRI (linha preta) teve alguma variação, mas se manteve dentro do intervalo de ± 5 °C a partir do valor desejado. A temperatura do forno não está mostrada, mas era continuamente ajustada a fim de manter a temperatura do leito dentro dos limites esperados.

O teor de CO₂ foi quase constante e sempre abaixo de 1,5 %, uma vez que o teor de H₂ é alto o suficiente para desfavorecer a formação desse gás. Por último, o teor de CO sofreu reduções conforme as vazões foram aumentadas. Além disso, se manteve praticamente constante dentro dos intervalos das diferentes vazões, com exceção das duas menores vazões (2,5 L/min e 3,1 L/min) onde havia alguma variação no final do intervalo.

Todos os ensaios realizados a diferentes temperaturas, com diferentes massas de DRI e diferentes vazões para as composições de gases 1, 1.1 e 2 resultaram em padrões de medida conforme os observados na Figura 25. O teor de CO₂ do gás de saída aumentou com a diminuição da temperatura, uma vez que o equilíbrio da reação de *shift* (reação 9) é deslocado na direção da formação desse gás. Os experimentos com gás de entrada de composição 3 tiveram resultados diferentes e serão analisados posteriormente.

Figura 25. Resultado dos ensaios de reforma de metano catalisada por DRI. Temperatura = 1050 °C, massa de DRI = 25 g, gás de entrada com composição 1 e faixa de vazão de entrada entre 2,5 L/min e 8,0 L/min.



Fonte: o autor.

6.2.1. Balanço de massa e cálculo da conversão do metano

O reator utilizado para os ensaios de reforma de metano pode ser descrito por um reator catalítico de leito fixo preenchido com partículas de DRI, conforme mostrado esquematicamente na Figura 26. Nesse reator existe um fluxo de entrada de gases que vão reagindo ao longo do comprimento e as partículas sólidas no interior atuam como catalisadores dessa reação. Dessa forma, as concentrações dos gases se alteram ao longo do reator até atingir a saída, onde há o fluxo de saída de gases. No desenho, somente o fluxo de metano é mostrado, uma vez que o foco é o cálculo de sua conversão pelas reações de reforma.



Figura 26. Desenho esquemático de um reator catalítico de leito fixo

Fonte: Adaptado de (34).

Para o cálculo da conversão de metano, foi realizado um balanço de carbono entre o gás de entrada e o gás de saída, considerando que não haveria deposição de carbono no DRI. A equação 38 mostra esse balanço, cujo detalhamento está apresentado no Apêndice B. O fluxo de entrada de metano era controlado pelos MFCs, o fluxo de saída de CO e CO₂ calculados a partir da análise dos gases de saída e fluxo de saída de metano era obtido a partir da equação 38.

$$C_{entrada} = C_{saida} \rightarrow F_{CH_{4_0}} = F_{CO} + F_{CO_2} + F_{CH_4}$$
(38)

Onde,

 $F_{CH_{4_0}}$ é a vazão de entrada de metano em mol/s F_{CO} é a vazão de saída de CO em mol/s F_{CO_2} é a vazão de saída de CO₂ em mol/s F_{CH_4} é a vazão de saída de metano em mol/s

Para realização do balanço de massa do reator de leito fixo, é necessário isolar um volume de controle dentro do reator contendo uma certa massa de DRI, conforme mostrado na Figura 26. Uma vez que o reator é preenchido igualmente com DRI, uma certa posição ao longo do reator é referenciada pela massa de DRI presente entre a entrada do reator e aquela determinada posição.

No volume de controle, o balanço de massa fica como abaixo.

entrada – saída + geração = acúmulo

$$F_{CH_4}(W)$$
 – $F_{CH_4}(W + \Delta W)$ + $r_{CH_4} \cdot \Delta W$ = 0 (39)

Onde,

 $F_{CH_4}(W)$ é a vazão de metano na posição W do reator

- r_{CH4} é a taxa de consumo de metano

 ΔW é a massa de DRI dentro do volume de controle.

A conversão de metano (X) em um determinado ponto do reator (W) pode ser calculada como mostrado na equação 40.

$$X_{W} = \frac{F_{CH_{40}} - F_{CH_{4}}(W)}{F_{CH_{40}}}$$
(40)

Combinando as equações 39 e 40 e calculando o limite para $\Delta W \rightarrow 0$, tem-se o balanço de massa na forma diferencial e na forma integral:

$$\frac{dX}{d(W/F_{CH_{4_0}})} = -r_{CH_4} \text{ ou } \int_{0}^{X} \frac{dX}{-r_{CH_4}} = \frac{W}{F_{CH_{4_0}}}$$
(41)

Onde,

X é a conversão do metano

W é a massa de DRI

A equação 41 mostra que para calcular a taxa de reação do metano é necessário traçar a curva de conversão do metano (X) *versus* a relação W/F_{CH₄₀}. Os experimentos foram planejados para variar tanto a massa de DRI (W) quanto a vazão de entrada do metano ($F_{CH_{40}}$), de forma a varrer uma faixa de valores de conversão do metano.

6.2.2. Ensaios de reforma com composição de gás de entrada 1 e 2

A Figura 27 mostra os resultados dos experimentos de reforma de metano para as composições 1 e 2, a diferentes temperaturas utilizando DRI oriundo da redução da pelota Vale. As barras de erro mostradas representam o intervalo de confiança com 95 % de grau de confiança considerando uma distribuição normal.

Os resultados mostraram que as conversões são maiores para maiores temperaturas, conforme esperado. Além disso, a taxa de reação é maior no início da reação e se torna mais lenta com o aumento da conversão. Nas mesmas condições (temperatura, massa de DRI e vazão de entrada de metano) as conversões obtidas com a composição 2 são maiores que para a composição 1, indicando que o aumento do potencial redutor dos gases melhora a cinética das reações de reforma. Essa observação concorda com o mecanismo proposto por Münster e Grabke(6,7), pois o maior potencial redutor implica em menor fração de sítios ativos ocupados pelo O(ads), o que facilita a interação do metano com o DRI.

Os resultados obtidos nos experimentos com diferentes massas de DRI para uma mesma temperatura se mostraram concordantes, mantendo as tendências. Adicionalmente, pontos com diferentes massas de DRI e mesmos valores de W/F_{CH40} resultaram em conversões de metano similares, com diferenças esperadas pelas variabilidades inerentes ao método experimental.

Por último, as barras de erro obtidas não comprometem a análise dos dados e mostraram maior variabilidade nos dados obtidos a 875 °C (Figura 27 – a) do que com maiores temperaturas. A Figura 28 mostra os resultados dos ensaios realizados a fim de medir a reprodutibilidade do método e calcular as barras de erro. Como se observa, as repetições reproduziram bem os resultados. As barras de erro da Figura 27 indicam um intervalo de variação maior que o obtido uma vez que representam o intervalo de confiança calculado com poucas repetições.

Figura 27. Resultados de conversão de metano na reação de reforma para a composição dos gases de entrada (a) 1 e (b) 2, a diferentes temperaturas indicadas em cada curva e diferentes massas de DRI indicadas pelo símbolo dos pontos. O DRI utilizado foi obtido a partir da pelota Vale.



Fonte: o autor.

Tanto os resultados com diferentes massas de DRI, quanto os resultados de ensaios repetidos mostram a robustez dos métodos de medida e boa reprodutibilidade para diferentes condições.

Os ensaios da Figura 28 – b foram realizados para varrer a faixa de vazões de formas distintas. Usualmente os ensaios iniciavam com a vazão mínima, conforme mostrado na Figura 25, e aos valores eram incrementados até atingir a vazão máxima. Dessa forma, o primeiro ponto a ser obtido era o de maior conversão, uma vez que a mínima vazão resulta em máximo da relação W/F_{CH40}. Os pontos pretos da Figura 28 – b foram obtidos dessa forma. Os resultados representados pelos triângulos brancos foram obtidos com a maior vazão no início do ensaio. Isso resulta em menores valores da relação W/F_{CH40} e, portanto, menores conversões de metano. Como se observa, essa

alteração não resultou em mudança nos valores de conversão para as mesmas condições (temperatura e relação W/F_{CH40}).



Figura 28. Resultado de ensaios repetidos a fim de verificar a reprodutibilidade do método. Os diferentes formatos dos pontos mostram as diferentes repetições.

Fonte: o autor.

Os resultados observados de conversão de metano podem ter sido influenciados pela atividade catalítica das paredes do reator metálico. É possível também que a reação não catalítica ocorresse, principalmente nos ensaios de maiores temperaturas. Para avaliar esses efeitos foram realizados ensaios em vazio, sem a presença de DRI no interior do reator. Os valores de conversão de metano observados foram entre 0,0 e 0,10, em condições nas quais os resultados com DRI resultaram em conversões acima de 0,80. Além disso, a presença do DRI leva a mecanismos concorrentes para o consumo dos reagentes, o que diminui a influência da interação com a parede do reator e a influência de eventual reação não catalítica. Dessa forma, a influência das paredes do reator metálico foi considerada desprezível. Os resultados obtidos com o reator em vazio e sua discussão detalhada estão apresentados no Apêndice C.

A partir dos dados levantados, passa-se a análise cinética. Para tal, serão consideradas as seguintes etapas para a reação de reforma do metano catalisada por

DRI: (i) difusão dos reagentes pela camada limite gasosa, (ii) difusão dos reagentes pelos poros do DRI, (iii) reação química na superfície interna do DRI, (iv) difusão dos produtos pelos poros do DRI e (v) difusão dos produtos pela camada limite gasosa. A consideração de cada uma dessas etapas influenciará na maneira de cálculo da taxa de reação (-r_{CH₄}) de metano da equação 41.

A primeira avaliação será a do controle por reação química na interface (etapa iii).

6.2.3. Avaliação do controle cinético por reação química

O mecanismo proposto por Münster e Grabke(6) para a reação de reforma de metano será a base para a avaliação do controle cinético por reação química. Esse modelo considera que a reação de decomposição do vapor de água em hidrogênio (reação 16) está em equilíbrio e a fração de sítios ativos ocupados pelo oxigênio adsorvido pode ser calculada pela isoterma de Langmuir. Os mesmos autores propuseram em outro artigo(7) o uso da isoterma de Temkin, mas essa abordagem não foi utilizada no presente trabalho.

A equação do balanço de massa do reator na forma integral (equação 41) foi combinada com a equação da taxa de reação proposta pelos autores (equação 25). Essa combinação, resultou na equação 42.

$$\int_{0}^{X} \frac{dX}{\frac{1}{1+K\,pH_{2}O/pH_{2}} \cdot \frac{pCH_{4}}{pH_{2}^{1/2}}} = k \cdot \frac{W}{F_{CH_{4}0}}$$
(42)

A constate K foi calculada a partir da equação de energia livre de Gibbs obtida pela análise dos dados dos autores(6,7), conforme mostrado na Tabela 1. As pressões parciais dos gases (pH₂O, pH₂ e pCH₄) podem ser calculadas a partir das composições dos gases de entrada e da estequiometria da reação de reforma para cada conversão obtida. Dessa forma, a equação 42 pode ser simplificada para equação 43.

$$\int_{0}^{X} \frac{dX}{f(X)} = k \cdot \frac{W}{F_{CH_{4}0}}$$
(43)

Onde,

$$f(X) = \frac{1}{1 + K p H_2 O / p H_2} \cdot \frac{p C H_4}{p H_2^{1/2}}$$
(44)

Aplicando a equação 43 aos dados obtidos para a composição 1 (Figura 27 – a) obtém-se as curvas da Figura 29. Observa-se que os dados experimentais formaram uma reta com bom ajuste ao modelo para as temperaturas de 875 °C e 900 °C. O ajuste para 950 °C foi menor ($R^2 = 0,912$), mas ainda pode-se considerar que o ajuste é satisfatório. Para as maiores temperaturas, o controle por reação química não explica os dados observados e as linhas obtidas não têm padrão linear.





Fonte: o autor.

Uma segunda tentativa para a análise do controle por reação química foi verificar se o limite para aplicação do modelo estaria em algum valor de conversão. Logo, abaixo deste valor o controle se daria por reação química, e acima, outro mecanismo passaria a controlar o processo.

Para realização dessa análise, a equação de controle por reação química (equação 43) foi testada variando o limite de validade do modelo em termos da conversão de metano. Observou-se que até conversões iguais a 0,50 o modelo tinha boa aderência aos dados de todas as temperaturas. Acima desse valor, o comportamento dos dados se alterava. A Figura 30 mostra o modelo de controle cinético por reação química aplicado até conversões de metano de 0,50, cujos pontos experimentais são os círculos fechados.

Quase todos os dados obtidos a menores temperaturas (875 °C e 900 °C) tiveram um bom ajuste ao modelo pois as conversões máximas obtidas foram próximas ou inferiores 0,50. Já para as demais temperaturas, há uma mudança clara de comportamento nas conversões de 0,50. Para 950 °C e 1000 °C os dados acima de conversões de 0,50 continuam com uma tendência linear, mas ocorre alteração na inclinação da reta. Já para 1050 °C, os dados não apresentam comportamento linear.

Os dados utilizados até o momento para a análise cinética foram somente os levantados com a composição 1. É possível fazer a mesma análise com os dados da composição 2 (atividade de carbono mais alta e potencial de oxigênio menor, em relação à composição 1). A Figura 31 mostra a aplicação do modelo de controle por reação química nos dados da composição 1 até conversão de 0,50 (pontos fechados) juntamente com os dados experimentais da composição 2 (pontos abertos).

Para temperatura de 875 °C, todos os dados obtidos com a composição 2 se adequam bem à reta obtida com os dados da composição 1. Para 950 °C e 1050 °C uma parte dos dados se adequa bem, e a partir de um determinado ponto os dados passam a ter comportamento distinto das retas obtidas com os dados da composição 1. Esse ponto de transição de comportamento, indicado pelas flechas na Figura 31, é a conversão de metano de 0,50 para ambas as temperaturas, ou seja, o mesmo valor observado para a composição 1.

Figura 30. Aplicação do modelo de controle por reação química (equação 43) aos dados obtidos nos experimentos de reforma de metano com composição 1 de gás de entrada até conversão de metano igual a 0,5 (pontos fechados).



Composição 1 - X<0,50

Fonte: o autor.

Utilizando os dados das composições 1 e 2 com conversões de metano até 0,50, obtém-se as retas da Figura 32 com bom ajuste dos dados experimentais ao modelo.

Conforme equação 43, o coeficiente angular das retas obtidas nas Figuras 30 e 32 representam a constante cinética para as diferentes temperaturas. Os valores obtidos estão mostrados na Tabela 7. Os valores obtidos somente com os dados da composição 1 estão muito próximos dos obtidos com os dados de ambas as composições.
Figura 31. Aplicação do modelo de controle por reação química (equação 43) aos dados obtidos nos experimentos de reforma de metano com composição 1 de gás de entrada até conversão de metano igual a 0,5 (pontos fechados) e composição 2 (pontos abertos).



Fonte: o autor.

Figura 32. Aplicação do modelo de controle por reação química (equação 43) aos dados obtidos nos experimentos de reforma de metano com as composições 1 e 2 de gás de entrada até conversão de metano igual a 0,5.



Fonte: o autor.

Tabela 7. Constante cinéticas obtidas pela aplicação do modelo de controle cinético por reação química apresentado na equação 43 para conversões de metano de até 0,5.

Temperatura	875 °C	900 °C	950 °C	1000 °C	1050 °C
k (mol·s ⁻¹ ·g ⁻¹ ·atm ^{-1/2})	3 8 10 ⁻³	7 7.10 ⁻³	2 3 10 ⁻²	5 4 10 ⁻²	1 5 10 ⁻¹
Composição 1	0,010	1,1 10	2,010	0,110	1,0 10
k (mol·s ⁻¹ ·g ⁻¹ ·atm ^{-1/2})	3 6.10 ⁻³		2 3,10 ⁻²		1 4.10 ⁻¹
Composições 1 e 2	0,010		2,010		1,4 10
k (mol·s ⁻¹ ·g ⁻¹ ·atm ^{-1/2})	36.10 ⁻³	7 7.10 ⁻³	2 3 10 2	5 4.10 ⁻²	1 4.10 ⁻¹
Consolidado	0,010	.,. 10	2,010	0,110	.,. 10

Fonte: o autor.

Aplicando a lei de Arrhenius às constantes cinéticas obtidas é possível calcular a energia de ativação aparente do processo. A Figura 33 mostra o gráfico de Arrhenius

obtido a partir dos dados das constantes consolidadas da Tabela 7. Os dados apresentaram comportamento linear com bom ajuste ($R^2 = 0,997$) o que é mais uma indicação de que é o mesmo mecanismo que está controlando a reforma do metano em todas as temperaturas até conversões de 0,50. A energia de ativação aparente obtida foi de **258 kJ/mol**, que é da mesma ordem de magnitude das energias obtidas a partir dos dados de Münster e Grabke(6,7) apresentados na Tabela 1.

Figura 33. Gráfico de Arrhenius obtido com as constantes cinéticas consolidadas da Tabela 7.



Fonte: o autor.

A análise cinética conduzida até este ponto mostrou que o mecanismo de reação química proposto por Münster e Grabke(6,7) para a reforma de metano catalisada por ferro explicou bem os dados obtidos entre temperaturas de 875 °C e 1050 °C até conversões de metano de 0,50, utilizando duas composições de gás com diferentes potenciais redutores. As constantes cinéticas resultantes se ajustam bem pela equação de Arrhenius e a energia de ativação aparente obtida concorda com a calculada a partir dos dados de Münster e Grabke(6,7).

No entanto, os dados obtidos com conversões acima de 0,50 não se adequaram bem a este modelo e alguns experimentos foram realizados para testar hipóteses alternativas para explicar as taxas de conversões observadas.

6.2.4. Avaliação do controle cinético por difusão dos gases pela camada limite gasosa ou pelos poros do DRI

A primeira opção considerada é o de controle por difusão na camada limite gasosa. Para avaliar tal efeito é necessário alterar a velocidade com que o gás flui ao redor do DRI. Pois a espessura da camada limite gasosa é inversamente proporcional a velocidade do gás. Logo, maiores velocidades do gás gerariam uma difusão mais rápida e uma taxa de reação maior, se essa for a etapa controladora da reação.

Para alterar a velocidade do gás é necessário alterar sua vazão, pois não era possível alterar o diâmetro do reator utilizado. No entanto, a alteração da vazão de gás deve ser acompanhada pela alteração proporcional da massa de DRI no leito, a fim de manter a razão W/F_{CH4n} constante.

Os resultados apresentados na Figura 27 apresentam pontos obtidos com diferentes massas de DRI e diferentes vazões de gás, mas com mesmos valores de W/F_{CH40}. Nesses casos é possível avaliar o efeito da velocidade do gás e, portanto, da difusão na camada limite gasosa. Para todas as temperaturas e para ambas as composições os pontos mencionados levaram à obtenção de conversões de metano similares. Dessa forma, o controle por difusão na camada limite pode ser desconsiderado.

Para avaliar a hipótese de controle por difusão nos poros do DRI, foram realizados experimentos com DRIs de diferentes tamanhos. A alteração do diâmetro do DRI pode alterar a extensão do caminho a ser percorrido pelos reagentes e produtos gasosos durante a reação de reforma, caso a reação esteja ocorrendo ao longo de todo o raio. Logo, a área da superfície interna de um DRI menor seria mais rapidamente alcançada pelos gases levando a um aumento da velocidade global da reação.

Para obtenção desses DRIs, a pelota Vale foi peneirada em duas faixas: a primeira entre 8 mm e 10 mm e a segunda entre 16 mm e 18 mm. Dessa forma foram obtidas amostras de pelotas com diâmetros de 9 mm ± 1 mm e 17 mm ± 1 mm. Essas pelotas foram reduzidas da mesma maneira que as demais e o grau de redução final obtido foi de 0,96 para ambas. O tamanho da pelota não teve efeito tão significativo na redução porque o hidrogênio possui alta difusividade e pelos longos tempos de reação (2 horas), que permitiram que ambas as amostras fossem reduzidas quase completamente.

Os ensaios de reforma foram conduzidos a 875 °C e 1050 °C para observar a eventual diferença entre a influência do tamanho de partícula em diferentes temperaturas. O gás de entrada era da composição 1. Os resultados desses ensaios estão mostrados na Figura 34 para os DRIs com diâmetros de 9 mm e 17 mm e também os DRIs originais com a distribuição granulométrica da Tabela 3 e diâmetro médio de 12,6 mm.

Como se observa, a alteração do tamanho de partícula teve algum efeito nas conversões de metano obtidas, de forma que DRIs menores levaram a maiores conversões. Essa influência do tamanho de partícula foi mais significativa a 1050 °C para valores da relação $W/F_{CH_{4_0}}$ entre 10 e 30 g.h/mol, que resultou em conversões entre 0,45 e 0,70, e a 875 °C a partir $W/F_{CH_{4_0}}$ de valores acima de 40 g.h/mol.

Para as análises cinéticas das reações de redução, alguns autores(18,19) encontraram que a baixas temperaturas as reações são controladas por reação química e altas temperaturas a velocidade da reação química aumenta significativamente, e então, a difusão nos poros da pelota passa a ter uma importância maior. O mesmo fenômeno poderia estar ocorrendo nas reações de reforma catalisadas por DRI, explicando o comportamento encontrado na Figura 29. No entanto, os resultados da Figura 34 não mostram esse comportamento. No ponto de conversão de 0,5 com o DRI de 12,6 mm a diferença de conversão entre as curvas dos DRIs de 9 mm e 17 mm está entre 0,10 e 0,15 para ambas as temperaturas. Logo, o efeito observado da mudança do tamanho do DRI na conversão do metano não sofreu influência significativa da temperatura do sistema.

