

REVISÃO DE PATENTES DE PROCESSOS DE REDUÇÃO DIRETA*

Tiago Ramos Ribeiro¹
João Batista Ferreira Neto¹
Cyro Takano²
João Guilherme Rocha Poço³

Resumo

A redução do ferro é a etapa da produção de aço que mais consome energia e emite CO₂. Os processos de redução direta são uma alternativa ao tradicional alto forno devido ao uso de H₂ no gás de redução e conseqüente menor emissão de CO₂. Existem duas tecnologias principais, Midrex e Energiron (ou Hyl) que representam 80% da produção mundial de ferro esponja. Uma revisão das patentes publicadas por estas duas empresas foi realizada e foi possível descrever o funcionamento dos processos, os desenvolvimentos ao longo dos anos e evidenciar as diferenças. Ambos os processos são baseados em fornos de cuba onde os gases de redução fluem em contracorrente ao minério aquecendo-o e reduzindo o ferro. Os gases de redução são gerados pela reforma catalítica de metano. A reforma no processo Midrex é realizada principalmente pela reação com CO₂, e no processo Energiron com H₂O. Há uma versão sem um reformador separado, o processo Energiron ZR. Neste processo o gás natural é injetado conjuntamente com H₂O e CO₂ no reator de redução e o ferro recém reduzido funciona como catalizador das reações de reforma.

Palavras-chave: Redução direta; Midrex; Hyl; Energiron; DRI; Ferro-esponja.

PATENTS REVIEW OF DIRECT REDUCTION PROCESSES

Abstract

Ironmaking is the major energy consuming and CO₂-emitting step in steel production. Direct reduction processes are an alternative to the traditional blast furnace due to the use of H₂ in the reducing gases which generate less CO₂. There are two main technologies, Midrex and Energiron (or Hyl) which are responsible for 80% of the DRI production. The patents published by these companies were reviewed and it was possible to describe the functioning of both process, the developments over the years and distinguish the differences. Both process are based on shaft furnaces where reducing gases flow in countercurrent to the ore heating it and reducing iron. The reducing gases are generated by catalytic reforming of methane. The reforming in Midrex is mainly by reaction with CO₂ and in Energiron with H₂O. There is a process version without a separate reformer, the Energiron ZR. In this process natural gas is injected together with CO₂ and H₂O in the reduction reactor and the recently reduced iron works as catalyst for reforming reactions.

Keywords: Direct reduction; Midrex; Hyl; Energiron; DRI.

¹ Pesquisador, Laboratório de Processos Metalúrgicos, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo - IPT, São Paulo, Brasil.

² Professor Associado, Departamento de Metalurgia e Materiais, Universidade de São Paulo – USP, São Paulo, Brasil.

³ Professor, Departamento de Engenharia Química, Centro Universitário FEI, São Bernardo do Campo, SP, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

A siderurgia representa 5% do consumo mundial de energia e 8% da emissão de CO₂ na atmosfera [1], o que coloca pressão sobre o setor para redução do impacto ambiental de sua atividade. O principal motivo para este cenário é a utilização de coque metalúrgico como termo redutor para a produção de ferro gusa em alto forno, que é a etapa que mais consome energia e gera a maior quantidade de CO₂ em todo o processo de produção do aço.

Uma alternativa ao processo tradicional de produção de gusa são os processos de redução direta que utilizam gás natural no lugar do coque metalúrgico, principalmente as tecnologias Midrex e Energiron (Hyl). A utilização destes processos se iniciou na década de 70 e tem crescido desde então. Em 2013, a produção de ferro-esponja acumulou 75,2 Mt [2], sendo Midrex e Energiron responsáveis por 80% desse total e os processos que utilizam carvão, principalmente o SL-RN, respondem pelos outros 20%. Apesar das vantagens ambientais dos processos de redução direta, a produção de ferro-gusa em alto fornos ainda é significativamente maior, e em 2013 foi de 1168 Mt [3]. Algumas razões que contribuem para esta disparidade são o custo e a disponibilidade do gás natural e a capacidade de produção dos processos.

O custo do gás natural tem caído nos últimos anos devido à produção do *shale gas*, e desenvolvimentos nos processos de redução direta levaram ao aumento da capacidade de produção de ferro-esponja chegando a 2,5 Mt/ano em um único módulo. Este novo cenário mostra potencial de crescimento destes processos nos próximos anos com a instalação de novos módulos como o módulo Energiron para 2,5 Mt/ano instalado pela Nucor Steel e o módulo da Midrex para 2 Mt/ano em instalação pela voestalpine, ambos nos EUA.