Figura 34. Resultados de conversão de metano na reação de reforma para composição 1 de gás de entrada a 1050 °C e 875 °C e diferentes tamanhos de DRI.



Composição 1

Fonte: o autor.

Além dos resultados apresentados na Figura 34, os resultados das medidas de porosidade das amostras após a redução e após os ensaios de reforma (Tabela 8) mostra que não houve variação significativa dessa propriedade dos DRIs. Os valores de porosidade das diferentes amostras são similares entre si, para as duas técnicas de medida. Os valores obtidos por intrusão de mercúrio são inferiores, possivelmente devido à presença de poros fechados ou de poros de tamanhos não detectados por essa técnica. O raio médio dos poros não sofreu alteração significativa entre a amostra reduzida e a amostra após os ensaios de reforma, tanto com a composição 1 quanto com a composição 2. Por fim, a área interna dos poros possui valores próximos para a amostra reduzida e após a reforma com composição 2 (CatB01.50). Por outro lado, a amostra após reforma com composição 1 (Cat06.50) possui valor inferior de área interna de poros. Essa alteração pode ser fruto de variabilidades inerentes ao DRI, uma vez que somente uma única partícula foi analisada, ou pode ter ocorrido sinterização dos grãos de ferro.

Amostra	Condição	Porosidade	Porosidade	Diâmetro médio de	Área interna de poros
		(% em volume)	(% em volume)	poros (µm)	(m²/g)
Red 3	Após redução	64,7 %			
Red 5	Após redução	64,9 %	58,80 %	10,59	3,156
Cat01.100 - 875 °C, 100 g de DRI, composição 1	Após reforma	64,6 %			
Cat04.65 - 950 °C, 65 g de DRI, composição 1	Após reforma	65,2 %			
Cat06.50 - 1050 °C, 50 g de DRI, composição 1	Após reforma	64,7 %	56,05 %	11,33	1,080
CatB03.50 - 875 °C, 50 g de DRI, composição 2	Após reforma	65,6 %			
CatB01.50 - 1050 °C, 50 g de DRI, composição 2	Após reforma	65,0 %	53,41 %	10,32	3,548

Tabela 8. Porosidade medida nas amostras de DRI obtidos a partir de pelota Vale.

Fonte: o autor.

A atividade catalítica poderia ser reduzida devido à sinterização dos grãos de ferro do DRI, principalmente nos ensaios a 1050 °C, mesmo mantendo o nível de porosidade. Os resultados dos ensaios de reforma repetidos (Figura 28 – b) mostraram que os valores de conversão independiam do tempo que a amostra era mantida a 1050 °C. Os ensaios representados com os pontos pretos iniciaram com a menor vazão (W/FcH40 ~ 60§ da Figura 28 – b) no período de patamar de 1050 °C, isto é, com maiores valores de conversão de metano. Os ensaios representados com os triângulos brancos iniciaram na maior vazão (W/F_{CH₄₀} ~ 12) e a menor vazão só foi atingida após 203 minutos na temperatura de 1050 °C. Os resultados de conversão são similares para as duas condições (pontos pretos e triângulos brancos) o que mostra que a sinterização dos grãos do DRI não deve ocorrer de maneira significativa.

Para uma avaliação teórica do efeito da difusão por poros na taxa da reação de reforma, o módulo de Thiele pode ser calculado. Esse valor compara a taxa de reação química na interface com a taxa de difusão dos reagentes ao longo dos poros do material.

 $^{^{\$}}$ Esses ensaios foram realizados com 25 g e 50 g de DRI. Com 50 g de DRI a menor vazão utilizada (2,5 L/min) resulta em W/F_{CH_{4_0}} = 60 g.h/mol e a maior (10 L/min) resulta em W/F_{CH_{4_0}} = 12 g.h/mol. Para 25 g, os valores são, respectivamente W/F_{CH₄₀} = 30 g.h/mol e W/F_{CH₄₀} = 6 g.h/mol. A análise apresentada nesse trecho é baseada nos dados obtidos com 50 g, mas também se aplica aos resultados obtidos com 25 g de DRI.

Um detalhamento maior dos conceitos e deduções relativos a módulo de Thiele podem ser encontrados na literatura(34,39–41).

A primeira etapa dessa avaliação é o cálculo da difusividade efetiva global do metano ($D_{g^-CH_4}$) através dos poros do DRI. Esse cálculo foi realizado através de modelos presentes na literatura(34,39,40) para cálculo de difusividades de misturas binárias e, a partir dessas, estimar a difusividade do metano na mistura multicomponente do presente trabalho. Os modelos utilizados e o resultado desses cálculos estão apresentados no Anexo D.

O cálculo do módulo de Thiele se origina de um balanço de massa diferencial onde a quantidade de reagente que difunde para dentro de um sólido poroso reage na superfície interna dos poros desse sólido. Dessa forma, a taxa global de reação depende tanto da taxa da reação química de superfície quanto da taxa de difusão dos reagentes. O módulo de Thiele para uma reação de primeira ordem (Φ_1) ocorrendo em uma esfera porosa é descrito pela seguinte relação: (34,39,40)

$$\Phi_1 = R \sqrt{\frac{k' \cdot \rho_C}{D_g}} \tag{45}$$

Onde,

R é o raio da esfera em cm

k' a constante cinética em mol.s⁻¹.g-cat⁻¹.(mol/cm³)⁻¹

 D_g é a difusividade global do reagente ao longo dos poros da esfera em cm²/s ρ_c é densidade aparente do sólido em g/cm³

A equação da taxa de reação de reforma de metano (equação 25) é de primeira ordem em relação a esse gás, no entanto as pressões parciais de H₂ e H₂O também compõe o cálculo. Dessa forma, o cálculo mais exato da influência da difusão dependeria de um balanço diferencial que precisaria ser resolvido de maneira numérica através de modelagem matemática. Roberts, Knudsen e Satterfield(42–44) desenvolveram métodos para o cálculo do modulo de Thiele e para influência da difusão para expressões cinéticas do tipo de Langmuir-Hinshelwood, isto é, que envolvem a adsorção de diferentes compostos na superfície de um catalisador. No entanto, os modelos desenvolvidos não

contemplam expressões onde a taxa depende da concentração de um radical intermediário. Esse é o caso do mecanismo de reação proposto por Münster e Grabke(6,7) e utilizado no presente trabalho, onde a taxa de reforma de metano depende da concentração superficial do radical CH₃ adsorvido. E a concentração desse radical depende da relação pCH₄/pH₂^{0,5}. Nenhum dos métodos propostos por Roberts, Knudsen e Satterfield(42–44) tratam desse tipo de expressão cinética.

Uma vez que os teores de H₂ no gás reformado da composição 1 variam entre 50 % e 70 % e entre 60 % e 80 % para composição 2, os valores da relação pCH₄/pH₂^{0,5} podem ser calculados, de maneira aproximada, com a média dos valores de pH₂. Isso pois a variação observada na taxa de reação pela variação do teor de H₂ no gás é suavizada quando se calcula a pH₂^{0,5}. O cálculo da fração de sítios ocupados pelo O(ads) sofre variação com a mudança de composição da fase gasosa. A fração de sítios ocupados pelo O(ads) varia entre 3,6.10⁻⁴ a 1,0.10⁻³ para composição 1 a 1050 °C. No entanto, essa variação será desconsiderada para que seja possível o cálculo do módulo de Thiele. Essa é uma simplificação que pode resultar em erros no cálculo, mas a criação de um modelo matemático considerando as equações diferenciais de transporte difusivo e de reação química na interface não faz parte do escopo do presente trabalho e pode ser tema de trabalhos futuros.

Para o cálculo do módulo de Thiele, é necessário corrigir os valores das constantes cinéticas apresentadas na Tabela 7 para que as unidades sejam condizentes com a equação 45. Para tal, as pressões parciais médias de H₂ e a fração média de sítios ativos livres de oxigênio adsorvido foram calculadas para as conversões de metano de até 50 %. Os resultados estão mostrados na Tabela 9. O valor da densidade aparente (p_c) foi calculado pela multiplicação da fração de sólido (1 - $\epsilon_P = 0.42 - \text{Red 5}$) pela densidade real do DRI (7,07 g/cm³).

Os valores do módulo de Thiele calculado para todos os pontos experimentais estão apresentados no Anexo D. Os valores médios observados nos ensaios a 875 °C e 1050 °C para ambas composições estão mostrados na Tabela 10.

T (°C)	k (mol.s ⁻¹ .g ⁻¹ .atm ^{-0.5})	pH ₂ média (atm)	1 - θ _O média	k' (mol.s ⁻¹ .g ⁻¹ .(mol/cm ³) ⁻¹)	ρc (g/cm ³)
875	3,6E-03	0,591	3,11E-03	1,38	
900	7,7E-03	0,585	2,26E-03	2,20	
950	2,3E-02	0,584	1,33E-03	3,98	
1000	5,4E-02	0,588	8,33E-04	6,07	2.07
1050	1,4E-01	0,594	5,56E-04	11,10	2,97
875	3,6E-03	0,672	7,02E-03	2,93	
950	2,3E-02	0,694	3,85E-03	10,59	
1050	1,4E-01	0,684	1,47E-03	27,35	

Tabela 9. Cálculo da constante cinética, k', para as diferentes temperaturas e composições de gás de entrada.

Fonte: o autor.

Tabela 10. Valores de módulo de Thiele, fator de eficiência para catálise da reação de reforma.

Composição	T(°C)	Φ1	η	η'/η	η'
1	1050	2,99	0,67	0,96	0,65
1	875	1,19	0,92	0,99	0,91
2	1050	4,46	0,52	0,94	0,49
2	875	1,65	0,86	0,98	0,84

Fonte: o autor.

A partir do módulo de Thiele é possível calcular o fator de eficiência (η) que é a relação entre a taxa de reação observada e aquela esperada caso todo o volume do catalisador fosse exposto às condições da superfície, isto é, à concentração de reagentes e temperatura. A literatura(34,39,40) apresenta o desenvolvimento dos balanços de massa para obtenção da equação 46 para cálculo de η no caso de reação de primeira ordem em um catalisador esférico poroso.

$$\eta = \frac{3}{{\Phi_1}^2} (\Phi_1 \coth \Phi_1 - 1)$$
(46)

Para o caso onde existe variação de volume ocasionada pela reação, isto é, são produzidos maior número de mols de produtos gasosos do que reagentes consumidos, é necessário fazer uma correção do fator de eficiência, obtendo um valor corrigido denominado n'. Essa correção está apresentada na Figura 35. O módulo de mudança de

volume é calculado a partir da multiplicação da variação de número de mols entre produtos e reagentes da reação de reforma e a concentração molar de metano no gás de entrada. Para a composição 1 o valor desse módulo é igual a 0,256 ($\epsilon = \Delta n \cdot y_{CH_4} = 2 \cdot 0,128$) e para composição 2 é igual a 0,280. Os valores obtidos para a relação η'/η e os valores resultantes de η' estão mostrados na Tabela 10.

Figura 35.Correção do fator de eficiência para reações de primeira ordem em partículas esféricas para diferentes valores do módulo de Thiele em função da mudança de volume da reação.



Fonte: (41)

É possível notar que a 1050 °C, o fator de eficiência é reduzido, enquanto a 875 °C, os fatores de eficiência estão próximos a 0,9. Esses valores mostram a diferença na influência da taxa de difusão do metano pelos poros do DRI na taxa global da reação de reforma. Através da equação 47 é possível calcular a concentração de metano no interior do DRI. (34)

$$\frac{C_{CH_4}}{C_{CH_4-s}} = \frac{R}{r} \left(\frac{\operatorname{senh}\left(\Phi_1 \frac{r}{R}\right)}{\operatorname{senh}\Phi_1} \right)$$
(47)

Onde,

 C_{CH_4} é a concentração de metano no interior do DRI C_{CH_4-s} é a concentração de metano na superfície externa do DRI

r é a posição ao longo do raio do DRI e R é o raio do DRI de 6,3 mm.

A Figura 36 mostra a relação entre a concentração de metano no interior e na superfície do DRI para as diferentes condições da Tabela 10. A 875 °C, a variação da concentração de metano ao longo do raio é menor do que a 1050 °C. Para a maior temperatura, essa concentração chega a 0,10 da concentração na superfície. Em casos mais extremos de taxas de difusão lentas, é possível que a concentração do reagente chegue a zero a partir de uma determinada posição. Assim, somente uma parcela do volume do catalisador seria utilizada. Nos presentes casos, esse comportamento extremo não é observado.





Fonte: o autor.

Esses resultados concordam com os dados apresentados na Figura 34, onde a alteração do diâmetro dos DRIs de 17 mm para 9 mm teve pouco efeito nas curvas de conversão de metano a 1050 °C. Além disso, o efeito dessa mudança de tamanho foi

menos significativo a 875 °C, uma vez que a concentração de metano ao longo do raio é mais uniforme e, portanto, uma maior quantidade desse gás estará disponível para reação em todo volume do DRI. A Figura 37 mostra o efeito da alteração do diâmetro do DRI na concentração de metano ao longo do raio da partícula.





Fonte: o autor.

O cálculo do módulo de Thiele para o DRI de 9 mm de diâmetro e 875 °C leva a obtenção de $\eta'=0,95$. A concentração de metano ao longo do raio da partícula é próxima da concentração na superfície, como mostrado na Figura 37. Logo, a influência da difusão na taxa de reação pode ser desprezada. (34) Com o aumento do tamanho do DRI, a concentração ao longo do raio diminui levando a redução do fator de eficiência, o que promove a redução da taxa de reação pelo aumento da influência da difusão na taxa global. Para os dados levantados a 1050 °C, a concentração de metano diminui ao longo do raio no sentido do centro e η' é igual a 0,79 para o DRI de 9 mm. Dessa forma, o aumento do diâmetro tem efeito maior na taxa global de reação, pois a difusão já comprometia a eficiência de utilização de todo o volume do DRI, mesmo no menor diâmetro.

Os valores obtidos do módulo de Thiele e mostrados no Apêndice D podem indicar um controle misto, uma vez que o controle por reação química seria com Thiele menores que 0,75 e o controle puro por difusão com valores maiores que 3. A 1050 °C os valores do módulo de Thiele são maiores que esse limite, e a difusão pode estar controlando a reação.

Para avaliação mais precisa da influência do transporte difusivo, a difusão do H₂ e H₂O também deveria ser considerada. Mas para isso, um modelo matemático seria necessário, o que não foi contemplado no presente trabalho.

O análise realizada com base no mecanismo de reação proposto por Münster e Grabke(6,7) mostrou que os dados experimentais se adequam bem à equação de controle por reação química até conversões de metano de 50 %. No entanto, a energia de ativação aparente obtida no presente trabalho (258 kJ/mol) é inferior à calculada com os dados reportados pelos autores (272 kJ/mol). Essa diferença pode ser fruto do efeito da difusão dos compostos gasosos pelos poros do DRI, o que produz uma energia de ativação aparente que pode eventualmente contemplar um mecanismo de controle misto.

Outros fatores foram avaliados e que poderiam impactar na taxa da reação de reforma, conforme mostrado a seguir.

6.2.5. Avaliação da carburação do DRI durante a reforma de metano

A carburação pode ter dois efeitos nos resultados obtidos de reforma de metano. O primeiro é de alteração na conversão de metano calculada. A decomposição do metano (reação 34) geraria hidrogênio gasoso que não seria detectado, uma vez que no gás de saída só eram analisados os teores de CO e CO₂. O segundo efeito decorre da possibilidade de o carbono depositado alterar as propriedades da superfície do ferro metálico levando a alteração do seu comportamento catalítico.

Para avaliar tal efeito, ensaios de reforma foram interrompidos após diferentes intervalos de tempo para medir o teor de carbono depositado no DRI. Esses ensaios foram conduzidos com as composições de entrada 1 e 2 e vazão de entrada de 2,5 L/min

para ambas. A massa de DRI utilizada foi de 25 g e 50 g e a temperatura dos ensaios foi de 1050 °C. O teor de carbono foi determinado via análise por combustão das amostras.

Nas condições dos ensaios a conversão de metano obtida são as mostradas na Tabela 11. Como se observa, as conversões são todas maiores que 0,50 e portanto estão acima do limite de validade do modelo cinético de controle por reação química de acordo com o mecanismo de Münster e Grabke(6,7).

Composição do	Temperatura	Vazão de gás	Massa de DRI	Conversão de
gás de entrada		de entrada		metano na reforma
Composição 1	1050 °C	2,5 L/min	25 g	0,65
Composição 1	1050 °C	2,5 L/min	50 g	0,82
Composição 2	1050 °C	2,5 L/min	25 g	0,75
Composição 2	1050 °C	2,5 L/min	50 g	0,83

Tabela 11. Condições dos experimentos interrompidos de reforma de metano e conversões obtidas.

Fonte: o autor.

A Figura 38 mostra os teores de carbono medidos nas amostras destes ensaios interrompidos. Os ensaios com a composição 1 mostraram que carbono não depositou e nem se dissolveu nessas amostras e, portanto, não influenciaria na reforma do metano.

Figura 38. Variação do teor de carbono com o tempo de ensaios de reforma de metano com composições de gás de entrada 1 e 2, temperatura de 1050 °C, vazão de entrada de 2,5 L/min e massa de DRI de 25 g e 50 g.



Fonte: o autor.

Os ensaios com composição 2 apresentaram carburação ao longo do tempo, uma vez que o gás de entrada está na transição entre a região carburante e não carburante, conforme mostrado no diagrama da Figura 22. Para calcular a atividade de carbono em equilíbrio com as composições 1, 2 e 3, simulações foram realizadas na FactSage utilizando a base de dados FactPS e com as quantidades de reagentes mostradas na Tabela 12. Inicialmente, somente os componentes gasosos foram utilizados e o carbono grafite foi colocada como fase dormente (dormant phase). Dessa forma, o software calcula a atividade desse composto, mas sem permitir sua formação. As atividades de carbono listadas na Tabela 12 foram calculadas conforme essa metodologia.

Para calcular o percentual de carbono dissolvido no ferro sólido, uma quantidade pequena de ferro foi adicionada na lista de reagentes de forma que a dissolução de carbono não alterasse significativamente a composição da fase gasosa. Para essa simulação a base de dados FactPS foi utilizada juntamente com a base FStel que simula a formação de ferrita e austenita. Os valores de carbono dissolvidos no ferro estão apresentados na Tabela 12. Para a composição 3, a atividade de carbono em equilíbrio é maior que 1, e a deposição de carbono é excessiva, ultrapassando o limite de solubilidade do ferro e levando a formação de carbono grafite sólido.

Comp.	Quantidade utilizada na simulação (mol)						Atividade C		Carbono no Fe (% massa)	
	H ₂	CH ₄	H ₂ O	Ar	СО	Fe	875 °C	1050 °C	875 °C	1050 °C
1	52	13	26	10	0	0,02	0,035	0,005	0,003	0,016
2	62	14	14	10	0	0,02	0,54	0,40	0,69	0,88
3	54	18	5	10	14	0,02	12,8	42,6	forma	a C(s)

Tabela 12. Quantidade de reagentes utilizados e resultados obtidos nas simulações no FactSage para calculo das atividades de carbono das diferentes composições utilizadas nos ensaios de carburação.

Fonte: o autor.

Os valores de atividade de carbono em equilíbrio com a composição 1 são relativamente baixos, e o teor calculado de carbono dissolvido no ferro concorda com os valores reportados na Figura 38. As simulações termodinâmicas com composição 2 mostram atividades mais próximas da unitária. Para que a atividade de carbono fosse exatamente a unidade, a relação H₂O/CH₄ deveria ser de 0,97, que representa pequena

diferença com a composição 2 que possui relação $H_2O/CH_4 = 1$. O teor de carbono dissolvido no ferro a 1050 °C em equilíbrio com a composição 2 é de 0,88 %, que é inferior ao valor máximo obtido nos ensaios interrompidos. O resultado das simulações com a composição 3 será discutido posteriormente.

A taxa de carburação dos ensaios com 25 g de DRI foi menor que dos ensaios com 50g de DRI. Essas taxas medidas correspondem a 1,3 % do metano injetado no gás de entrada nos ensaios com 25 g e a 4,9 % nos ensaios com 50 g. Logo, essa carburação não influencia significativamente no cálculo da conversão do metano pela reação de reforma.

Os resultados obtidos com a composição 2 indicam que em maiores níveis de reforma de metano, isto é, maiores valores de W/F_{CH40}, a taxa de carburação é maior. Isso foi observado na caracterização dos DRIs utilizados nos ensaios com composição 2 a 1050 °C variando as vazões. Os resultados das conversões de reforma foram apresentados nas Figuras 27 e 28. O teor de carbono dessas amostras, após os ensaios de reforma estão mostrados na Tabela 13. Os ensaios com 25 g de DRI resultaram em teores de carbono de 0,82 % e 0,96 %. Enquanto os ensaios com 50 g resultaram em 2,23 % e 2,80 %. Os ensaios CatB01.25 e CatB01.50 foram realizados aumentando a vazão de entrada a partir de 2,5 L/min, isto é, no início do ensaio eram obtidas as maiores conversões de metano, que iam diminuindo gradualmente com o aumento das vazões, conforme indicado na coluna de conversão do metano (X). Os outros 2 ensaios foram repetições conduzidas com início na maior vazão de 12 L/min e, portanto, menores conversões de metano. Os teores finais de carbono não sofreram influência significativa dessa mudança.

Tabela 13. Teor de carbono de amostras de DRI resultante dos ensaios de reforma de metano com composição 2 e 1050 °C, com variação da vazão de entrada.

Ensaio	DRI (g)	tempo (min)	vazão	X (conv. CH ₄)	C (% em massa)
CatB01.25	25	185	2,5 a 10	74 % a 37%	0,82
CatB01.25B	25	145	12 a 2,5	39 % a 75%	0,96
CatB01.50	50	201	2,5 a 10	81 % a 56%	2,23
CatB01.50B	50	223	12 a 2,5	62 % a 85%	2,80

Fonte: o autor.

Esse comportamento de maior carburação em maiores conversões de metano pela reforma pode ser decorrente dos menores teores de H₂O e maiores teores de H₂ no gás. Isso reduziria a fração de sítios ativos ocupados pelo O(ads) e aumentaria a fração de sítios livres para interagirem com o metano. No entanto, o teor de metano no gás em contato com o DRI também seria inferior. Uma avaliação mais detalhada, com maior número de experimentos alterando os teores de metano no gás e os níveis de conversão pela reação de reforma são necessários para entendimento da cinética de carburação nessas condições.

O carbono depositado pode ainda alterar as propriedades catalíticas do DRI ao cobrir sítios ativos ou pela formação de cementita ou grafita. Para avaliar a maneira como o carbono estava presente nos DRIs uma caracterização microestrutural foi conduzida. As Figuras 39 e 40 mostram macrografias de DRIs dos ensaios CatB01.25 e CatB01.50 da Tabela 13, após lixamento, polimento e ataque com Nital. O DRI do ensaio com 25 g de DRI mostrou duas regiões bem distintas: o centro mais escuro e a periferia mais clara. As flechas vermelhas na Figura 39 indicam a linha divisória das duas regiões. Isso também foi observado no DRI do ensaio com 50 g, no entanto a linha encontrava-se mais próxima da borda da secção transversal. Novamente, as flechas vermelhas indicam essa linha divisória.

A imagem obtida em microscópio ótico da região externa do DRI do ensaio com 25 g está mostrada na Figura 41, enquanto o da região central está na Figura 42. No centro da amostra a microestrutura é composta principalmente de uma perlita, o que mostra que o carbono se dissolveu no ferro do DRI e posteriormente precipitou na forma dessa microestrutura composta de lâminas de ferrita intercaladas com lâminas de cementita. Logo, a carburação observada não é resultado somente de uma deposição de carbono na superfície interna dos poros, mas da dissolução e precipitação desse carbono. Uma quantidade inferior de perlita é encontrada na periferia do DRI, e somente em pontos específicos, como indicado com o círculo vermelho na Figura 41. É possível que haja a presença de austenita retida na microestrutura do material, uma vez que o ataque não produz diferenças observáveis entre a ferrita e austenita.

Figura 39. Macrografia de secção transversal de DRI atacada com Nital do ensaio com composição 2, 25 g DRI a 1050 °C (ensaio CatB01.25 da Tabela 13).



Fonte: o autor.



Figura 40. Macrografia de secção transversal de DRI atacada com Nital do ensaio com composição 2, 50 g DRI a 1050 °C (ensaio CatB01.50 da Tabela 13).

Fonte: o autor.



Figura 41. Micrografia de secção transversal de DRI atacada com Nital do ensaio com composição 2, 25 g DRI a 1050 °C (ensaio CatB01.25 da Tabela 13). Camada periférica do DRI.

Fonte: o autor.



Figura 42. Micrografia de secção transversal de DRI atacada com Nital do ensaio com composição 2, 25 g DRI a 1050 °C (ensaio CatB01.25 da Tabela 13). Núcleo central do DRI.

Fonte: o autor.

A Figura 43 mostra a imagem obtida em microscópio ótico do ensaio CatB01.50 da Tabela 13. A microestrutura observada é encontrada em praticamente toda a amostra e similar àquela do centro do DRI do ensaio com 25 g.

Figura 43. Micrografia de secção transversal de DRI atacada com Nital do ensaio com composição 2, 50 g DRI a 1050 °C (ensaio CatB01.50 da Tabela 13). Região interna à linha marcada pelas flechas vermelhas na Figura 40.



Fonte: o autor.

A presença da linha divisória dividindo o centro com maior carburação e a periferia com menor carburação pode ser decorrente da diferença de difusividade dos componentes da mistura. Isso resultaria em uma carburação preferencial no centro da amostra, caso o metano se difundisse mais rápido que o vapor de água. A difusividade efetiva global do H₂, H₂O e CH₄ foram calculadas a 1050 °C com a composição 2 conforme os modelos apresentados anteriormente e os valores obtidos foram, respectivamente, 2,9 cm²/s, 1,9 cm²/s e 1,6 cm²/s. Dessa forma, o metano é o composto com menor difusividade, o que não explica a carburação preferencial no centro. Outra explicação seria de que a estrutura observada é resultado de uma carburação seguida

de descarburação. De forma que todo o DRI foi carburado em baixas vazões e descarburado conforme as vazões de alimentação aumentaram. Essa alteração resulta na redução da conversão de metano pela reação de reforma, o que disponibilizaria maior quantidade de vapor de água para interagir com o material, reduzindo a interação do metano e levando à descarburação.

A Figura 44 mostra as micrografias dos DRIs dos ensaios interrompidos com 30 minutos apresentados na Figura 38. A microestrutura observada é de uma perlita com menor fração de cementita que as observadas nas Figuras 42 e 43. Nessas amostras dos ensaios interrompidos a microestrutura era uniforme em toda a área da secção transversal, o que difere da microestrutura dos DRIs das Figuras 39 e 40. Portanto, não havia as duas regiões observadas na Figura 39. Essas microestruturas concordam com a hipótese de carburação seguida de descarburação.

Figura 44. Micrografia de secção transversal de DRI atacada com Nital do ensaio com composição 2 com injeção de 2,5 L/min de gás a 1050 °C por 30 minutos (ensaios da Figura 38). (a) 25 g DRI e (b) 50 g DRI.



(a) - 25 g - C = 0,28 %

(b) -50 g - C = 0,50 %

Fonte: o autor.

As microestruturas observadas nas Figuras 41, 42 e 43 possuem menor proporção de poros do que as da Figura 44. Isso ocorreu, pois, as primeiras foram embutidas em baquelite e uma pressão é aplicada sobre a amostra durante o embutimento. Isso ocasionou o fechamento dos poros do material. As últimas micrografias foram obtidas de amostras embutidas em resina de cura a frio, na qual a resina líquida penetra nos poros

do material. Dessa forma a estrutura de poros se manteve inalterada, e as micrografias correspondem com as medidas de porosidade realizadas que indicavam valores da ordem de 60 %.

Todos os ensaios que produziram os DRIs mostrados nas Figura 39 a 43 foram obtidos a partir de ensaios de reforma a 1050 °C. Nessa temperatura a fase esperada do ferro metálico é a austenita e o limite de solubilidade de carbono é de 1,67 % em massa, conforme cálculo realizado no FactSage 6.4 com base de dados FSstel. Logo, os DRIs com teores de carbono inferior a esse valor poderiam ter esse elemento em solução sólida, sem a formação de qualquer fase diferente na superfície das partículas de ferro. Para o ensaio CatB01.50 (Figura 43) o teor de carbono é de 2,23 %, o que é maior que o limite de solubilidade. Essa diferença possivelmente se depositou na superfície interna do DRI, no entanto devido a pequena quantidade não é possível afirmar a existência desse tipo de deposição nessa amostra.

Em todas as microestruturas observadas, a superfície interna do DRI aparenta estar livre de partículas de carbono. Logo, não é possível concluir se a deposição de carbono teve influência na atividade catalítica do DRI. A preparação da amostra nas etapas de lixamento e polimento pode levar ao arrancamento de eventuais partículas de grafite aderidas às superfícies do DRI. Como será mostrado adiante, no caso onde a deposição foi significantemente maior, foi possível manter essa grafita aderida, mesmo após lixamento, polimento e ataque da amostra.

Por último foram realizados os experimentos com a composição 3 que é similar à composição do processo industrial. Essa composição tem potencial termodinâmico para carburar o ferro, como mostrado no diagrama de equilíbrio da Figura 22 e conforme os resultados de simulações termodinâmicas mostradas na Tabela 12. A atividade de carbono em equilíbrio com a composição 3 a 1050 °C é de 42,6, indicando alto potencial para carburação.

Os ensaios de reforma com a composição 3 mostraram resultados diferentes dos obtidos para as demais composições. A conversão de metano não sofreu alterações significativas, variando entre 0,08 e 0,12 independentemente dos níveis da relação W/F_{CH₄₀}. Além disso, a massa do sistema passou a aumentar com o tempo de ensaio, indicando a deposição de material no DRI.

Devido a esses resultados, foram realizados ensaios interrompidos a fim de analisar o teor de carbono das amostras. Os teores medidos estão na Figura 45, que mostra os resultados de ensaios conduzidos com 25 g e 50 g de DRI a 1050 °C com vazão de gás de entrada de 5 L/min e 10 L/min.

Os resultados mostram que a taxa de carburação foi intensa com o teor de carbono atingindo além de 20 % em massa com 30 minutos de reação. Esta taxa de carburação corresponde a 30 % do metano injetado no gás de entrada e influencia diretamente nas medidas das conversões via reação de reforma. A alteração da vazão de entrada de 5 L/min para 10 L/min não resultou em alteração significativa da taxa de carburação. Além disso, a alteração da massa de DRI também teve pouca influência na taxa de carburação.

Com esse nível de carburação o mecanismo da reação de reforma deixa de ser o proposto por Münster e Grabke(6,7) e passa a ser a reação de vapor com carbono sólido depositado, conforme a reação abaixo.

$$C(s) + H_2O(g) = CO(g) + H_2(g)$$
 (48)

No reator industrial, a taxa de carburação do DRI deve ser menor que a observada na Figura 45. A pressão do reator na zona de injeção do gás de redução pode atingir 8 bar, o que desloca o equilíbrio da reação de decomposição de metano (reação 34) na direção dos reagentes. Essa alteração, deve promover uma taxa de carburação menor.

A Figura 46 mostra imagens de microscópio ótico da secção transversal polida de um DRI resultante do ensaio com composição 3, injeção de 5,0 L/min e 25 g de DRI. Essa amostra possui 19,2 % de carbono em sua composição. Na imagem sem ataque é possível observar uma estrutura escura aderida à superfície das partículas de ferro indicada pela flecha vermelha. A micrografia após o ataque mostra uma estrutura perlítica e a estrutura aderida à superfície está menos visível, no entanto, as flechas vermelhas estão indicando sua posição. A coloração dessa estrutura é a mesma da grafita e diferente da coloração usual da cementita após o ataque com Nital que é clara, similar à matriz de ferrita. Figura 45. Variação do teor de carbono com o tempo de ensaio de reforma de metano com composição de gás de entrada 3, temperatura de 1050 °C, vazão de entrada de 5 e 10 L/min e massa de DRI de 25 g e 50 g.



Fonte: o autor.

Figura 46. Micrografia de secção transversal de DRI do ensaio com composição 3 com injeção de 5,0 L/min de gás a 1050 °C por 45 minutos e 25 g de DRI. (a) Sem ataque e (b) Com ataque de Nital.



(a) C = 19,2 %

(b) C = 19,2 % – Nital

Fonte: o autor.

Uma imagem obtida em microscópio eletrônico da mesma amostra está apresentada na Figura 49, juntamente com dois perfis de análise de EDS. As análises mostram que a matriz é composta majoritariamente de ferro. E que a fase aderida tem alto teor de carbono. O ferro dessa análise, deve ser resultado da interferência das fases vizinhas, uma vez que a camada da fase rica em carbono tem espessura inferior a 10 µm.

Por fim, o padrão de difração de raios-X dessa amostra está mostrado na Figura 48. Nesse padrão observa-se a presença de ferrita (Fe-α) e grafita. Portanto, a estrutura rica em carbono da Figura 47 é a grafita e não a cementita.

Figura 47. (a) Imagem de microscópio eletrônico de varredura de secção transversal de DRI do ensaio com composição 3 com injeção de 5,0 L/min de gás a 1050 °C por 45 minutos e 25 g de DRI. (b) Perfil de EDS do ponto 1. (c) Perfil de EDS do ponto 2.



Fonte: o autor.



Figura 48. Padrão de difração de raios-X da amostra de DRI do ensaio com composição 3 com injeção de 5,0 L/min de gás a 1050 °C por 45 minutos e 25 g de DRI.

Fonte: o autor.

6.2.6. Avaliação do efeito do CO na taxa de reforma de metano

Os testes com presença de CO no gás de entrada foram realizados para avaliar a hipótese de que a taxa da reação de reforma seria reduzida pela presença desse gás. Isso poderia explicar o comportamento dos dados em conversões de metano acima de 0,50. Um possível mecanismo atuante seria de que a presença de CO no gás de reação reduziria a taxa de dessorção das moléculas desse mesmo gás formadas na superfície do catalisador.

Para os experimentos com a composição 1, quando a conversão de metano atingiu patamares acima de 0,75 a concentração de CO no gás de saída era de aproximadamente 9 % em volume. Por esta razão, foi adicionado 10 % de CO na composição 1, gerando a composição 1.1 mostrada na Tabela 4. O ensaio foi conduzido a 1050 °C com massas de DRI de 25 g e 50 g e vazões de gás de entrada variando entre 2,5 L/min e 8,0 L/min. O DRI utilizado nesses ensaios foi obtido a partir da redução de pelotas Vale. Os resultados desses ensaios estão mostrados na Figura 49.

Figura 49. Resultados de conversão de metano na reação de reforma para a composição dos gases de entrada 1 e 1.1 a 1050 °C com massas de DRI de 25 g e 50 g.



Composição 1 – 1050 °C

Fonte: o autor.

Como se observa, a diferença de comportamento entre as duas curvas (com e sem CO) é relativamente pequeno. Se o CO estivesse causando a redução na taxa de conversão de metano obtida com a composição 1, então a taxa inicial de conversão do metano com a composição 1.1 seria a similar a taxa de conversão com composição 1 em níveis de conversão acima de 0,75. Ou seja, a inclinação da curva da composição 1.1 próxima a origem deveria ser similar a inclinação da curva da composição 1 em níveis de conversão acima de 0,75. Isso não foi observado. Logo conclui-se que a presença de CO não altera significativamente a taxa de conversão, e que possivelmente o mecanismo que explica a conversão de metano acima de níveis de 0,50 não é relacionado à dessorção desse gás.

Com os testes realizados, alterando o diâmetro do DRI, avaliando a carburação do material e adicionando CO ao gás de entrada, não foi possível explicar a mudança de comportamento das curvas de conversão de metano em níveis acima de 0,50.

6.2.7. Avaliação do tipo de pelota de minério de ferro na cinética de reforma de metano

Outro parâmetro avaliado foi a pelota utilizada para produzir o DRI que serviu como catalisador da reação de reforma. Esse é um parâmetro de importância tecnológica para comparar a eficiência catalítica de diferentes materiais.

Dessa forma, foram realizados experimentos com a pelota A que possui composição química similar a pelota Vale. A pelota A foi reduzida segundo os mesmos parâmetros de redução da pelota Vale, e a curva de redução está mostrada na Figura 50.

Figura 50. Fração de redução (F_R) das pelotas de minério de ferro ao longo do tempo de ensaio. Temperatura de 950 °C com vazão de H₂ de 5L/min.



Fonte: o autor.

A pelota A teve um comportamento muito similar ao da pelota Vale até fração de redução de 0,70. Nesse ponto a taxa de redução da pelota A passa a ser maior e a fração de redução final atingida é de 1,0, enquanto a da pelota Vale se manteve próxima a 0,95.

Os ensaios de reforma catalisados pelo DRI resultante da pelota A foram conduzidos com a composição 1 de gás de entrada a 1050 °C e massas de DRI de 25 g e 50 g e vazões de gás de entrada entre 2,5 L/min e 8,0 L/min. Os resultados estão mostrados na Figura 51. As conversões obtidas com a pelota A foram menores que com

a pelota Vale e o formato da curva de conversão possui as mesmas características, isto é, maior taxa de conversão no início seguida da redução da velocidade de reação. Logo, não há dados para justificar uma mudança nos mecanismos de reação pela mudança do tipo de pelota, entre a pelota Vale e a pelota A.

Figura 51. Resultados de conversão de metano na reação de reforma para a composição dos gases de entrada 1 a 1050 °C com massas de DRI de 25 g e 50 g. Os DRIs foram obtidos a partir da redução da pelota Vale e da pelota A.



Composição 1 - 1050 °C

Fonte: o autor.

A obtenção de menores conversões de metano com o DRI da pelota A podem estar associadas às características dos poros desse material em comparação com o DRI da pelota Vale.

Para determinação da porosidade destas amostras foi primeiro determinada a densidade real (Tabela 14) das pelotas e do DRI reduzido por picnometria de nitrogênio. Os valores das densidades reais dos DRIs estão próximos das densidades do ferro (7,8 g/cm³) e os valores para as pelotas estão próximos da densidade da hematita (5,2 g/cm³). Tanto a pelota quanto o DRI da pelota A possuem densidade real ligeiramente maior que a da pelota Vale e o respectivo DRI.

Amostra	Pelota Vale	DRI	Pelota A	DRI
		Pelota Vale		Pelota A
Densidade real	5,03	7,07	5,15	7,20
(g/ cm ³)				

Tabela 14. Densidade real das amostras de pelotas e DRI medidas por picnometria de nitrogênio.

Fonte: o autor.

As porosidades da pelota, do DRI após redução e após reforma estão mostradas na Tabela 15, obtidas tanto pela técnica de envelopamento quanto por intrusão de mercúrio. A pelota A possui porosidade menor que a pelota Vale medidas por envelopamento. Tendência oposta é observada na medida obtida por intrusão de mercúrio. O grau de redução final observado para a pelota A foi maior que o da pelota Vale, o que corresponde melhor aos valores de porosidade obtidos por intrusão de mercúrio. É possível que a pelota Vale possua maior quantidade de poros fechados em comparação à pelota A. Isso explicaria as tendências observadas para as medidas com envelopamento e as diferenças com as medidas por intrusão de mercúrio.

AmostraPorosidadePorosidadePorosidadeDiâmetro médio de poros (µm)Área inter de poro (m²/g)Pelota ValeImage: Second						
CondiçãoEnvelopamento (% em volume)Intrusão de Hg (% em volume)médio de poros (µm)de poro (m²/gPelota Vale28,7 %17,29 %8,005,294Red 3 – pelota ValeApós redução64,7 %	Amostra		Porosidade	Porosidade	Diâmetro	Área interna
Pelota Vale Após redução 64,7 % 17,29 % 8,00 5,294 Red 3 – pelota Vale Após redução 64,7 % 17,29 % 8,00 5,294 Red 5 – pelota Vale Após redução 64,7 % 10,59 3,156 Cat06.50 – pelota Vale (1050 °C, 50 g de DRI, composição 1) Após reforma 64,7 % 56,05 % 11,33 1,080 Pelota A 20,5 % 21,35 % 3,06 3,069 3,069 3,069		Condição	Envelopamento	Intrusão de Hg	médio de	de poros
Pelota Vale 28,7 % 17,29 % 8,00 5,294 Red 3 - pelota Vale Após redução 64,7 % - - - Red 5 - pelota Vale Após redução 64,9 % 58,80 % 10,59 3,156 Cat06.50 - pelota Vale (1050 °C, 50 g de DRI, composição 1) Após reforma 64,7 % 56,05 % 11,33 1,080 Pelota A 20,5 % 21,35 % 3,06 3,069			(% em volume)	(% em volume)	poros (µm)	(m²/g)
Red 3 - pelota Vale Após redução 64,7 % 10,59 3,156 Red 5 - pelota Vale Após redução 64,9 % 58,80 % 10,59 3,156 Cat06.50 - pelota Vale (1050 °C, 50 g de DRI, composição 1) Após reforma 64,7 % 56,05 % 11,33 1,080 Pelota A 20,5 % 21,35 % 3,06 3,069	Pelota Vale		28,7 %	17,29 %	8,00	5,294
Red 5 - pelota Vale Após redução 64,9 % 58,80 % 10,59 3,156 Cat06.50 - pelota Vale (1050 °C, 50 g de DRI, composição 1) Após reforma 64,7 % 56,05 % 11,33 1,080 Pelota A 20,5 % 21,35 % 3,06 3,069	Red 3 – pelota Vale	Após redução	64,7 %			
Cat06.50 – pelota Vale (1050 °C, 50 g de DRI, composição 1) Após reforma 64,7 % 56,05 % 11,33 1,080 Pelota A 20,5 % 21,35 % 3,06 3,069	Red 5 – pelota Vale	Após redução	64,9 %	58,80 %	10,59	3,156
Pelota A 20,5 % 21,35 % 3,06 3,069	Cat06.50 – pelota Vale (1050 °C, 50 g de DRI, composição 1)	Após reforma	64,7 %	56,05 %	11,33	1,080
Anós	Pelota A		20,5 %	21,35 %	3,06	3,069
Red 17 – pelota A redução 66,3 % 45,53 % 4,75 8,015	Red 17 – pelota A	Após redução	66,3 %	45,53 %	4,75	8,015
Cat15.50 - pelota A (1050 °C, 50 g de DRI, composição 1)Após reforma62,7%	Cat15.50 – pelota A (1050 °C, 50 g de DRI, composição 1)	Após reforma	62,7%			

Tabela 15. Porosidade medida nas amostras de pelotas e DRI.