Com base neste cenário, o objetivo do presente trabalho é apresentar uma revisão das patentes publicadas pelas empresas Midrex e Hylsa/Energiron referentes ao funcionamento geral dos processos de redução direta, com enfoque no fluxograma dos mesmos.

2 MÉTODOS

A busca e recuperação das patentes foram realizadas através do site espacenet.com. Todas as patentes nas quais os depositantes (*assignee*) continham os nomes Midrex, Hyl, Hylsa, Midland-Ross e Fierro Esponja, foram objeto de uma primeira análise. Midland-Ross e Fierro Esponja foram adicionados à busca, pois eram os nomes utilizados para as primeiras patentes do processo Midrex e Hyl, respectivamente.

Patentes relacionadas a temas como produção de ferro-gusa líquido, transporte do produto reduzido, alimentação de minério e pelota e a utilização de outras fontes de redutores que não o gás natural não foram consideradas.

Somente as patentes relativas ao funcionamento geral do processo, apresentando os fluxos e suas propriedades foram analisadas com maior profundidade, totalizando 19 famílias de patentes para o processo Hyl/Energiron e 10 para o processo Midrex. Estas patentes têm suas datas de depósito¹ entre 1968 e 2013.

¹ Por questões de uniformização, todas as datas de patentes mostradas neste texto correspondem aos depósitos.

3 PROCESSO MIDREX

O processo Midrex foi desenvolvido na Midland-Ross Corporation na década de 1960. O responsável por estes desenvolvimentos foi Donald Beggs. A primeira planta de demonstração tinha capacidade de produção de 150.000 t/ano e já contava com a concepção de acoplar um reformador de gás natural a um reator de redução tipo cuba.

A primeira patente depositada foi a US3764123 [3] de 1968 que descreve o funcionamento do processo Midrex. A figura 1 mostra o fluxograma do processo com duas unidades principais o reator de redução à direita e o reformador à esquerda, identificado pelo número 38.

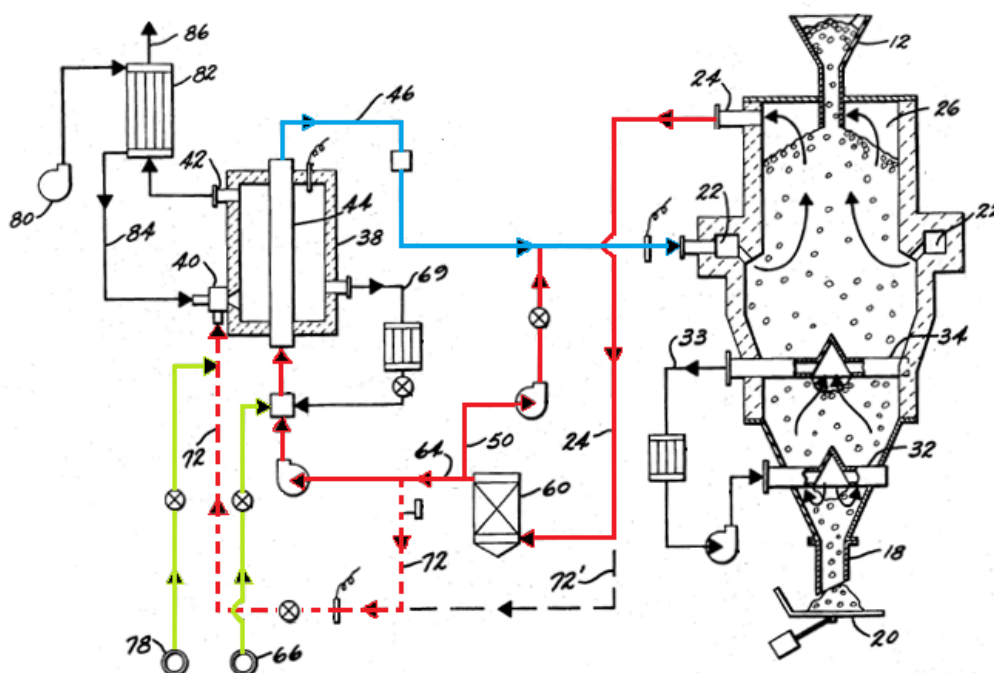
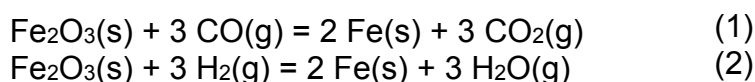


Figura 1. Fluxograma do processo Midrex apresentado na patente US3764123 [4] de 1968.