Fonte: o autor.

O mecanismo de controle da redução de pelotas de minério de ferro com hidrogênio depende da fração de redução. Até valores entre 0,30 e 0,50 o controle é misto, enquanto que acima desses valores a reação é controlada pela difusão através da camada de produto obtido nas camadas mais externas da pelota (18,19). O tamanho médio dos poros para a pelota A é menor, no entanto, esse parâmetro deve ter pouca influência na faixa medida para as pelotas (3 e 8 µm), uma vez que a redução foi realizada com H₂ que é um gás de alta difusividade.

As porosidades dos DRIs obtidas por envelopamento são similares, enquanto a porosidade do DRI da pelota A obtida por intrusão de mercúrio é menor que o do DRI da pelota Vale. A Figura 52 mostra micrografias dos DRIs produzidos com as duas pelotas utilizadas. É possível verificar que a estrutura do DRI da pelota A é mais fina que o DRI da pelota Vale, principalmente comparando as imagens das Figura 52 (a) e (c) que possuem o mesmo aumento. Essa observação concorda com os tamanhos médios de poro medidos por intrusão de mercúrio, que foram de 10,59 µm para a Red 5 (DRI Vale) e 4,75 µm para a Red 17 (DRI pelota A).

O tamanho menor das partículas internas do DRI favorece a redução nos estágios finais ($F_R > 0.75$). Isso ocorre, pois, os óxidos não reduzidos são usualmente encontrados no centro dos grãos de minério parcialmente reduzidos onde se forma uma camada metálica na superfície da partícula(45,46). Dessa forma, o gás redutor precisa difundir através dessa camada metálica densa, o que reduz a taxa global de redução levando ao comportamento observado nas curvas de redução para tempos superiores a 2000 s (Figura 50) . No caso do DRI da pelota A, onde os grãos são menores, a distância de difusão a ser percorrida pelo gás redutor é menor levando à completude da reação ($F_R=1$) no período de 2 horas.

Com respeito ao comportamento catalítico, o DRI da pelota A possui menor tamanho médio dos poros e menor porosidade que o DRI da pelota Vale. A difusividade efetiva do metano para o DRI da pelota Vale é de aproximadamente 1,41 cm²/s a 1050 °C para a composição 1. Utilizando as propriedades do DRI da pelota A, esse valor reduz para 1,01 cm²/s. Isso indica uma taxa de difusão dos reagentes e produtos menor para o DRI da pelota A em comparação ao DRI da pelota Vale, explicando a menor taxa de reforma de metano apresentada pela pelota A nos ensaios da Figura 51.

Figura 52. Micrografias de DRIs produzidos com a pelota Vale e pelota A em diferentes aumentos.





(c) – DRI Pelota A – 200 X

(d) – DRI Pelota A – 500 X

Fonte: o autor.

7. CONCLUSÕES

Foi desenvolvido e testado um método para avaliação do comportamento catalítico de pelotas/DRI's quanto a reação de reforma do metano nas condições dos processos de redução direta.

O DRI possui efeito catalítico e conversões de metano de até aproximadamente 0,85 foram obtidas através da reação de reforma.

A conversão de metano pela reação de reforma foi tanto maior quanto maior a temperatura do sistema – que variou entre 875 °C e 1050 °C – e maior potencial redutor do gás de entrada, isto é, maior valor da relação H₂/H₂O.

Os dados experimentais obtidos até conversão de metano de 0,50 se adequam bem ao controle por reação química de acordo com o mecanismo proposto por Münster e Grabke(6,7). A energia de ativação aparente obtida foi de **258 kJ/mol.**

O efeito da difusão de metano pelos poros do DRI foi estimado pelo cálculo do módulo de Thiele, considerando uma equação cinética simples de primeira ordem em relação ao metano. Os resultados indicam um controle misto para a reação em DRI com diâmetro de 12,6 mm na faixa de temperatura entre 875 °C a 1050 °C. No entanto, é necessária uma avaliação mais completa, pelo uso de modelos matemáticos para resolver o balanço de massa, transporte e reação do metano, hidrogênio e vapor de água ao longo do raio do DRI.

A utilização de composição de gás de entrada no limite das condições de carburação (H₂O/CH₄=1), isto é, próximo das condições de equilíbrio com carbono com atividade unitária, gerou a carburação das amostras de ferro, mas com consumo máximo de 4,9 % do volume de metano injetado. Nessas amostras o carbono foi encontrado na forma de uma microestrutura de perlita, o que mostrou que esse elemento dissolveu na matriz de ferro e precipitou na forma de lâminas de cementita durante o resfriamento. Em alguns casos, o teor de carbono presente no material excedeu o limite de solubilidade, no entanto, não foi possível encontrar partículas de grafita precipitadas na superfície interna dos poros do DRI.

O uso do gás de entrada com composição similar à do processo Energiron ZR $(H_2O/CH_4 = 0.25)$, levou à intensa carburação do ferro, consumindo 30 % do metano injetado. Isso comprometeu a atuação do DRI como catalisador da reação de reforma, de forma que a geração de CO passou a ocorrer pela interação do vapor de água com o carbono depositado. A microestrutura desse DRI também era perlítica, mas com intensa deposição de carbono na forma de grafite no interior dos poros.

Um diagrama ternário C-O-H₂ para avaliar o potencial de carburação dos gases utilizados no presente trabalho foi construído e as taxas de carburação observadas foram tanto maiores quanto maior a atividade de carbono em equilíbrio com o gás. O diagrama também mostra as áreas de predominância de Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeO, Fe e C/Fe₃C. Dessa forma, é possível avaliar qualquer composição gasosa composta de CO, CO₂, CH₄, H₂ e H₂O quanto ao seu potencial redutor para conversão dos óxidos de ferro em ferro metálico, e quanto ao seu potencial carburante para deposição de carbono ou formação de Fe₃C.

O uso da pelota A em comparação a pelota Vale resultou em fração de redução em hidrogênio maior para a pelota A, mas a uma conversão de metano pela catálise da reforma maior para a pelota Vale. A maior fração de redução obtida na pelota A pode ser creditada à maior porosidade inicial dessa pelota. Enquanto a menor conversão de metano foi decorrente da menor porosidade e do menor tamanho médio de poros do DRI da pelota A, embora a área de poros após a redução seja maior que o DRI da pelota Vale.

Fatores com pouca influência na cinética da reforma do metano catalisada por DRI dentro dos limites testados neste trabalho foram:

- Alteração do diâmetro dos DRIs entre 9 mm e 17 mm em temperaturas entre 875 °C e 1050 °C.
- A presença de CO no gás de entrada até o nível de 10 % em volume.
BIBLIOGRAFIA

- VALE S.A. Relatório Anual Formulário 20-F 2017. Rio de Janeiro: Vale, 2018. Disponível em: http://www.vale.com/brasil/pt/investors/information-market/annualreports/20f/paginas/default.aspx. Acesso em 24/07/2019.
- MIDREX TECHNOLOGIES INC. 2017 World Direct Reduction Statistics. Charllote, EUA: Midrex, 2018. Disponível em: https://www.midrex.com/newsliterature/news-releases/world-dri-statistics. Acesso em 24/07/2019.
- 3. VAN HOOK, J.P. Methane-Steam Reforming. Catalysis Review Science Engineering, v.21, n.1, p. 1-51, 1980.
- HEGARTY, M.E.S.; O'CONNOR, A.M.; ROSS, J.R.H. Syngas production from natural gas using ZrO2-supported metals. Catalysis Today, v. 42, n. 3, p. 225-232, 1998.
- 5. ROSTRUP-NIELSEN, J.R.; CHRISTIANSEN, L.J. Concepts in Syngas Manufacture. Londres: Imperial College Press, 2011.
- MUNSTER, P.; GRABKE, H.J. Kinetics of the Steam Reforming of Methane on Iron as a Catalyst. Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie. Vol. 84, n. 10, p. 1068-1071, 1980.
- MUNSTER, P.; GRABKE, H.J. Kinetics of the steam reforming of methane with iron, nickel, and iron-nickel alloys as catalysts. Journal of Catalysis. Vol. 75, n. 2, p. 279-287, 1981
- ZERVAS, T.; MCMULLAN, J.T.; WILLIAMS, B.C. Gas-based direct reduction processes for iron and steel production. International Journal of Energy Research. Vol. 20, n. 2, p. 157–185, 1996.
- ANAMERIC, B.; KAWATRA, S.K. Properties and Features of Direct Reduced Iron.
 Mineral Processing and Extractive Metallurgy Reviews. V. 28, n. 1, p. 59–116, 2007.
- ATSUSHI, M.; UEMURA, H.; SAKAGUCHI, T. Midrex Process. Kobelco Technology Review. N. 29, dezembro de 2010. Disponível em: https://www.kobelco.co.jp/english/ktr/ktr_29.html. Acesso em 24/07/2019.

- RIBEIRO, T.R.; FERREIRA NETO J.B.; TAKANO C.; ROCHA POÇO J.G. Revisão de patentes de processos de redução. In: Seminário de Redução de Minérios e Matérias-Primas, 45.; ABMWEEK 2015, 2015, Rio de Janeiro. Anais... São Paulo: ABM, 2015.
- BENIQUE, F.B.; D'ABREU, J.C.; OTAVIANO, M.M.; KOHLER, H.M. Experimental studies on dri carburization in a shaft type furnace. In: European Coke and Ironmaking Congress, 6.; METEC, 2011, Dusseldorf. Proceedings... Dusseldorf: VDEH, 2011.
- D'ABREU, J.C.; OTAVIANO, M.M.; KOHLER, H.M. Kinetic of DRI carburization in shaft furnaces. In: International Congress on the Science and Technology of Ironmaking, 6.; Ironmaking and Raw Materials Seminar, 42., 2012, Rio de Janeiro. Proceedings... São Paulo: ABM, 2012, p. 2327–2336.
- D'ABREU J.C.; KOHLER, H.M.; FALERO, E.T.; OTAVIANO, M.M. Simultaneous Metallization and DRI Carburization Kinetics in DR Shaft Furnaces. In: AISTech Conference, 2015, Cleveland, EUA; Proceedings... Warrandale: AIST, 2015.
- GIBSON, J.; PISTORIUS, P.C. Natural Gas in Ironmaking: On the Use of DRI and LRI in the Blast Furnace Process. In: AISTech Conference, 2015, Cleveland, EUA;
 Proceedings... Warrandale: AIST, 2015, p. 657–71.
- SCARNATI, T. Innovative DR Technology for Innovative Steelmaking. In: Metal Bulletin North Africa Steel Conference, 2008 Cairo, Egypt.
- Tenova HyL. Energiron. Monterrey, México: Tenova HyL, 2014. Disponível em: https://goo.gl/678UBv. Acesso em: 24/07/2019.
- TURKDOGAN, E.T.; VINTERS, J. V. Gaseous reduction of iron oxides: Part I. Reduction of hematite in hydrogen. Metallurgical and Materials Transactions B. Vol 2, n. 11, p. 3175–88, 1971.
- TOWHIDI, N.; SZEKELY, J. Reduction kinetics of commercial low-silica hematite pellets with CO-H₂ mixtures over temperature range 600°-1234°C. Ironmaking and Steelmaking. Vol. 8, n. 6, p. 237-249, 1981.
- PACO, L.; D'ABREU, J.C.; KOHLER. H.; ARAUJO, D. Kinetic modeling of the reduction of iron ore pellets in the top and blowing conditions of the cuba reactor. In: Conferencia de Acería, 15.; Conferencia de Reducción, 5. 2005, San Nicolás,

Argentina. **Proceedings**... San Nicolás: Instituto Argentino de Siderurgia, 2005, p. 21-30.

- EL-GEASSY, A.A.; SHEHATA, K.A.; EZZ, S.Y. Mechanism of Iron Oxide Reduction with Hydrogen/Carbon Monoxide Mixtures. Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan. Vol. 17, n. 11, p. 629-635, 1977.
- TAKAHASHI, R.; TAKAHASHI, Y.; YAGI, J.; OMORI, Y. Operation and simulation of pressurized shaft furnace for direct reduction. Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan. Vol. 26, n. 9, p. 765–77, 1986.
- TAKENAKA, Y.; KIMURA, Y.; NARITA, N.; KANEKO, D. Mathematical Model of Direct Reduction Shaft Furnace and Its Application to Actual Operations of a Model Plant. Computers and Chemical Engineering. Vol. 10, n. 1, p. 67–75, 1986.
- ROSS, J.R.H.; STEEL, M.C.F. Mechanism of the steam reforming of methane over a coprecipitated nickel-alumina catalyst. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases. Vol. 69, p.10–21, 1973.
- 25. AKERS, W.W.; CAMP, D.P. Kinetics of the methane-steam reaction. **AIChE Journal**. Vol. 1, n. 4, p. 471–475, 1955.
- BODROV, N.M.; APEL'BAUM, L.O.; TEMKIN, M.I. Kinetics of the reaction of methane with steam on the surface of nickel. Kinetics and Catalysis. Vol. 5, p. 614-622, 1964.
- BAKER, R. Coking problems associated with hydrocarbon conversion processes.
 Preprints of Papers, American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry, Vol. 41, n. 2, p. 521–524, 1996. Conference: Spring national meeting of the American Chemical Society, New Orleans, EUA, 1996.
- 28. GRABKE, H.J.; KRAJAK, R.; NAVA PAZ, J.C. On the mechanism of catastrophic carburization: 'metal dusting.' **Corrosion Science**. Vol. 35, n. 5, p. 1141-1150, 1993.
- TRIMM, D.L. Coke formation and minimisation during steam reforming reactions.
 Catalysis Today. Vol. 37, p. 233–238, 1997.
- TRIMM, D.L. The Formation and Removal of Coke from Nickel Catalyst. Catalysis Review – Science and Engineering. Vol. 16, n. 2, p. 155–189, 1977.

- YOUNG D.J.; ZHANG J. Carbon corrosion of alloys at high temperature. Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy. Vol. 113, n. 2, p.149– 154, 2013.
- YOUNG, D.J.; ZHANG, J.; GEERS, C.; SCHÜTZE, M. Recent advances in understanding metal dusting: A review. Materials and Corrosion. Vol. 62, n.1, p. 7–28, 2013.
- GRABKE, H.J. Metal dusting. Materials and Corrosion. Vol. 54, n. 10, p.736–746, 2003.
- FOGLER, H.S. Elements of Chemical Reaction Engineering. 5th ed. Prentice Hall, Pearson Education, 2016.
- GRABKE, H.J. Evidence on the surface concentration of carbon on gamma iron from the kinetics of the carburization in CH₄-H₂. Metallurgical Transactions. Vol. 1, n. 10, p. 2972–2975, 1970.
- 36. GRABKE, H.J.; MOLLER-LORENZ, E.M.; SCHNEIDER, A. Carburization and Metal Dusting on Iron. **ISIJ International**. Vol. 41, Supplement, p. S1–S8, 2001.
- 37. BEST, K.J.; GRABKE, H.J. Die Katalyse der Isotopenaustauschreaktion HTO + H₂
 = HT + H₂O an der intermetallischen Verbindung NiGa. Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie. Vol. 75, n. 6, p. 524–532, 1971.
- Siderúrgica Del Orinoco. Dam G., O.G.; Bueno C., H.R. Método e aparelho para a redução direta de ferro e processo para a produção de gás reformado. BR n. PI 8804025-A, 23 maio 1989.
- 39. BIRD, R.B.; STEWART, W.E.; LIGHTFOOT, E.N. **Transport Phenomena**. Second Ed. John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- 40. CREMASCO, M.A. Fundamentos de Transferência de Massa. Primeira ed. Campinas: Editora Unicamp, 1998.
- 41. HILL JR., C.G. An Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor **Design**. First Ed. John Wiley and Sons, 1977.
- ROBERTS, G.W.; SATTERFIELD, C.N. Effectiveness Factor for Porous Catalysts: Langmuir-Hinshelwood Kinetic Expressions. Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals. Vol. 4, n. 3, p. 288–293, 1965.

- KNUDSEN, C.W.; ROBERTS, G.W.; SATTERFIELD, C.N. Effect of Geometry on Catalyst Effectiveness Factor: Langmuir-Hinshelwood Kinetics. Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals. Vol. 5, n. 3, p. 325–326, 1966.
- ROBERTS, G.W.; SATTERFIELD, C.N. Effectiveness Factor for Porous Catalysts. Langmuir-Hinshelwood Kinetic Expressions for Bimolecular Surface Reactions. Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals. Vol. 5, n. 3, p.317–325, 1966.
- BONALDE, A.; HENRIQUEZ, A.; MANRIQUE, M.. Kinetic Analysis of the Iron Oxide Reduction Using Hydrogen-Carbon Monoxide Mixtures as Reducing Agent. ISIJ International. Vol. 45, n. 9, p.1255–1260, 2005.
- SZEKELY, J.; EVANS, J.W. A structural model for gas—solid reactions with a moving boundary. Chemical Engineering Science. Vol. 25, n. 6, p. 1091–107, 1970.
- 47. REID, R.C.; PRAUSNITZ, J.M.; POLING, B.E. The properties of Gases and Liquids. 4th ed. McGraw-Hill Inc., 1987.

APÊNDICE A – DESENVOLVIMENTO DO CÁLCULO TERMODINÂMICO PARA DETERMINAÇÃO DA CONDIÇÃO DE EQUILÍBRIO DE MISTURAS GASOSAS CONTENDO CO, CO₂, H₂, H₂O E CH₄ QUANTO AO POTENCIAL DE CARBURAÇÃO E DE REDUÇÃO DE FERRO

As linhas do diagrama ternário C-O-H2 dividem as áreas de predominância onde há a condição termodinâmica para existência das seguintes fases sólidas: Fe, FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃ e C.

Logo, para isso é necessário calcular a atividade de cada uma dessas fases em equilíbrio com a fase gasosa composta um ou mais dos seguintes gases: CO, CO₂, H₂, H₂O e CH₄. As linhas do diagrama representam o conjunto dos pontos onde a atividade dessas fases é unitária.

As reações consideradas são as mostradas abaixo:

$$CO(g) + H_2(g) = H_2O(g) + C(s)$$
 (A1)

$$2CO(g) = CO_2(g) + C(s) \tag{A2}$$

$$CH_4(g) = 2H_2(g) + C(s)$$
 (A3)

$$3 \operatorname{Fe_2O_3(s)} + \operatorname{CO}(g) = 2 \operatorname{Fe_3O_4(s)} + \operatorname{CO_2(g)}$$
 (A4)

$$3 \operatorname{Fe_2O_3(s)} + H_2(g) = 2 \operatorname{Fe_3O_4(s)} + H_2O(g)$$
 (A5)

$$Fe_3O_4(s) + CO(g) = 3 FeO(s) + CO_2(g)$$
 (A6)

$$Fe_3O_4(s) + H_2(g) = 3 FeO(s) + H_2O(g)$$
 (A7)

$$FeO(s) + CO(g) = Fe(s) + CO_2(g)$$
(A8)

$$FeO(s) + H_2(g) = Fe(s) + H_2O(g)$$
 (A9)

As equações das constantes de equilíbrio das reações de carburação A1, A2 e A3 estão mostradas nas equações A10, A11 e A12 respectivamente. A atividade de carbono, na forma de grafite, foi considerada como unitária ($a_c = 1$).

$$K_1 = \frac{p_{H_2O}}{p_{CO} \cdot p_{H_2}}$$
(A10)

$$K_2 = \frac{p_{CO_2}}{(p_{CO})^2}$$
(A11)

$$K_3 = \frac{(p_{H_2})^2}{p_{CH_4}}$$
(A12)

Onde K₁, K₂ e K₃ são as constantes de equilíbrio das reações, A1, A2 e A3 respectivamente. Os valores dessas constantes foram obtidos no software FactSage 6.4 utilizando a base de dados FactPS.

A pressão total (ptotal) do sistema será a soma das pressões parciais dos diferentes constituintes gasosos, conforme equação A13:

$$p_{CO} + p_{CO_2} + p_{CH_4} + p_{H_2} + p_{H_2O} = p_{total}$$
(A13)

Uma vez que existem quatro equações (A10 a A13) e cinco incógnitas que são as pressões parciais dos gases, o sistema é subdeterminado. Logo, diferentes composições de gás poderão estar em equilíbrio com carbono sólido em uma determinada temperatura e pressão total do sistema.

Para encontrar esse conjunto de composições, as equações A10, A11 e A12 foram substituídas na equação A13, resultando na equação A14.

$$p_{CO} + p_{CO}^{2}K_{2} + \frac{p_{H_{2}}^{2}}{K_{3}} + p_{H_{2}} + p_{H_{2}}p_{CO}K_{1} = p_{total}$$
(A14)

Uma equação de segundo grau em termos de p_{H_2} . (equação A15) é obtida pelo rearranjo da equação A14, com o coeficiente quadrático sendo γ_1 , o coeficiente linear γ_2 e o termo independente γ_3 .

$$\frac{1}{K_3/a_c} p_{H_2}{}^2 + \left(1 + p_{co}\frac{K_1}{a_c}\right) p_{H_2} + \left(p_{co} + p_{co}{}^2\frac{K_2}{a_c} - p_{total}\right) = 0$$
(A15)
$$\gamma_1 = \frac{1}{K_3/a_c}; \ \gamma_2 = \left(1 + p_{co}\frac{K_1}{a_c}\right); \ \gamma_3 = \left(p_{co} + p_{co}{}^2\frac{K_2}{a_c} - p_{total}\right)$$

Para que a equação A15 possua raízes reais é necessário que o discriminante seja positivo ($\Delta_{eq. A15}$ > 0), como mostrado na equação A16. A partir dessa condição, dois limites são obtidos para os valores de pco. A equação A17 mostra os limites para os casos onde γ_4 > 0. Quando γ_4 < 0, os valores obtidos para pco não são números reais.

$$\begin{split} \Delta_{eq.\ A2} &> 0 \to \gamma_2{}^2 - 4 \cdot \gamma_1 \cdot \gamma_3 > 0 \\ &\to \left(-4\frac{K_2}{a_C} + \frac{K_3}{a_C} \left(\frac{K_1}{a_C}\right)^2 \right) p_{CO}{}^2 + \left(2\frac{K_1}{a_C}\frac{K_3}{a_C} - 4 \right) p_{CO} + \left(\frac{K_3}{a_C} + 4p_{total}\right) \\ &> 0 \end{split}$$

$$\gamma_4 = \left(-4\frac{K_2}{a_c} + \frac{K_3}{a_c} \left(\frac{K_1}{a_c}\right)^2\right); \ \gamma_5 = \left(2\frac{K_1}{a_c}\frac{K_3}{a_c} - 4\right); \ \gamma_6 = \left(\frac{K_3}{a_c} + 4p_{total}\right)$$
(A16)

$$\frac{-\gamma_{5} - \sqrt{\gamma_{5}^{2} - 4\gamma_{4}\gamma_{6}}}{2\gamma_{4}} < p_{CO} < \frac{-\gamma_{5} + \sqrt{\gamma_{5}^{2} - 4\gamma_{4}\gamma_{6}}}{2\gamma_{4}}$$
(A17)

A solução para a equação A15 é mostrada na equação A18.

$$p_{H_2} = \frac{-\gamma_2 \pm \sqrt{\gamma_2^2 - 4\gamma_1 \gamma_3}}{2\gamma_1}$$
(A18)

Uma vez que $\gamma_1 > 0$ e $\gamma_2 > 0$, somente uma solução é positiva e está mostrada na equação A19. Adicionalmente, a condição mostrada na equção A20 deve ser obedecida para que a solução apresentada na equação A19 seja positiva. Essa condição resulta em mais dois limites para os valores de pCO, conforme mostrado na equação A21.

Aplicando os valores de K₁, K₂ e K₃ em temperaturas entre 600 °C e 1200 °C, somente a condição mostrada na equação A22 serviu como limite para os valores de p_{co}. Essa condição é o limite superior da equação A21. Os demais limites desenvolvidos no equacionamento foram obedecidos numericamente, mas resultavam em valores sem uso

para representação de condições reais (p.ex. o limite superior da equação A17 normalmente resultou em valores de $p_{CO} > p_{total}$)

$$p_{H_2} = \frac{-\gamma_2 + \sqrt{\gamma_2^2 - 4\gamma_1\gamma_3}}{2\gamma_1}$$
(A19)

$$-\gamma_2 + \sqrt{\gamma_2^2 - 4\gamma_1\gamma_3} > 0 \tag{A20}$$

$$\frac{-2\frac{K_{1}}{a_{c}} + \gamma_{5} - \sqrt{4\left(\frac{K_{1}}{a_{c}}\right)^{2} \cdot \gamma_{6} - 4\frac{K_{1}}{a_{c}}\gamma_{5} - 4\gamma_{4}\gamma_{6} + 4\gamma_{4} + \gamma_{5}^{2}}{2\left(\left(\frac{K_{1}}{a_{c}}\right)^{2} - \gamma_{4}\right)} < p_{CO}
$$< \frac{-2\frac{K_{1}}{a_{c}} + \gamma_{5} + \sqrt{4\left(\frac{K_{1}}{a_{c}}\right)^{2} \cdot \gamma_{6} - 4K_{1}\gamma_{5} - 4\gamma_{4}\gamma_{6} + 4\gamma_{4} + \gamma_{5}^{2}}}{2\left(\left(\frac{K_{1}}{a_{c}}\right)^{2} - \gamma_{4}\right)}$$
(A21)$$

$$p_{CO_{max}} = \frac{-2\frac{K_1}{a_C} + \gamma_5 + \sqrt{4\left(\frac{K_1}{a_C}\right)^2 \cdot \gamma_6 - 4\frac{K_1}{a_C}\gamma_5 - 4\gamma_4\gamma_6 + 4\gamma_4 + \gamma_5^2}}{2\left(\left(\frac{K_1}{a_C}\right)^2 - \gamma_4\right)}$$
(A22)

Por fim, o procedimento detalhado a seguir foi utilizado para calcular o conjunto de pontos que compõe as linhas pretas do diagrama ternário apresentado na Figura 17. Essas linhas limitam a área de predominância onde a deposição de carbono é esperada.

- Temperatura e pressão total (p_{total}) do sistema foram definidas e as constantes de equilíbrio calculadas (K₁, K₂ e K₃).
- pco_{max} é calculado a partir da equação A22.
- p_{H2} é calculado usando a equação A19 para diferentes composições gasosas, variando o teor de p_{C0} de zero até p_{C0max}.
- pco₂, pcH₄, and pH₂O são calculados utilizando as equações A10, A11 e A12.

 Os valores de C, O e H2 são obtidos conforme as equações 27 a 29 mostradas no corpo do texto.

No diagrama ternário da Figura 17 também estão mostradas as linhas que separam as áreas de predominância dos óxidos de ferro e o ferro metálico. Para obtenção das composições gasosas que fazem parte dessas linhas, utilizou-se o equilíbrio termodinâmico das reações A4 a A9, considerando as atividades dos reagentes e produtos sólidos como sendo unitárias.

A solução dos sistemas de equações para as reações com a hematita, magnetita e wüstita são análogas e somente a dedução da última será mostrada.

A constante de equilíbrio das reações A8 e A9 estão detalhadas abaixo:

$$K_8 = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$$
(A23)

$$K_9 = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$$
(A24)

Além dessas equações, há também a soma das pressões dos constituintes gasosos das reações de redução (pR), conforme equação A25.

$$p_{H_2} + p_{H_20} + p_{C0} + p_{C0_2} = p_R \tag{A25}$$

A pressão parcial de metano não está considerada, pois o mesmo não tem influência significativa nas reações de redução. Dessa forma a pressão total do sistema (ptotal), será a soma da pressão p_R e da pressão parcial de metano.

Logo, existem 4 incógnitas que são as pressões dos gases (CO, CO₂, H₂ e H₂O) e três equações (A23 a A25).

Substituindo as equações A23 e A24 na equação A25, obtêm-se:

$$p_{H_2} + K_9 p_{H_2} + p_{CO} + K_8 p_{CO} = p_R \tag{A25}$$

Rearranjando a equação A25 chega-se à seguinte expressão

$$p_{H_2} = \frac{p_R - p_{CO}(1 + K_8)}{1 + K_9} \tag{A25}$$

Para que p_{H_2} seja um número maior ou igual a zero, então:

$$p_R - p_{CO}(1 + K_8) \ge 0 \rightarrow p_{CO_{max}} = \frac{p_R}{1 + K_8}$$
 (A26)

Para cálculo das linhas que separam a área de predominância de Fe/FeO, o seguinte procedimento foi adotado.

- Temperatura e p_R foram definidas e as constantes de equilíbrio calculadas (K₈ e K₉).
- p_{CO_{max} é calculado a partir da equação A26.}
- p_{H2} é calculado usando a equação A25 para diferentes composições gasosas, variando o teor de pco de zero até pco_{max}.
- p_{CO2} e p_{H2O} são calculados utilizando as equações A23 e A24.
- Os valores de C, O e H2 são obtidos conforme as equações 27 a 29 mostradas no corpo do texto.

Os valores das pressões parciais dos gases são influenciados pelo valor de p_R, mas a fração molar desses gases não é, uma vez que o equilíbrio das reações de redução não sofre alteração com mudanças na pressão do sistema. Portanto, as linhas do diagrama se mantêm nas mesmas posições, independentemente do valor de p_R.

O mesmo procedimento de cálculo é utilizado para as áreas de predominância de hematita e magnetita, utilizando o equilíbrio das reações A4 a A7.

APÊNDICE B – CALCULO DA CONVERSÃO DE METANO A PARTIR DAS ANÁLISES DE CO E CO₂ NO GÁS DE SAÍDA.

O balanço de massa e realizado com a consideração de que não há deposição significativa de carbono no reator ou no DRI, de forma que a seguinte equação é válida:

$$F_{CH_{4_0}} = F_{C0} + F_{C0_2} + F_{CH_4} \tag{AB-1}$$

Onde,

FCH40 é a vazão de entrada de metano em mol/s

Fco é a vazão de saída de CO em mol/s

Fco2 é a vazão de saída de CO2 em mol/s

FCH4 é a vazão de saída de metano em mol/s

A conversão de metano (X) é calculada com base na equação AB-2.

$$X = \frac{F_{CH_{4_0}} - F_{CH_4}}{F_{CH_{4_0}}}$$
(AB-2)

O sistema experimental consistia na determinação dos teores em % em volume de CO e CO₂ no gás de saída após resfriamento e retenção de vapor de água em leito de sílica gel. Dessa forma, os teores eram medidos no gás seco.

Combinando as equações AB1 e AB2, e aplicando os teores de CO e CO2 medidos no gás seco obtém-se a equação AB-3.

$$F_{CH_{4_0}}X = (y_{CO} + y_{CO_2})_{seco}F_{T_{seco}}$$
(AB-2)

Onde,

 $F_{T_{seco}}$ é a vazão do gás de saída após remoção do vapor de água em mol/s y_i é a fração volumétrica do gás i A vazão de saída (F_{H_2O}) de vapor de água pode ser obtida através da seguinte equação:

$$F_{H_2O} = F_{CH_{40}} (\theta_{H_2O} - X) - F_{CO_2}$$
(AB-3)

Onde,

$$\theta_{H_2O} = \frac{F_{H_2O_0}}{F_{CH_{4_0}}}$$

 $F_{H_2O_0}$ é a vazão de entrada de vapor de água

Combinando a equação AB-3 e AB-2, obtém-se:

$$F_{H_2O} = F_{CH_{4_0}} (\theta_{H_2O} - X) - (y_{CO_2})_{seco} \frac{F_{CH_{4_0}} X}{(y_{CO} + y_{CO_2})_{seco}}$$
(AB-4)

A vazão total de gás de saída (F_T), incluindo o vapor de água é:

$$F_T = F_{T_0}(1 + \varepsilon X) = \frac{F_{CH_{4_0}}}{y_{CH_{4_0}}}(1 + \varepsilon X)$$
(AB-5)

Onde,

 F_{T_0} é a vazão total de entrada em mol/s

 $\varepsilon = (+2) \cdot y_{CH_{4_0}}$ é o módulo de variação de volume devido a variação de mols de produtos e reagentes ($\Delta n = +2$).

Fazendo $F_{T_{seco}} = F_T - F_{H_2O}$ e combinando com a equação AB-2, resulta na equação para cálculo da conversão de metano:

$$X = \frac{(y_{CO} + y_{CO_2})_{seco} \left[\frac{1}{y_{CH_{4_0}}} - \theta_{H_2O} \right]}{1 - (y_{CO} + y_{CO_2})_{seco} \left[(+2) + 1 + \left(\frac{y_{CO_2}}{y_{CO} + y_{CO_2}} \right)_{seco} \right]}$$
(AB-6)

APÊNDICE C – MEDIDA DA ATIVIDADE CATALÍTICA DO REATOR METÁLICO SEM A PRESENÇA DE DRI

Para os ensaios em vazio, as três composições utilizadas no trabalho foram injetadas no reator metálico sem a presença de DRI.

Numa primeira abordagem, o sistema foi aquecido a uma taxa de 10 °C/min com injeção dos gases a serem reformados, e os teores de CO e CO₂ foram medidos nos gases de saída do reator.

A Figura A2-1 mostra os resultados de conversão de metano para o teste com injeção do gás de entrada com composição 1. Os valores de temperatura se referem à medida feita com o termopar inserido dentro do reator metálico.

Figura A2-1. Conversão do metano com injeção da composição 1 em duas vazões distintas durante o aquecimento do sistema a 10 °C/min com o reator vazio.



Fonte: o autor.

Abaixo de 950 °C, os valores de conversão de metano são de 3,7%. Esse valor é resultado da calibração do equipamento de medida dos teores de CO e CO₂. A calibração

resultou em valores ligeiramente negativos (-0,3 %) quando o gás analisado possuía teores desprezíveis de CO e CO₂, p.ex. na análise de argônio ultra-puro (99,999 % Ar). Para dar conta dessa pequena diferença, os valores medidos com o analisador eram corrigidos a partir da equação de uma reta obtida pela passagem de argônio ultra-puro como zero do sistema e a mistura de calibração para o ponto com 20 % CO e 20 % CO₂. O sistema de aquisição de dados registrava valores menores que zero como se fossem nulos. Dessa forma, quando os teores esperados de CO ou CO₂ eram inferiores a 0,3 %, isto é, para valores da conversão de metano menores que 3,7%, o sistema de medida não era capaz determinar o valor exato. Isso ocorria, pois, o analisador de CO e CO₂ informava valores menores que zero, e o sistema de aquisição de dados registrava como valores nulos.

Esse problema não foi encontrado nos experimentos de reforma, pois os valores de conversão de metano medidos excederam 10 %, conforme mostrado na Figura 27.

A Figura A2-1 mostra que a conversão de metano é maior que 3,7% a partir de 960 °C para vazão de entrada de 2,5 L/min e a partir de 1015 °C para 5,0 L/min. Logo, é possível que haja alguma influência das paredes do reator na conversão do metano nos ensaios e maiores temperaturas (1000 °C e 1050 °C).

A Figura A2-2 mostra um resultado similar para a composição 2. Somente o ensaio com vazão de entrada de 2,5 L/min foi realizado, uma vez que o tempo de residência do gás no reator é maior e, portanto, espera-se uma conversão de metano maior. Nesse caso a conversão de metano foi maior que 4 % a partir de 950 °C.

Experimentos com temperatura constante de 1050 °C foram realizados para medir as conversões de metano com o sistema em vazio nas faixas de vazões mostradas na Tabela 4. As Figuras A2-3, A2-4 e A2-5 mostram os resultados obtidos para os ensaios com as composições de entrada 1, 2 e 3, respectivamente. Os teores de CO e CO₂ analisados e mostrados pelo analisador com números inferiores a zero foram registrados manualmente. Isso foi feito para que fosse possível determinar valores de conversão de metano inferiores a 4 %. Para a composição 1 e 2 foram realizadas repetições dos ensaios que são mostradas como linhas pontilhadas, e a média dos resultados formou a linha contínua.



Figura A2-2. Conversão do metano com injeção da composição 2 durante o aquecimento do sistema a 10 °C/min com o reator vazio.

Fonte: o autor.

Figura A2-3. Conversão do metano com injeção da composição 1 em diferentes vazões a 1050 °C com o reator vazio.







Fonte: o autor.

Figura A2-5. Conversão do metano com injeção da composição 1 em diferentes vazões a 1050 °C com o reator vazio.



Fonte: o autor.

As conversões médias com a composição 1 (Figura A2-3) são inferiores a 8 %, e com a composição 2 são iguais ou menores que 10 %. Esses valores máximos são obtidos com as vazões de 2,5 L/min. A composição 3 resultou em deposição de carbono

significativa, de forma que a alteração nas vazões de entrada teve pouca influência nas conversões de metano observadas.

O objetivo inicial ao medir a atividade catalítica das paredes do reator era subtrair os valores de conversão de metano em vazio daqueles a serem medidos com o uso de DRI. A Figura A2-6 mostra os resultados dos ensaios com composição 1 e 2 a 1050 °C com o uso de DRI. São mostrados os dados originais e os dados subtraídos dos valores de conversão medidos em vazio. Para fazer essa subtração, as conversões das Figuras A2-3 e A2-4 foram subtraídas dos valores medidos com as mesmas vazões. Uma interpolação quadrática nos pontos das Figuras A2-3 e A2-4 foi realizada para dar conta de toda a faixa de valores de vazão utilizada.





Fonte: o autor.

Na Figura A2-6-a os dados obtidos com 25 g (pontos fechados) e 50 g (pontos abertos) de DRI resultaram em curvas semelhantes e as conversões obtidas com valores de W/F_{CH40} similares foram próximas, conforme indicado pelas flechas azul, vermelha e verde. Na Figura A2-6-b os valores com 25 g indicaram uma tendência de conversões

menores que as obtidas com 50 g para os mesmos valores de W/F_{CH40}. Ou seja, a subtração dos valores de conversão atribuídos às paredes do reator fez com que os resultados experimentais se distanciassem. Isso ocorre, pois, nos ensaios com 25 de DRI é usada a metade da vazão necessária para 50g a fim de se obter o mesmo valor de W/F_{CH40}. Dessa forma, os valores a serem subtraídos das conversões com 25 g pela atividade catalítica das paredes do reator é maior que dos ensaios com 50 g.

Outro ponto de atenção foram os dois resultados obtidos com a composição 2 para $W/F_{CH_{4_0}}$ entre 40 e 60 g.h/mol. Nos dados originais os dois pontos possuem valores muito próximos, isto é, 0,829 e 0,831 de conversão de metano. Sendo que o de maior valor é o medido com 50 g de DRI e 2,5 L/min de vazão de entrada, resultando em $W/F_{CH_{4_0}} = 58,7$ g.h/mol. Após a subtração da conversão atribuída ao reator vazio, esse ponto passa a ter uma conversão menor que a do ponto imediatamente anterior, isto é, como se a reação estivesse regredindo.

Tanto os distanciamentos dos resultados com 25 g e 50 g de DRI quanto a eventual regressão da reação são ocorrências que reduzem a qualidade dos dados experimentais. E foram causadas pela subtração dos valores de conversão de metano do reator em vazio.

É possível que o mecanismo que tenha levado a ocorrência da reação de reforma com o reator em vazio, passasse a atuar de maneira menos intensa na presença dos DRIs.

A primeira hipótese para atuação do reator, é de que as paredes do mesmo estivessem atuando como catalisadores. A área de parede metálica conforme Figura 20 é de 0,218 m². Já a área de superfície interna dos DRIs é de 3,156 m²/g, conforme caracterização por intrusão de mercúrio mostrada no Anexo A, amostra Red 5. Com 25 g de DRI a área total é de 78,9 m², que é significativamente maior que os 0,218 m² do reator metálico.

A segunda hipótese é que a reação estivesse ocorrendo de maneira não catalítica, uma vez que as temperaturas são relativamente altas, acima de 1000 °C.

De qualquer forma, na presença do DRI esses mecanismos passam a ser concorrentes, e a reação catalítica deve possuir a maior taxa de consumo dos reagentes.

Logo, a concentração de metano e vapor de água será reduzida mais rapidamente, o que diminui a intensidade de ocorrência de interação com as paredes e a ocorrência de eventual reação não catalítica.

Como resultado, optou-se por não subtrair os valores medidos com o reator em vazio, mas manter os dados originais dos ensaios de reação catalítica com DRI.

Por último, foi avaliada a eventual deposição de carbono nas paredes do reator. Durante os ensaios com o reator vazio com injeção das composições 1 e 2, a massa medida do sistema como um todo não se alterou significativamente (± 0,15 g). Após um dos ensaios em vazio com injeção por 1 hora da composição 1 em temperaturas medidas no termopar interno variando de 680 °C a 1230 °C, o sistema foi resfriado a 1100 °C e passou-se a injetar 5 L/min de CO₂, a fim de medir a formação de CO pela eventual reação com carbono depositado. Os teores de CO medidos durante a injeção de CO₂ estão mostrados na Figura A2-7.

Figura A2-7. Teor de CO medido no gás de saída de ensaio a 1100 °C com reator vazio após testes e injeção de 5 L/min de CO₂.



Fonte: o autor.

A quantidade de carbono eventualmente removido na forma de CO equivale a 0,29 % em massa do carbono injetado na forma de CH₄. Dessa forma, conclui-se que a deposição de carbono é desprezível.

APÊNDICE D – RESULTADOS EXPERIMENTAIS DE REFORMA DE METANO E CÁLCULO DAS DIFUSIVIDADES DE METANO E DO MÓDULO DE THIELE

A literatura apresenta diferentes modelos para cálculo de difusividades em misturas gasosas binárias. Para os pares de gases apolares (CH₄/H₂, Ar/H₂ e CH₄/Ar) foi utilizado o modelo de Fuller, Schetter e Giddings apresentado no livro texto de Cremasco(40) e mostrado nas equações AD-1 e AD-2.

$$D_{AB} = 1.0 \times 10^{-3} \frac{T^{1.75}}{P d_{AB}^{2}} \left[\frac{1}{M_{A}} + \frac{1}{M_{B}} \right]^{1/2}$$
(AD-1)

Onde,

$$d_{AB} = (\Sigma v)_A^{1/3} + (\Sigma v)_B^{1/3}$$
(AD-2)

 $(\Sigma v)_A$ e $(\Sigma v)_B$ são os volumes associados à difusão das moléculas dos gases A e B, respectivamente. Os valores dessas grandezas para os gases de interesse estão mostrados na Tabela AD-1.

T é a temperatura em Kelvin

P é a pressão total em atmosferas

Mi é a massa molar do gás i.

Para os demais pares nos quais pelo menos um dos componentes é polar, o modelo de Chapman-Ensok com a correção de Brokaw foi utilizado, também apresentados em Cremasco(40) e mostrado nas equações de AD-3 a AD-12.

$$D_{AB} = 1,858 \times 10^{-3} \frac{T^{1,5}}{P \sigma_{AB}{}^2 \Omega_D} \left[\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right]^{1/2}$$
(AD-3)

Onde,

$$\sigma_{AB} = \sqrt{\sigma_A \sigma_B} \tag{AD-4}$$

$$\sigma_i = \left[\frac{1,585V_{b_i}}{1+1,3\delta_i^2}\right]^{1/3}$$
(AD-5)

$$\Omega_D = \Omega_D^* + 0.196 \frac{\delta_{AB}^2}{T^*}$$
(AD-6)

$$\Omega_{D}^{*} = \frac{1,06036}{T^{*0,15610}} + \frac{0,1930}{exp(0,47635T^{*})} + \frac{1,03587}{exp(1,52996T^{*})} + \frac{1,76474}{exp(3,89411T^{*})}$$
(AD-7)

$$T^* = \frac{kT}{\varepsilon_{AB}}$$
(AD-8)

$$\frac{\varepsilon_{AB}}{k} = \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_A}{k}\right)\left(\frac{\varepsilon_B}{k}\right)}$$
(AD-9)

$$\frac{\varepsilon_i}{k} = 1,18(1+1,3\delta_i^2)T_{b_i}$$
(AD-10)

$$\delta_{AB} = \sqrt{\delta_A \delta_B} \tag{AD-11}$$

$$\delta_i = \frac{1.94 \times 10^3 \mu_{P_i}^2}{V_{b_i} T_{b_i}}$$
(AD-12)

 σ_{AB} é o diâmetro de colisão entre as moléculas A e B. σ_i é o diâmetro de colisão da molécula i.

 V_{b_i} é o volume molar da molécula i à temperatura de ebulição. T_{b_i} é a temperatura normal de ebulição do gás i.

 ϵ_{AB} é a energia máxima de atração entre duas moléculas A e B.

 μ_{P_i} é o momento dipolar da molécula i.

Os valores de μ_{P_i} , V_{b_i} , T_{b_i} , $\sigma_i \in \epsilon_i/k$ podem ser encontrados na Tabela AD-1.

	(Σ <i>V</i>)i*	μ _{pi}	V _{bi}	T _{bi}	σι	εi/k**
	(cm³/mol)	(debyes)	(cm³/mol)	(K)	(Å)	(K)
CH ₄	24,4	0,0	37,7	111,7	3,78	154
H ₂	7,07	0,0	14,3	20,4	2,915	38
Ar	16,1	0,0		87,3	3,342	122,4
СО		0,1	30,7	81,7		
H ₂ O		1,8	18,7	373,2		

Tabela AD-1. Valores de grandezas utilizadas no cálculo de difusividades de pares gasosos.

* Os valores de ($\Sigma \nu$) não são necessários para CO e H₂O que são gases polares.

** Para CO e H₂O, σ e ϵ/k foram calculados com as equações AD-5 e AD-10.

Fonte: Σv , μ_p , V_b e T_b obtidos de Cremasco(40) e σ e ϵ/k de Bird, Stewart e Lightfoot(39).

A Tabela AD-2 mostra valores calculados pelos modelos escolhidos e obtidos na literatura de difusividade dos pares de gases de interesse em diferentes temperaturas. Todos os valores calculados estão com desvios máximos de 14,5% em relação aos valores reportados na literatura(40,47).

A	В	Т (К)	D _{AB-L} (cm²/s) Literatura	D _{AB-C} (cm²/s) Calculado	Desvio $\left[1 - \frac{D_{AB-C}}{D_{AB-L}}\right]$	Fonte bibliográfica do valor de DAB
H ₂	H ₂ O	293	0,850	0,831	2,29%	(40)
H ₂	H ₂ O	307	0,927	0,907	2,13%	(47)
CH ₄	H ₂	273	0,625	0,590	5,66%	(40)
H ₂	Ar	295	0,840	0,767	8,64%	(47)
H ₂	Ar	628	3,250	2,879	11,41%	(47)
H ₂	Ar	1068	8,210	7,292	11,19%	(47)
H ₂	CO	273	0,651	0,666	-2,37%	(40)
CH ₄	Ar	298	0,205	0,215	-4,66%	(40)
CH ₄	H ₂ O	352	0,361	0,309	14,49%	(47)

Tabela AD-2. Comparação dos valores de difusividade binária de pares de gases obtidos na literatura e calculados no presente trabalho.

Fonte: Dados obtidos de Cremasco(40), Reid, Prausnitz e Poling(47) e calculados no presente trabalho.

A Tabela AD-3 mostra os valores de difusividade de pares gasosos calculados nas temperaturas de interesse. O par Ar/CO não foi calculado pois a equação da taxa de reação química (equação 25) não contempla as pressões parciais desses gases.

Dab -	cm²/s			T (°C)		
Α	В	875	900	950	1000	1050
CH ₄	H ₂	7,28	7,56	8,13	8,72	9,33
CH ₄	H ₂ O	2,86	2,97	3,19	3,42	3,66
CH ₄	Ar	2,27	2,36	2,54	2,72	2,91
CH ₄	CO	2,19	2,27	2,43	2,60	2,77
H ₂	H ₂ O	9,36	9,71	10,42	11,15	11,89
H ₂	Ar	8,27	8,59	9,24	9,91	10,61
H ₂	CO	7,39	7,66	8,21	8,77	9,35
H ₂ O	Ar	2,68	2,78	2,99	3,21	3,43
H ₂ O	CO	2,76	2,86	3,07	3,29	3,52

Tabela AD-3. Valores de difusividade binária de pares de gases calculados nas temperaturas de interesse do presente trabalho.

Fonte: o autor.

Para o cálculo da difusividade de metano, hidrogênio e vapor de água através de uma mistura gasosa multicomponente (CO, Ar, CH₄, H₂ e H₂O), utilizou-se a relação proposta por Wilke apresentada por Cremasco(40):

$$D_{1} = \frac{1 - y_{1}}{\sum_{i=2}^{n} \frac{y_{i}}{D_{1,i}}}$$
(AD-13)

Onde,

D1 é a difusividade do componente 1 na mistura gasosa

D_{1,i} é a difusividade do par gasoso 1 e i.

yi é a fração molar do componente i.

Além da consideração da influência dos componentes gasosos nas difusividades disso, há outro mecanismo que atua em sólidos porosos. No caso de poros estreitos, isto é, da ordem do caminho livre médio do gás difundindo, haverá maior probabilidade de a molécula colidir com as paredes dos poros do que com outra molécula. Nesse caso, o

mecanismo é denominado difusão de Knudsen e a difusividade é calculada conforme a equação AD-14.

$$D_{k-i} = 9.7 \times 10^3 r_P \left(\frac{T}{M_i}\right)^{1/2}$$
(AD-14)

Onde,

r_p é o raio médio dos poros em cm M_i a massa molecular do gás

Por fim, é necessário calcular a difusividade efetiva (D_{ef-i}) do gás através dos poros. Nesse caso, a porosidade do material e as características desses poros são necessárias. O resultado da análise de porosidade por intrusão de mercúrio está mostrado no Anexo A. O diâmetro médio dos poros (d_p) foi determinando como sendo 10,59.10⁻⁴ cm e o fator de tortuosidade (τ) de 2,02. A porosidade (ϵ_P) utilizada será de 0,58, conforme resultados mostrados na Tabela 8 para a amostra Red 5. A equação AD-15 mostra a relação para cálculo da difusividade efetiva.

$$D_{ef-i} = D_i \frac{\varepsilon_P}{\tau} \text{ ou } D_{kef-i} = D_{k-i} \frac{\varepsilon_P}{\tau}$$
(AD-15)

Onde,

Di é a difusividade do componente i na mistura gasosa

A equação AD-16 mostra a relação para compor a difusividade global, que contemple tanto a influência dos gases da mistura quanto da parede dos poros.

$$\frac{1}{D_{g-i}} = \frac{1}{D_{ef-i}} + \frac{1}{D_{kef-i}}$$
(AD-16)

As difusividades globais de metano (D_g-CH₄) foram calculadas para cada um dos pontos experimentais mostrados na Figura 27, tanto para composição 1 quanto para composição 2. Esses resultados estão mostrados na Tabelas AD-4 a AD-11. Nessas

tabelas também estão contidos os valores calculados do fator de Weisz-Prater e do módulo de Thiele.

FT são os valores de W/F_{CH₄₀} em g DRI. h/mol e g DRI. s/mol. yCO e yCO₂ são os valores medidos para teores em % em volume de CO e CO₂ nos gases de saída dos experimentos realizados. X é a conversão de metano calculada. Ci é a concentração (mol/cm³) dos gases indicados no gás de saída.

dX/dFT é a derivada das curvas polinomiais mostradas na Figura 27. Os índices dos polinômios para todas as curvas estão mostrados na Tabela AD-12.

Tabela AD-4 – Resultados de cálculos de difusividade global de metano, fator de Weisz-Prater e módulo de Thiele para pontos experimentais obtidos com a composição 1 a 875 °C.

875	oC		%vol	%vol					C	i - mol/cm	າ3			ri - obs - mol/s.g-cat	Dg-i - cm2/s	Weisz-Prater	Thiele
L/min	FT (h)	FT (s)	yCO - dry	yCO ₂ - dry	x	pH2	pH2O/pH2	O(ads)	CH ₄	H ₂	H ₂ O	dX/dFT (h ⁻¹)	dX/dFT (s⁻¹)	CH4	CH₄	CH₄	CH₄
1	0	0			0,00	0,52	0,50	2,02E-03	1,36E-06	5,48E-06	2,72E-06	6,14E-03	1,71E-06	1,71E-06	1,11	1,33	1,21
8,0	39	141610	2,62	0,69	0,22	0,57	0,37	2,72E-03	1,01E-06	6,09E-06	2,24E-06	4,79E-03	1,33E-06	1,33E-06	1,14	1,36	1,20
5,0	63	226326	3,76	0,86	0,32	0,59	0,33	3,07E-03	8,68E-07	6,31E-06	2,06E-06	3,98E-03	1,10E-06	1,10E-06	1,15	1,31	1,19
3,9	81	290050	4,50	0,93	0,38	0,61	0,30	3,34E-03	7,72E-07	6,46E-06	1,94E-06	3,37E-03	9,36E-07	9,36E-07	1,15	1,24	1,19
3,1	101	362044	5,25	0,97	0,45	0,62	0,27	3,64E-03	6,76E-07	6,61E-06	1,82E-06	2,68E-03	7,45E-07	7,45E-07	1,16	1,12	1,18
2,5	126	453775	5,77	0,98	0,50	0,63	0,26	3,87E-03	6,10E-07	6,72E-06	1,74E-06	1,80E-03	5,01E-07	5,01E-07	1,17	0,83	1,18
					Média (X < 0,5)	0,591	-	3,11E-03									

Fonte: o autor.

Tabela AD-5 – Resultados de cálculos de difusividade global de metano, fator de Weisz-Prater e módulo de Thiele para pontos experimentais obtidos com a composição 1 a 900 °C.

900	oC		%vol	%vol					C	i - mol/cm	13			ri - obs - mol/s.g-cat	Dg-i - cm2/s	Weisz-Prater	Thiele
L/min	FT (h)	FT (s)	yCO - dry	yCO ₂ - dry	х	pH2	pH2O/pH2	O(ads)	CH₄	H ₂	H₂O	dX/dFT (h ⁻¹)	dX/dFT (s⁻¹)	CH ₄	CH ₄	CH₄	CH₄
1	0	0			0	0,52	0,50	1,53E-03	1,33E-06	5,36E-06	2,66E-06	8,70E-03	2,42E-06	2,42E-06	1,16	1,85	1,50
8,0	20	71425	2,00	0,51	0,16	0,56	0,40	1,90E-03	1,08E-06	5,80E-06	2,31E-06	7,68E-03	2,13E-06	2,13E-06	1,17	1,99	1,49
8,0	34	122153	3,54	0,80	0,29	0,59	0,33	2,27E-03	8,76E-07	6,14E-06	2,05E-06	6,95E-03	1,93E-06	1,93E-06	1,19	2,19	1,48
3,1	51	182248	4,24	0,81	0,35	0,60	0,31	2,44E-03	7,95E-07	6,27E-06	1,95E-06	6,09E-03	1,69E-06	1,69E-06	1,19	2,10	1,47
4,6	59	211305	5,25	0,95	0,45	0,63	0,27	2,78E-03	6,59E-07	6,50E-06	1,77E-06	5,67E-03	1,58E-06	1,58E-06	1,20	2,34	1,47
2,5	63	228110	5,04	0,82	0,42	0,62	0,29	2,65E-03	7,01E-07	6,42E-06	1,83E-06	5,43E-03	1,51E-06	1,51E-06	1,20	2,12	1,47
3,3	83	297056	6,35	0,97	0,55	0,65	0,24	3,17E-03	5,23E-07	6,72E-06	1,60E-06	4,44E-03	1,23E-06	1,23E-06	1,21	2,30	1,46
2,5	108	390058	7,27	0,92	0,64	0,66	0,21	3,53E-03	4,13E-07	6,88E-06	1,48E-06	3,11E-03	8,64E-07	8,64E-07	1,22	2,02	1,46
					Média (X < 0,5)	0,585	-	2,26E-03									

Fonte: o autor.

Tabela AD-6 – Resultados de cálculos de difusividade global de metano, fator de Weisz-Prater e módulo de Thiele para pontos experimentais obtidos com a composição 1 a 950 °C.

950	oC		%vol	%vol					C	i - mol/cm	13			ri - obs - mol/s.g-cat	Dg-i - cm2/s	Weisz-Prater	Thiele
L/min	FT (h)	FT (s)	yCO - dry	yCO ₂ - dry	х	pH2	pH2O/pH2	O(ads)	CH ₄	H ₂	H ₂ O	dX/dFT (h ⁻¹)	dX/dFT (s ⁻¹)	CH ₄	CH₄	CH₄	CH₄
1,0	0	0			0	0,52	0,50	9,04E-04	1,28E-06	5,15E-06	2,55E-06	1,66E-02	4,61E-06	4,61E-06	1,24	3,44	1,95
8,0	11	38151	2,06	0,43	0,16	0,56	0,40	1,12E-03	1,03E-06	5,56E-06	2,23E-06	1,34E-02	3,71E-06	3,71E-06	1,26	3,37	1,93
4,2	20	72022	3,36	0,61	0,26	0,58	0,35	1,29E-03	8,80E-07	5,82E-06	2,03E-06	1,14E-02	3,16E-06	3,16E-06	1,27	3,34	1,92
8,0	26	92019	4,56	0,53	0,35	0,60	0,31	1,42E-03	7,60E-07	6,00E-06	1,89E-06	1,04E-02	2,89E-06	2,89E-06	1,28	3,51	1,92
2,5	34	121680	4,94	0,69	0,40	0,61	0,29	1,52E-03	6,98E-07	6,11E-06	1,80E-06	8,98E-03	2,49E-06	2,49E-06	1,28	3,29	1,91
4,7	43	156510	6,13	0,63	0,50	0,63	0,26	1,71E-03	5,70E-07	6,30E-06	1,65E-06	7,29E-03	2,02E-06	2,02E-06	1,29	3,24	1,91
3,3	62	223599	7,14	0,64	0,59	0,65	0,23	1,94E-03	4,49E-07	6,50E-06	1,50E-06	4,28E-03	1,19E-06	1,19E-06	1,30	2,40	1,90
2,5	82	293713	7,91	0,57	0,67	0,66	0,21	2,11E-03	3,64E-07	6,62E-06	1,40E-06	4,39E-03	1,22E-06	1,22E-06	1,31	3,03	1,90
					Média (X < 0,5)	0,584	-	1,33E-03									

1000	οС		%vol	%vol					C	i - mol/cm	13			ri - obs - mol/s.g-cat	Dg-i - cm2/s	Weisz-Prater	Thiele
L/min	FT (h)	FT (s)	yCO - dry	yCO ₂ - dry	x	pH2	pH2O/pH2	O(ads)	CH ₄	H ₂	H₂O	dX/dFT (h ⁻¹)	dX/dFT (s⁻¹)	CH4	CH₄	CH4	CH ₄
1	0	0			0	0,52	0,50	5,57E-04	1,23E-06	4,94E-06	2,45E-06	2,30E-02	6,39E-06	6,39E-06	1,32	4,65	2,33
8,0	10	36224	2,95	0,25	0,21	0,57	0,38	7,25E-04	9,24E-07	5,43E-06	2,07E-06	1,81E-02	5,03E-06	5,03E-06	1,35	4,77	2,30
5,3	15	54350	3,81	0,36	0,28	0,58	0,35	7,96E-04	8,26E-07	5,60E-06	1,94E-06	1,59E-02	4,42E-06	4,42E-06	1,35	4,66	2,30
8,0	20	71951	5,08	0,44	0,39	0,61	0,30	9,11E-04	6,85E-07	5,83E-06	1,77E-06	1,39E-02	3,87E-06	3,87E-06	1,37	4,88	2,29
4,0	20	72405	4,63	0,42	0,35	0,60	0,32	8,69E-04	7,34E-07	5,75E-06	1,83E-06	1,39E-02	3,86E-06	3,86E-06	1,36	4,55	2,29
3,2	25	88818	5,47	0,48	0,42	0,62	0,29	9,55E-04	6,39E-07	5,90E-06	1,71E-06	1,22E-02	3,39E-06	3,39E-06	1,37	4,56	2,28
5,7	28	100562	6,01	0,50	0,47	0,63	0,27	1,02E-03	5,77E-07	6,00E-06	1,63E-06	1,11E-02	3,07E-06	3,07E-06	1,37	4,57	2,28
2,5	32	115590	6,50	0,49	0,52	0,64	0,26	1,07E-03	5,23E-07	6,09E-06	1,57E-06	9,71E-03	2,70E-06	2,70E-06	1,38	4,41	2,28
4,2	38	135929	6,86	0,52	0,55	0,64	0,25	1,13E-03	4,79E-07	6,16E-06	1,51E-06	8,06E-03	2,24E-06	2,24E-06	1,38	3,99	2,27
3,5	45	163226	7,42	0,52	0,61	0,65	0,23	1,21E-03	4,14E-07	6,26E-06	1,43E-06	6,17E-03	1,72E-06	1,72E-06	1,39	3,52	2,27
3,0	54	193214	7,79	0,50	0,65	0,66	0,22	1,26E-03	3,72E-07	6,32E-06	1,38E-06	4,53E-03	1,26E-06	1,26E-06	1,39	2,86	2,27
2,5	64	230041	8,29	0,49	0,70	0,67	0,21	1,35E-03	3,15E-07	6,41E-06	1,32E-06	3,13E-03	8,69E-07	8,69E-07	1,40	2,33	2,26
					Média (X < 0,5)	0,588	-	8,33E-04									

Tabela AD-7 – Resultados de cálculos de difusividade global de metano, fator de Weisz-Prater e módulo de Thiele para pontos experimentais obtidos com a composição 1 a 1000 °C.

Tabela AD-8 – Resultados de cálculos de difusividade global de metano, fator de Weisz-Prater e módulo de Thiele para pontos experimentais obtidos com a composição 1 a 1050 °C.

1050	oC		%vol	%vol					C	i - mol/cm	າ3			ri - obs - mol/s.g-cat	Dg-i - cm2/s	Weisz-Prater	Thiele
L/min	FT (h)	FT (s)	yCO - dry	yCO ₂ - dry	х	pH2	pH2O/pH2	O(ads)	CH₄	H ₂	H ₂ O	dX/dFT (h ⁻¹)	dX/dFT (s ⁻¹)	CH ₄	CH₄	CH₄	CH₄
1	0	0			0	0,52	0,50	3,56E-04	1,18E-06	4,76E-06	2,36E-06	4,43E-02	1,23E-05	1,23E-05	1,41	8,75	3,05
8,0	10,2	36839	4,44	0,62	0,35	0,60	0,31	5,63E-04	7,04E-07	5,55E-06	1,74E-06	2,44E-02	6,79E-06	6,79E-06	1,45	7,84	3,00
6,6	12,2	43863	4,74	0,66	0,38	0,61	0,30	5,84E-04	6,70E-07	5,61E-06	1,70E-06	2,18E-02	6,05E-06	6,05E-06	1,45	7,33	3,00
5,6	14,2	51188	5,24	0,69	0,42	0,62	0,29	6,19E-04	6,14E-07	5,70E-06	1,63E-06	i 1,93E-02	5,36E-06	5,36E-06	1,46	7,07	3,00
4,9	16,3	58509	5,73	0,71	0,47	0,63	0,27	6,55E-04	5,60E-07	5,78E-06	1,56E-06	i 1,72E-02	4,77E-06	4,77E-06	1,46	6,86	2,99
4,3	18,6	66991	6,08	0,73	0,50	0,63	0,26	6,84E-04	5,21E-07	5,85E-06	1,51E-06	i 1,50E-02	4,17E-06	4,17E-06	1,47	6,44	2,99
8,0	20,4	73470	6,54	0,71	0,54	0,64	0,25	7,19E-04	4,73E-07	5,92E-06	1,45E-06	1,36E-02	3,78E-06	3,78E-06	1,47	6,41	2,98
3,9	20,7	74434	6,43	0,72	0,53	0,64	0,25	7,10E-04	4,85E-07	5,90E-06	1,47E-06	i 1,34E-02	3,73E-06	3,73E-06	1,47	6,18	2,98
3,1	25,6	92147	6,96	0,74	0,59	0,65	0,23	7,61E-04	4,24E-07	6,00E-06	1,39E-06	1,06E-02	2,94E-06	2,94E-06	1,47	5,55	2,98
2,5	32,7	117747	7,55	0,71	0,64	0,66	0,22	8,19E-04	3,60E-07	6,10E-06	1,32E-06	8,26E-03	2,29E-06	2,29E-06	1,48	5,08	2,97
4,0	40,4	145526	8,26	0,72	0,72	0,68	0,20	9,04E-04	2,78E-07	6,23E-06	1,22E-06	7,11E-03	1,98E-06	1,98E-06	1,49	5,64	2,97
3,2	50,8	182856	8,76	0,70	0,77	0,68	0,18	9,70E-04	2,22E-07	6,31E-06	1,15E-06	5,79E-03	1,61E-06	1,61E-06	1,49	5,72	2,96
2,5	65,2	234629	9,17	0,68	0,82	0,69	0,17	1,03E-03	1,75E-07	6,39E-06	1,10E-06	0	0	0,00E+00	1,50	0,00E+00	2,96
					Média (X < 0,5)	0,594	-	5,56E-04									

875	oC		%vol	%vol					C	i - mol/cm	3			ri - obs - mol/s.g-cat	Dg-i - cm2/s	Weisz-Prater	Thiele
L/min	FT (h)	FT (s)	yCO - dry	yCO ₂ - dry	х	pH2	pH2O/pH2	O(ads)	CH₄	H ₂	H ₂ O	dX/dFT (h ⁻¹)	dX/dFT (s ⁻¹)	CH4	CH4	CH₄	CH₄
1	0	0			0,00	0,62	0,23	4,43E-03	1,49E-06	6,59E-06	1,49E-06	1,14E-02	3,17E-06	3,17E-06	1,25	2,01	1,66
10,0	8	27666	1,15	0,28	0,09	0,64	0,19	5,31E-03	1,32E-06	6,85E-06	1,29E-06	1,05E-02	2,92E-06	2,92E-06	1,26	2,09	1,66
8,4	9	32838	1,34	0,28	0,10	0,65	0,18	5,43E-03	1,29E-06	6,88E-06	1,27E-06	1,04E-02	2,88E-06	2,88E-06	1,26	2,09	1,66
7,1	11	39125	1,55	0,28	0,12	0,65	0,18	5,57E-03	1,27E-06	6,92E-06	1,24E-06	1,02E-02	2,83E-06	2,83E-06	1,26	2,09	1,66
5,7	13	48419	1,87	0,28	0,14	0,66	0,17	5,80E-03	1,23E-06	6,97E-06	1,20E-06	9,90E-03	2,75E-06	2,75E-06	1,26	2,10	1,66
9,4	15	55030	2,12	0,29	0,16	0,66	0,17	6,00E-03	1,20E-06	7,01E-06	1,17E-06	9,71E-03	2,70E-06	2,70E-06	1,26	2,11	1,65
5,0	15	55355	2,12	0,30	0,16	0,66	0,17	6,01E-03	1,19E-06	7,02E-06	1,17E-06	9,70E-03	2,69E-06	2,69E-06	1,26	2,11	1,65
4,1	19	67957	2,48	0,33	0,19	0,67	0,16	6,35E-03	1,15E-06	7,09E-06	1,11E-06	9,34E-03	2,60E-06	2,60E-06	1,26	2,11	1,65
7,6	19	68556	2,59	0,31	0,20	0,67	0,16	6,42E-03	1,13E-06	7,10E-06	1,10E-06	9,33E-03	2,59E-06	2,59E-06	1,26	2,13	1,65
6,2	23	83543	3,13	0,34	0,24	0,68	0,14	6,99E-03	1,06E-06	7,21E-06	1,03E-06	8,92E-03	2,48E-06	2,48E-06	1,27	2,17	1,65
3,3	23	84220	2,96	0,35	0,23	0,68	0,15	6,83E-03	1,08E-06	7,18E-06	1,05E-06	8,90E-03	2,47E-06	2,47E-06	1,27	2,13	1,65
4,8	30	108467	3,84	0,37	0,30	0,69	0,13	7,84E-03	9,68E-07	7,33E-06	9,32E-07	8,28E-03	2,30E-06	2,30E-06	1,27	2,20	1,65
2,5	31	110753	3,74	0,37	0,29	0,69	0,13	7,75E-03	9,78E-07	7,32E-06	9,42E-07	8,23E-03	2,29E-06	2,29E-06	1,27	2,17	1,65
3,7	39	139719	4,67	0,38	0,37	0,70	0,11	9,10E-03	8,57E-07	7,48E-06	8,19E-07	7,55E-03	2,10E-06	2,10E-06	1,28	2,26	1,64
3,0	48	173108	5,42	0,37	0,43	0,72	0,09	1,06E-02	7,55E-07	7,62E-06	7,18E-07	6,84E-03	1,90E-06	1,90E-06	1,28	2,32	1,64
2,5	58	207728	6,04	0,35	0,49	0,73	0,08	1,20E-02	6,73E-07	7,73E-06	6,38E-07	6,20E-03	1,72E-06	1,72E-06	1,28	2,35	1,64
					Média (X < 0,5)	0,672	-	7,02E-03									

Tabela AD-9 – Resultados de cálculos de difusividade global de metano, fator de Weisz-Prater e módulo de Thiele para pontos experimentais obtidos com a composição 2 a 875 °C.

Fonte: o autor.

123

950	oC		%vol	%vol					C	i - mol/cm	13			ri - obs - mol/s.g-cat	Dg-i - cm2/s	Weisz-Prater	Thiele
L/min	FT (h)	FT (s)	yCO - dry	yCO ₂ - dry	х	pH2	pH2O/pH2	O(ads)	CH4	H₂	H ₂ O	$dX/dFT (h^{-1})$	dX/dFT (s ⁻¹)	CH ₄	CH₄	CH₄	CH₄
1,0	0	0			0	0,62	0,23	1,98E-03	1,40E-06	6,18E-06	1,40E-06	4,20E-02	1,17E-05	1,17E-05	1,38	7,13	3,01
12,0	6,1	22083	2,93	0,28	0,22	0,67	0,15	3,00E-03	1,03E-06	6,72E-06	1,00E-06	3,03E-02	8,43E-06	8,43E-06	1,40	6,90	2,98
10,0	7,3	26438	3,34	0,29	0,25	0,68	0,14	3,19E-03	9,77E-07	6,78E-06	9,51E-07	2,84E-02	7,90E-06	7,90E-06	1,40	6,78	2,98
8,4	8,7	31452	3,82	0,30	0,29	0,69	0,13	3,45E-03	9,18E-07	6,87E-06	8,90E-07	2,64E-02	7,32E-06	7,32E-06	1,41	6,68	2,98
7,2	10,2	36806	4,23	0,30	0,32	0,70	0,12	3,70E-03	8,67E-07	6,94E-06	8,39E-07	2,43E-02	6,75E-06	6,75E-06	1,41	6,51	2,98
11,9	12,1	43739	5,09	0,30	0,40	0,71	0,10	4,33E-03	7,58E-07	7,09E-06	7,31E-07	2,19E-02	6,08E-06	6,08E-06	1,42	6,68	2,97
5,9	12,4	44702	4,84	0,31	0,38	0,71	0,11	4,14E-03	7,89E-07	7,05E-06	7,61E-07	2,16E-02	5,99E-06	5,99E-06	1,41	6,33	2,97
5,0	14,8	53170	5,39	0,31	0,42	0,72	0,10	4,62E-03	7,20E-07	7,14E-06	6,91E-07	1,90E-02	5,28E-06	5,28E-06	1,42	6,10	2,97
10,0	14,9	53498	5,51	0,30	0,43	0,72	0,09	4,72E-03	7,06E-07	7,16E-06	6,78E-07	1,89E-02	5,25E-06	5,25E-06	1,42	6,19	2,97
8,4	17,3	62280	6,11	0,29	0,49	0,73	0,08	5,40E-03	6,28E-07	7,27E-06	6,01E-07	1,66E-02	4,62E-06	4,62E-06	1,42	6,09	2,96
3,8	19,5	70228	6,24	0,30	0,50	0,73	0,08	5,60E-03	6,10E-07	7,29E-06	5,82E-07	1,48E-02	4,12E-06	4,12E-06	1,42	5,59	2,96
7,4	20,1	72461	6,49	0,29	0,52	0,74	0,08	5,92E-03	5,80E-07	7,33E-06	5,53E-07	1,44E-02	3,99E-06	3,99E-06	1,42	5,70	2,96
6,0	24,8	89369	7,13	0,28	0,59	0,75	0,06	7,11E-03	4,94E-07	7,45E-06	4,67E-07	1,15E-02	3,18E-06	3,18E-06	1,43	5,32	2,96
2,9	25,0	89931	6,96	0,29	0,57	0,74	0,07	6,77E-03	5,16E-07	7,42E-06	4,89E-07	1,14E-02	3,16E-06	3,16E-06	1,43	5,06	2,96
2,5	29,4	105680	7,32	0,28	0,61	0,75	0,06	7,55E-03	4,69E-07	7,48E-06	4,42E-07	9,45E-03	2,63E-06	2,63E-06	1,43	4,62	2,96
4,2	35,5	127689	8,05	0,28	0,68	0,76	0,04	9,91E-03	3,69E-07	7,62E-06	3,42E-07	7,57E-03	2,10E-06	2,10E-06	1,43	4,69	2,95
3,3	45,5	163713	8,53	0,28	0,74	0,77	0,04	1,24E-02	3,02E-07	7,71E-06	2,75E-07	5,26E-03	1,46E-06	1,46E-06	1,44	3,97	2,95
2,5	59,3	213575	8,88	0,28	0,78	0,78	0,03	1,52E-02	2,54E-07	7,78E-06	2,27E-07	-2,42E-04	-6,72E-08	-6,72E-08	1,44	-0,22	2,95
					Média (X < 0.5)	0 694	_	3 85E-03									

Tabela AD-10 – Resultados de cálculos de difusividade global de metano, fator de Weisz-Prater e módulo de Thiele para pontos experimentais obtidos com a composição 2 a 950 °C.

1050	oC		%vol	%vol					C	i - mol/cm	3			ri - obs - mol/s.g-cat	Dg-i - cm2/s	Weisz-Prater	Thiele
L/min	FT (h)	FT (s)	yCO - dry	yCO ₂ - dry	х	pH2	pH2O/pH2	O(ads)	CH4	H ₂	H ₂ O	dX/dFT (h ⁻¹)	dX/dFT (s ⁻¹)	CH4	CH4	CH₄	CH4
1	0	0			0	0,62	0,23	7,82E-04	1,29E-06	5,72E-06	1,29E-06	8,49E-02	2,36E-05	2,36E-05	1,57	13,73	4,53
11,0	6,5	23544	5,20	0,14	0,39	0,71	0,11	1,65E-03	7,08E-07	6,53E-06	6,96E-07	4,37E-02	1,22E-05	1,22E-05	1,60	12,60	4,48
10,0	7,4	26600	5,78	0,28	0,46	0,72	0,09	1,97E-03	6,21E-07	6,66E-06	5,97E-07	4,00E-02	1,11E-05	1,11E-05	1,61	13,10	4,48
8,4	8,8	31565	6,27	0,28	0,50	0,73	0,08	2,21E-03	5,63E-07	6,74E-06	5,38E-07	3,45E-02	9,60E-06	9,60E-06	1,61	12,47	4,47
6,7	10,7	38561	6,67	0,14	0,53	0,73	0,08	2,30E-03	5,32E-07	6,77E-06	5,20E-07	2,81E-02	7,80E-06	7,80E-06	1,61	10,70	4,47
12,0	12,2	43989	7,19	0,00	0,56	0,74	0,07	2,47E-03	4,87E-07	6,82E-06	4,87E-07	2,39E-02	6,65E-06	6,65E-06	1,62	9,96	4,47
10,0	14,6	52698	7,76	0,00	0,62	0,75	0,06	2,93E-03	4,17E-07	6,92E-06	4,17E-07	1,86E-02	5,18E-06	5,18E-06	1,62	9,04	4,46
4,6	15,1	54319	7,59	0,00	0,60	0,75	0,06	2,78E-03	4,37E-07	6,89E-06	4,37E-07	1,78E-02	4,95E-06	4,95E-06	1,62	8,23	4,46
8,4	17,4	62643	8,20	0,00	0,67	0,76	0,05	3,41E-03	3,61E-07	6,99E-06	3,61E-07	1,43E-02	3,96E-06	3,96E-06	1,62	7,97	4,46
3,7	19,6	70617	8,29	0,14	0,69	0,76	0,05	3,91E-03	3,30E-07	7,05E-06	3,18E-07	1,17E-02	3,26E-06	3,26E-06	1,63	7,17	4,45
7,3	20,2	72665	8,51	0,00	0,70	0,76	0,05	3,86E-03	3,22E-07	7,05E-06	3,22E-07	1,12E-02	3,12E-06	3,12E-06	1,63	7,03	4,45
2,9	23,6	84866	8,79	0,00	0,73	0,77	0,04	4,37E-03	2,86E-07	7,10E-06	2,86E-07	8,84E-03	2,45E-06	2,45E-06	1,63	6,22	4,45
6,0	24,4	87842	8,89	0,00	0,74	0,77	0,04	4,58E-03	2,73E-07	7,11E-06	2,73E-07	8,41E-03	2,34E-06	2,34E-06	1,63	6,19	4,45
2,5	28,6	102914	8,92	0,14	0,77	0,78	0,03	5,32E-03	2,49E-07	7,16E-06	2,37E-07	6,82E-03	1,90E-06	1,90E-06	1,63	5,50	4,45
4,1	35,4	127300	9,39	0,00	0,80	0,78	0,03	6,10E-03	2,08E-07	7,20E-06	2,08E-07	4,98E-03	1,38E-06	1,38E-06	1,63	4,81	4,44
3,2	45,6	164089	9,61	0,00	0,83	0,79	0,02	7,09E-03	1,79E-07	7,24E-06	1,79E-07	1,86E-03	5,17E-07	5,17E-07	1,63	2,08	4,44
2,5	58,7	211178	9,62	0,00	0,83	0,79	0,02	7,18E-03	1,77E-07	7,25E-06	1,77E-07	5,22E-03	1,45E-06	1,45E-06	1,63	5,91	4,44
					Média (X < 0,5)	0,684	-	1,47E-03									

Tabela AD-11 – Resultados de cálculos de difusividade global de metano, fator de Weisz-Prater e módulo de Thiele para pontos experimentais obtidos com a composição 2 a 1050 °C.

Composição	T (°C)	a5	a4	a3	a2	a1
1	875	0	0	0	-1,72E-05	6,14E-03
1	900	0	0	0	-2,58E-05	8,70E-03
1	950	2,26E-10	-4,21E-08	3,03E-06	-1,92E-04	1,66E-02
1	1000	0	0	1,08E-06	-2,59E-04	2,30E-02
1	1050	6,83E-11	-1,21E-07	1,92E-05	-1,24E-03	4,43E-02
2	875	0	0	1,61E-07	-5,90E-05	1,14E-02
2	950	0,00E+00	-9,80E-08	1,60E-05	-1,09E-03	4,20E-02
2	1050	8,31E-09	-1,53E-06	1,11E-04	-4,11E-03	8,49E-02

Tabela AD-12 – Índices dos polinômios das curvas dos dados experimentais da Figura 27. Os polinômios são do tipo $a5(FT)^5 + a4(FT)^4 + a3(FT)^3 + a2(FT)^2 + a1(FT)$, sendo FT = W/F_{CH₄₀} [g DRI . h/mol].

ANEXO A – RESULTADOS DA MEDIDA DE POROSIDADE DE DRI POR INTRUSÃO DE MERCÚRIO



Escola Politécnica da Universidade de São Paulo Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Laboratório de Processos Cerâmicos – LPC Av. Prof. Mello Moraes, 2463 - CEP 05508-900 São Paulo - SP e-mail: dgouvea@usp.br TEL: (11) 3091-5238, 3091-6087 e 3091-5241 FAX (11) 3091-5421

RESULTADOS DE POROSIMETRIA AO MERCÚRIO

CERTIFICADO: 001/19

DATA: 18/04/19

Cliente:

1. AMOSTRAS

As seguintes amostras foram submetidas à Porosimetria ao Hg:

- Pelota A 000_763
- Pelota Vale 000_764
- Red 17 000_765
- Red 5 000_766
- Cat B Ø1.5Ø 000_767
- Cat B Ø1.5Ø REP 000_768
- Cat A Ø8.5Ø 000_769

2. METODOLOGIA

O equipamento utilizado para a análise de porosimetria ao mercúrio foi um AutoPore III 9400 da Micromeretics. A amostra foi seca em estufa a 100 °C.



Escola Politécnica da Universidade de São Paulo Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

 Laboratório
 de Processos
 Cerâmicos
 LPC

 Av. Prof. Mello
 Moraes, 2463
 CEP 05508-900
 São Paulo - SP
 e-mail: dgouvea@usp.br

 TEL: (11)
 3091-5238,
 3091-6087
 e
 3091-5241
 FAX
 (11)
 3091-5421

3. RESULTADOS

Pelota A - 000_763

Volume total de intrusão	0.0715	mL/g
Área total de poros	3.0690	m²/g
Diâmetro médio de poros	3.0625	μm
Densidade aparente	2.9866	g/mL
Densidade real (considerando poros abertos)	3.7973	g/mL
Porosidade	21.3	%
Volume utlizado do capilar	23	%







Escola Politécnica da Universidade de São Paulo Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Laboratório de Processos Cerâmicos – LPC Av. Prof. Mello Moraes, 2463 - CEP 05508-900 São Paulo - SP e-mail: dgouvea@usp.br TEL: (11) 3091-5238, 3091-6087 e 3091-5241 FAX (11) 3091-5421

Pelota Vale - 000_764

Volume total de intrusão	0,0625	mL/g
Área total de poros	5,2940	m²/g
Diâmetro médio de poros	7,9958	μm
Densidade aparente	2,7641	g/mL
Densidade real (considerando poros abertos)	3,3419	g/mL
Porosidade	17,3	%
Volume utlizado do capilar	12	%





Observação: amostra foi refeita e o resultado é igual.


Laboratório de Processos Cerâmicos – LPC Av. Prof. Mello Moraes, 2463 - CEP 05508-900 São Paulo - SP e-mail: dgouvea@usp.br TEL: (11) 3091-5238, 3091-6087 e 3091-5241 FAX (11) 3091-5421

Red 17 - 000_765

Volume total de intrusão	0,2215	mL/g
Área total de poros	8,0150	m²/g
Diâmetro médio de poros	4,7498	μm
Densidade aparente	2,0553	g/mL
Densidade real (considerando poros abertos)	3,7734	g/mL
Porosidade	45,5	%
Volume utlizado do capilar	47	%







Laboratório de Processos Cerâmicos – LPC Av. Prof. Mello Moraes, 2463 - CEP 05508-900 São Paulo - SP e-mail: dgouvea@usp.br TEL: (11) 3091-5238, 3091-6087 e 3091-5241 FAX (11) 3091-5421

Red 5 - 000_766

Volume total de intrusão	0,2864	mL/g
Área total de poros	3,156	m²/g
Diâmetro médio de poros	10,5937	μm
Densidade aparente	2,0538	g/mL
Densidade real (considerando poros abertos)	4,9884	g/mL
Porosidade	58,8	%
Volume utlizado do capilar	82	%





Observação: distribuição dupla de poros ! Cuidado com o diametro médio de poros.



 Laboratório
 de Processos
 Cerâmicos
 LPC

 Av. Prof. Mello
 Moraes, 2463
 - CEP 05508-900
 São Paulo - SP
 e-mail: dgouvea@usp.br

 TEL: (11)
 3091-5238, 3091-6087
 e
 3091-5241
 FAX (11)
 3091-5421

Cat B Ø1.5Ø - 000_767

Volume total de intrusão	0,2208	mL/g
Área total de poros	0,128	m²/g
Diâmetro médio de poros	9,8592	μm
Densidade aparente	2,0199	g/mL
Densidade real (considerando poros abertos)	3,6457	g/mL
Porosidade	44,6	%
Volume utlizado do capilar	40	%







 Laboratório
 de Processos
 Cerâmicos
 LPC

 Av. Prof. Mello
 Moraes, 2463
 CEP 05508-900
 São Paulo - SP
 e-mail: dgouvea@usp.br

 TEL: (11)
 3091-5238,
 3091-6087
 e
 3091-5241
 FAX
 (11)
 3091-5421

Cat B Ø1.5Ø REP - 000_768

Volume total de intrusão	0,2628	mL/g
Área total de poros	3 <i>,</i> 548	m²/g
Diâmetro médio de poros	10,3240	μm
Densidade aparente	2,0322	g/mL
Densidade real (considerando poros abertos)	4,3617	g/mL
Porosidade	53,4	%
Volume utlizado do capilar	66	%







Laboratório de Processos Cerâmicos – LPC Av. Prof. Mello Moraes, 2463 - CEP 05508-900 São Paulo - SP e-mail: dgouvea@usp.br TEL: (11) 3091-5238, 3091-6087 e 3091-5241 FAX (11) 3091-5421

Cat A Ø8.5Ø - 000_769

Volume total de intrusão	0,2859	mL/g
Área total de poros	1,080	m²/g
Diâmetro médio de poros	11,3272	μm
Densidade aparente	1,9605	g/mL
Densidade real (considerando poros abertos)	4,4608	g/mL
Porosidade	56,0	%
Volume utlizado do capilar	65	%







 Laboratório
 de Processos
 Cerâmicos
 LPC

 Av. Prof. Mello
 Moraes, 2463
 CEP 05508-900
 São Paulo - SP
 e-mail: dgouvea@usp.br

 TEL: (11)
 3091-5238,
 3091-6087
 e
 3091-5241
 FAX
 (11)
 3091-5421

Os dados brutos com os gráficos estão sendo encaminhados juntamente com o laudo.

Qualquer dúvida favor entrar em contato.

Prof. Dr. Douglas Gouvêa Responsável – LPC/PMT



AutoPore IV 9500 V1.09

Serial: 907

Port: 2/1

Page 1

Sample ID: 000-369 CAt 11.50 16mm Operator: Jannicke Submitter: SINTEF File: C:\9500\DATA\EKSTERN\000-396.SMP

LP Analysis Time: 07.09.2016 13:11:12	Sample Weight: 6.6462 g
HP Analysis Time: 07.09.2016 13:47:53	Correction Type: None
Report Time: 07.09.2016 13:55:09	Show Neg. Int: No

	Summa	ry Report			
	Penetromet	er parameters			
Penetrometer: Pen. Constant: Stem Volume: Pen. Volume:	#s/n - (25) 15 Bulb, 4.185 Ste 34.480 µL/pF 4.1850 mL 1.0000 mL Hg Pa i	 #s/n - (25) 15 Bulb, 4.185 Stem, Solid 34.480 µL/pF Pen. Weight: 4.1850 mL Max. Head Pressure: 1.0000 mL Assembly Weight: 		1.0000 4.4500 295.1100	g psia g
Adv. Contact Angle: Hg Surface Tension:	130.000 degrees 485.000 dynes/cm User P a	Rec. Contact Ang Hg Density: arameters	lle:	130.000 13.5335	degrees g/mL
Param 1:	0.000 Param 2:	0.000	Param 3:	0.00	00
	Low P	ressure:		0100	
	Evacuation Pressure: Evacuation Time: Mercury Filling Pressure: Equilibration Time:	0	50 µmHg 5 mins .51 psia 10 secs		
	High P	ressure:			
	Equilibration Time: Maximum Intrusion Volume:	0.0	10 secs 005 mL/g		
	No Blank	Correction			
	(From Pressure 0	0.10 to 60000.00 p	osia)		
	Intrusion D	ata Summary			
	Total Intrusion Volume = Total Pore Area = Median Pore Diameter (Volume) = Median Pore Diameter (Area) = Average Pore Diameter (4V/A) = Bulk Density at 0.51 psia = Apparent (skeletal) Density = Porosity = Stem Volume Used =	0.2830 0.202 11440.7 2880.1 5612.0 0.0000 1.0000 1.0000 45	mL/g m²/g nm nm g/mL g/mL % %		
	Pore Struct	ure Summary			
	Threshold Pressure: Characteristic length = Conductivity formation factor = Permeability constant = Permeability = BET Surface Area = Pore shape exponent = Tortuosity factor = Tortuosity = Percolation Fractal dimension = Backbone Fractal dimension =	$\begin{array}{c} 13.90\\ 13008.9\\ 0.133\\ 0.00442\\ 99.5354\\ 230.0000\\ 1.00\\ 2.020\\ 6.7537\\ 3.000\\ 2.803\end{array}$	psia (Calculated) nm mdarcy m²/g		
	Mayer Stor	we Summary			
	Interstitial porosity =	47.6300	%		

3.3512

Breakthrough pressure ratio =



AutoPore IV 9500 V1.09

Serial: 907

Port: 2/1

Sample ID: 000-369 CAt 11.50 16mm Operator: Jannicke Submitter: SINTEF File: C:\9500\DATA\EKSTERN\000-396.SMP

LP Analysis Time: 07.09.2016 13:11:12 HP Analysis Time: 07.09.2016 13:47:53 Report Time: 07.09.2016 13:55:09 Sample Weight: 6.6462 g Correction Type: None Show Neg. Int: No

Material Compressibility

Linear Coefficient = N/A 1/psia Quadratic Coefficient = N/A 1/psia²



AutoPore IV 9500 V1.09

Serial: 907

Port: 2/1

Page 3

Sample ID: 000-369 CAt 11.50 16mm Operator: Jannicke Submitter: SINTEF File: C:\9500\DATA\EKSTERN\000-396.SMP

LP Analysis Time: 07.09.2016 13:11:12 HP Analysis Time: 07.09.2016 13:47:53 Report Time: 07.09.2016 13:55:09 Sample Weight: 6.6462 g Correction Type: None Show Neg. Int: No

Tabular Report

Pressure (psia)	Pore Diameter (nm)	dV/dlogD Pore Volume (mL/g)	dV/dD Pore Volume (mL/g/nm)
0.51	355587.9	0.000 x 10 ⁰	0.000 x 10 ⁰
1.98	91356.2	1.427 x 10 ⁻²	3.187 x 10 ⁻⁸
2.98	60701.0	9.743 x 10 ⁻³	5.643 x 10 ⁻⁸
3.98	45450.0	1.348 x 10 ⁻²	1.110 x 10 ⁻⁷
5.48	33024.0	1.398 x 10 ⁻²	1.561 x 10 ⁻⁷
5.98	30265.5	1.754 x 10 ⁻²	2.409 x 10 ⁻⁷
7.47	24211.6	5.298 x 10 ⁻²	8.482 x 10 ⁻⁷
8.47	21349.1	5.015 x 10 ⁻²	9.573 x 10 ⁻⁷
10.47	17279.4	1.212×10^{-1}	2.736 x 10 ⁻⁶
12.96	13957.5	4.990 x 10 ⁻¹	1.393 x 10 ⁻⁵
15.98	11314.9	7.138 x 10 ⁻¹	2.462 x 10 ⁻⁵
19.96	9059.5	4.267 x 10 ⁻¹	1.827 x 10 ⁻⁵
24.95	7248.6	1.754 x 10 ⁻¹	9.381 x 10 ⁻⁶
29.96	6036.9	1.615×10^{-1}	1.059 x 10 ⁻⁵
43.15	4191.9	9.770×10^{-3}	8.388×10^{-7}
56.78	3185.2	1.492 x 10 ⁻¹	1.767 x 10 ⁻⁵
82.92	2181.3	2.057×10^{-1}	3.370 x 10 ⁻⁵
109.61	1650.1	5.651 x 10 ⁻²	1.289 x 10 ⁻⁵
126.63	1428.3	1.417 x 10 ⁻²	4.004 x 10 ⁻⁶
145.51	1243.0	1.486 x 10 ⁻²	4.840 x 10 ⁻⁶
197.76	914.6	1.082×10^{-2}	4.391 x 10 ⁻⁶
220.71	819.5	1.342 x 10 ⁻²	6.731 x 10 ⁻⁶
275.27	657.0	9.303×10^{-3}	5.495 x 10 ⁻⁶
344.44	525.1	8.909×10^{-3}	6.573 x 10 ⁻⁶
425.31	425.2	5.534×10^{-3}	5.077 x 10 ⁻⁶
518.46	348.8	9.876×10^{-3}	1.112 x 10 ⁻⁵
643.17	281.2	0.000 x 10 ⁰	0.000×10^{0}
807.46	224.0	0.000 x 10 ⁰	0.000×10^{0}
994.36	181.9	0.000 x 10 ⁰	0.000×10^{0}
1199.94	150.7	0.000 x 10 ⁰	0.000 x 10 ⁰
1511.90	119.6	0.000 x 10 ⁰	0.000 x 10 ⁰
1910.42	94.7	0.000 x 10 ⁰	0.000 x 10 ⁰



AutoPore IV 9500 V1.09

Serial: 907

Port: 2/1

Sample ID: 000-369 CAt 11.50 16mm Operator: Jannicke Submitter: SINTEF File: C:\9500\DATA\EKSTERN\000-396.SMP

LP Analysis Time: 07.09.2016 13:11:12 HP Analysis Time: 07.09.2016 13:47:53 Report Time: 07.09.2016 13:55:09 Sample Weight: 6.6462 g Correction Type: None Show Neg. Int: No

Tabular Report

Pressure (psia)	Pore Diameter (nm)	dV/dlogD Pore Volume (mL/g)	dV/dD Pore Volume (mL/g/nm)
2355.36	76.8	0.000 x 10 ⁰	0.000 x 10 ⁰
2914.83	62.0	0.000 x 10 ⁰	0.000 x 10 ⁰
3640.39	49.7	0.000 x 10 ⁰	0.000 x 10 ⁰
4520.93	40.0	0.000 x 10 ⁰	0.000 x 10 ⁰
5661.49	31.9	0.000 x 10 ⁰	0.000 x 10 ⁰
6984.59	25.9	0.000 x 10 ⁰	0.000 x 10 ⁰
8825.56	20.5	0.000 x 10 ⁰	0.000 x 10 ⁰
10809.90	16.7	0.000 x 10 ⁰	0.000 x 10 ⁰
13377.63	13.5	0.000 x 10 ⁰	0.000 x 10 ⁰
14992.66	12.1	0.000 x 10 ⁰	0.000 x 10 ⁰
16421.37	11.0	0.000 x 10 ⁰	0.000 x 10 ⁰
20305.11	8.9	0.000 x 10 ⁰	0.000 x 10 ⁰
25001.72	7.2	0.000 x 10 ⁰	0.000 x 10 ⁰
29990.34	6.0	0.000 x 10 ⁰	0.000 x 10 ⁰
34977.91	5.2	0.000 x 10 ⁰	0.000 x 10 ⁰
39978.56	4.5	0.000 x 10 ⁰	0.000 x 10 ⁰
44968.62	4.0	0.000 x 10 ⁰	0.000 x 10 ⁰
49958.59	3.6	0.000 x 10 ⁰	0.000 x 10 ⁰
54958.11	3.3	0.000 x 10 ⁰	0.000 x 10 ⁰



AutoPore IV 9500 V1.09

Serial: 907

Port: 2/1

Sample ID: 000-369 CAt 11.50 16mm Operator: Jannicke Submitter: SINTEF File: C:\9500\DATA\EKSTERN\000-396.SMP

LP Analysis Time: 07.09.2016 13:11:12 HP Analysis Time: 07.09.2016 13:47:53 Report Time: 07.09.2016 13:55:09 Sample Weight: 6.6462 g Correction Type: None Show Neg. Int: No







AutoPore IV 9500 V1.09

Serial: 907

Port: 2/1

Sample ID: 000-369 CAt 11.50 16mm Operator: Jannicke Submitter: SINTEF File: C:\9500\DATA\EKSTERN\000-396.SMP

LP Analysis Time: 07.09.2016 13:11:12 HP Analysis Time: 07.09.2016 13:47:53 Report Time: 07.09.2016 13:55:09 Sample Weight: 6.6462 g Correction Type: None Show Neg. Int: No

Incremental Intrusion vs Pressure





AutoPore IV 9500 V1.09

Serial: 907

Port: 2/1

Sample ID: 000-369 CAt 11.50 16mm Operator: Jannicke Submitter: SINTEF File: C:\9500\DATA\EKSTERN\000-396.SMP

LP Analysis Time: 07.09.2016 13:11:12 HP Analysis Time: 07.09.2016 13:47:53 Report Time: 07.09.2016 13:55:09 Sample Weight: 6.6462 g Correction Type: None Show Neg. Int: No



Differential Intrusion vs Pore size



AutoPore IV 9500 V1.09

Serial: 907

Port: 2/1

Page 8

Sample ID: 000-369 CAt 11.50 16mm Operator: Jannicke Submitter: SINTEF File: C:\9500\DATA\EKSTERN\000-396.SMP

LP Analysis Time:	07.09.2016 13:11:12
HP Analysis Time:	07.09.2016 13:47:53
Report Time:	07.09.2016 13:55:09

Sample Weight: 6.6462 g Correction Type: None Show Neg. Int: No







AutoPore IV 9500 V1.09

Serial: 907

Port: 2/1

Sample ID: 000-369 CAt 11.50 16mm Operator: Jannicke Submitter: SINTEF File: C:\9500\DATA\EKSTERN\000-396.SMP

LP Analysis Time: 07.09.2016 13:11:12 HP Analysis Time: 07.09.2016 13:47:53 Report Time: 07.09.2016 13:55:09 Sample Weight: 6.6462 g Correction Type: None Show Neg. Int: No

Log Differential Intrusion vs Pore size





AutoPore IV 9500 V1.09

Serial: 907

Port: 2/1

Page 10

Sample ID: 000-369 CAt 11.50 16mm Operator: Jannicke Submitter: SINTEF File: C:\9500\DATA\EKSTERN\000-396.SMP

LP Analysis Time:	07.09.2016 13:11:12
HP Analysis Time:	07.09.2016 13:47:53
Report Time:	07.09.2016 13:55:09

Sample Weight: 6.6462 g Correction Type: None Show Neg. Int: No



Differential Intrusion vs Pore size



AutoPore IV 9500 V1.09

Serial: 907

Port: 2/1

Sample ID: 000-369 CAt 11.50 16mm Operator: Jannicke Submitter: SINTEF File: C:\9500\DATA\EKSTERN\000-396.SMP

LP Analysis Time: 07.09.2016 13:11:12 HP Analysis Time: 07.09.2016 13:47:53 Report Time: 07.09.2016 13:55:09 Sample Weight: 6.6462 g Correction Type: None Show Neg. Int: No

Log Differential Intrusion vs Pore size





AutoPore IV 9500 V1.09

Serial: 907

Port: 2/1

Page 12

Sample ID: 000-369 CAt 11.50 16mm Operator: Jannicke Submitter: SINTEF File: C:\9500\DATA\EKSTERN\000-396.SMP

LP Analysis Time: 07.09.2016 13:11:12 HP Analysis Time: 07.09.2016 13:47:53 Report Time: 07.09.2016 13:55:09 Sample Weight: 6.6462 g Correction Type: None Show Neg. Int: No

Difference from reference % volume vs Pore size



AutoPore IV 9500 V1.09

Serial: 907

Port: 2/1

Page 13

Sample ID: 000-369 CAt 11.50 16mm Operator: Jannicke Submitter: SINTEF File: C:\9500\DATA\EKSTERN\000-396.SMP

LP Analysis Time: 07.09.2016 13:11:12 HP Analysis Time: 07.09.2016 13:47:53 Report Time: 07.09.2016 13:55:09 Sample Weight: 6.6462 g Correction Type: None Show Neg. Int: No

Out of specification % volume vs Pressure



AutoPore IV 9500 V1.09

Serial: 907

Port: 2/1

Sample ID: 000-369 CAt 11.50 16mm Operator: Jannicke Submitter: SINTEF File: C:\9500\DATA\EKSTERN\000-396.SMP

LP Analysis Time: 07.09.2016 13:11:12 HP Analysis Time: 07.09.2016 13:47:53 Report Time: 07.09.2016 13:55:09

Sample Weight: 6.6462 g Correction Type: None Show Neg. Int: No



Differential Intrusion vs Pore size



AutoPore IV 9500 V1.09

Serial: 907

Port: 2/1

Page 15

Sample ID: 000-369 CAt 11.50 16mm Operator: Jannicke Submitter: SINTEF File: C:\9500\DATA\EKSTERN\000-396.SMP

LP Analysis Time: 07.09.2016 13:11:12 HP Analysis Time: 07.09.2016 13:47:53 Report Time: 07.09.2016 13:55:09 Sample Weight: 6.6462 g Correction Type: None Show Neg. Int: No

Sample Log

Date	Time	Log Message
07.09.2016	12:49:31	Starting low pressure analysis
07.09.2016	12:49:31	6070- Low pressure analysis canceled. No Mercury available.
07.09.2016	12:49:31	Operation canceled.
07.09.2016	12:49:39	Finished low pressure analysis
07.09.2016	12:52:22	Starting low pressure analysis
07.09.2016	13:11:12	Finished low pressure analysis
07.09.2016	13:18:03	Starting high pressure analysis
07.09.2016	13:42:12	6064- High pressure system is overpressurized.
07.09.2016	13:42:12	Operation canceled.
07.09.2016	13:47:53	Finished high pressure analysis



AutoPore IV 9500 V1.09

Serial: 907

Port: 2/1

Sample ID: 000-369 CAt 11.50 16mm Operator: Jannicke Submitter: SINTEF File: C:\9500\DATA\EKSTERN\000-396.SMP

LP Analysis Time: 07.09.2016 13:11:12 HP Analysis Time: 07.09.2016 13:47:53 Report Time: 07.09.2016 13:55:09 Sample Weight: 6.6462 g Correction Type: None Show Neg. Int: No

Material Compressibility

There were not enough data points in the selected pressure range to determine good compressibility results.



AutoPore IV 9500 V1.09

Serial: 907

Port: 2/1

Sample ID: 000-369 CAt 11.50 16mm Operator: Jannicke Submitter: SINTEF File: C:\9500\DATA\EKSTERN\000-396.SMP

LP Analysis Time: 07.09.2016 13:11:12 HP Analysis Time: 07.09.2016 13:47:53 Report Time: 07.09.2016 13:55:09 Sample Weight: 6.6462 g Correction Type: None Show Neg. Int: No

Material Compressibility

There were not enough data points in the selected pressure range to determine good compressibility results.



AutoPore IV 9500 V1.09

Serial: 907

Port: 2/1

Sample ID: 000-369 CAt 11.50 16mm Operator: Jannicke Submitter: SINTEF File: C:\9500\DATA\EKSTERN\000-396.SMP

LP Analysis Time: 07.09.2016 13:11:12 HP Analysis Time: 07.09.2016 13:47:53 Report Time: 07.09.2016 13:55:09 Sample Weight: 6.6462 g Correction Type: None Show Neg. Int: No

Cavity to Throat Size Ratio

The intrusion and extrusion data do not overlap sufficiently to produce valid data.



AutoPore IV 9500 V1.09

Serial: 907

Port: 2/1

Sample ID: 000-369 CAt 11.50 16mm Operator: Jannicke Submitter: SINTEF File: C:\9500\DATA\EKSTERN\000-396.SMP

LP Analysis Time: 07.09.2016 13:11:12 HP Analysis Time: 07.09.2016 13:47:53 Report Time: 07.09.2016 13:55:09 Sample Weight: 6.6462 g Correction Type: None Show Neg. Int: No

Cavity to Throat Size Ratio

The intrusion and extrusion data do not overlap sufficiently to produce valid data.



AutoPore IV 9500 V1.09

Serial: 907

Port: 2/1

Sample ID: 000-369 CAt 11.50 16mm Operator: Jannicke Submitter: SINTEF File: C:\9500\DATA\EKSTERN\000-396.SMP

LP Analysis Time: 07.09.2016 13:11:12 HP Analysis Time: 07.09.2016 13:47:53 Report Time: 07.09.2016 13:55:09 Sample Weight: 6.6462 g Correction Type: None Show Neg. Int: No





AutoPore IV 9500 V1.09

Serial: 907

Port: 2/1

Sample ID: 000-369 CAt 11.50 16mm Operator: Jannicke Submitter: SINTEF File: C:\9500\DATA\EKSTERN\000-396.SMP

LP Analysis Time: 07.09.2016 13:11:12 HP Analysis Time: 07.09.2016 13:47:53 Report Time: 07.09.2016 13:55:09 Sample Weight: 6.6462 g Correction Type: None Show Neg. Int: No

Fractal Dimension In Backbone Formation Summary

Threshold Pressure: 13.90 psia (Calculated) Pressure Range: 10.00 - 280.00 psia Fractal Dimension : 2.803 RMS Error: 0.0169 mL/g

Fractal Dimension In Backbone Formation Region





AutoPore IV 9500 V1.09

Serial: 907

Port: 2/1

Page 22

Sample ID: 000-369 CAt 11.50 16mm Operator: Jannicke Submitter: SINTEF File: C:\9500\DATA\EKSTERN\000-396.SMP

LP Analysis Time: 07.09.2016 13:11:12 HP Analysis Time: 07.09.2016 13:47:53 Report Time: 07.09.2016 13:55:09 Sample Weight: 6.6462 g Correction Type: None Show Neg. Int: No

Fractal Dimension In Percolation Region Summary

Threshold Pressure: 13.90 psia (Calculated) Pressure Range: 2500.00 - 10000.00 psia Fractal Dimension : 3.000 RMS Error: 0.0000 mL/g