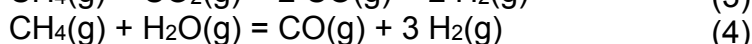
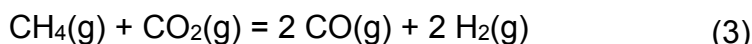
Neste processo minério de ferro na forma de pelotas ou granulado é carregado no topo do reator de redução (12) e descarregado na base (18). A descarga é controlada por mecanismo (20) não especificado na patente. O reator de redução é dividido em duas principais zonas, a zona de redução na parte superior e a zona de resfriamento na parte inferior. Nesta última as pelotas são resfriadas por um fluxo gasoso ascendente gerado pela injeção do gás no ponto 32 e remoção do gás em 34. Este gás é resfriado e então recirculado através do sistema 33. A composição do gás de resfriamento não é informada, mas é composto possivelmente de um gás inerte (p. ex. nitrogênio) ou de um gás com composição redutora a fim de evitar a reoxidação do ferro-esponja. Na zona superior o gás de redução, rico em CO e H₂, é injetado via 22 e flui contracorrente ao minério aquecendo o mesmo e provocando a redução do óxido de ferro. As reações globais de redução são mostradas abaixo:



O gás de topo (fluxo vermelho) é removido pela saída 24 e direcionado para um resfriador (60) onde entra em contato com água líquida a temperatura ambiente para

remoção de particulado e precipitação de parte do H₂O formado pela reação de redução mostrada na equação 2. Esta operação aumenta o potencial redutor do gás de topo.

Após resfriamento o gás de topo é dividido em três parcelas. A primeira parcela (64) é previamente misturada com gás natural (fluxo verde) e a mistura é alimentada no reator de reforma. O CO₂ e o H₂O presentes no fluxo 64 servirão como gases oxidantes para as reações de reforma do gás natural mostradas abaixo:



O gás reformado (46) é misturado com a segunda parcela do gás de topo (50) e a mistura é injetada diretamente na zona de redução.

A terceira e última parcela (72) é utilizada como combustível no reformador juntamente com gás natural (78) e serve como ponto de saída dos gases gerados na redução, a fim de evitar acúmulo no sistema. A queima é realizada com ar pré-aquecido (84) para fornecer energia para as reações de reforma e também para aquecer o gás redutor a temperatura necessária para injeção no reator de redução. O pré-aquecimento do ar é realizado por troca de calor com os gases de combustão emitidos pelo reformador (42). Estes gases de combustão podem também ser utilizados como agentes oxidantes da reforma através do circuito 69.

O gás injetado no ponto 22 juntamente com as parcelas 64 e 50 do gás de topo e o gás reformado (46) formam o circuito do gás de redução. Uma particularidade do processo Midrex é o fato do reformador estar inserido no circuito do gás de redução. A recirculação do gás de topo permite um melhor aproveitamento do CO e H₂ produzidos na reforma e conseqüente menor consumo de gás natural. Devido ao equilíbrio químico das reações de redução, os teores de CO e H₂ residuais no gás de topo são significativos conforme mostrado na tabela 1.

Tabela 1. Temperaturas e composições de alguns dos fluxos da figura 1 [4]

Fluxo	Temperatura (°C)	CO	H ₂	CH ₄	CO ₂	H ₂ O	O ₂	N ₂	CO/CO ₂	H ₂ /H ₂ O
22	700-800									
24		27,1	37,4	0,4	19,4	14,0	0,0	1,7	1,40	2,67
50,64,72		31,2	43,1	0,5	22,3	0,09	0,0	2,0	1,40	478
68		26,6	36,6	15,3	19,0	0,8	0,0	1,7	1,40	45,8
46	810-970	46,2	48,8	0,2	1,8	1,2	0,0	1,8	25,7	40,7
84	430-760						21	79	-	-

A relação CO/CO₂ nos fluxos relativos ao gás de topo, isto é 24, 50, 60, 72 e 68 se mantém inalterada e após reforma seu valor aumenta em 18 vezes. Já a relação H₂/H₂O tem um aumento significativo após o resfriador 60 onde, segundo a patente o teor de H₂O(g) é reduzido a 0,09% por contato com água líquida, que é um valor baixo e dependerá da temperatura da água do resfriador 60. Para efeito de comparação, o teor de saturação de vapor em ar é de 2% a 20°C e pressão atmosférica que é próxima da pressão do processo Midrex. Logo, o valor de H₂O apresentado para os fluxos 50, 64, 72 contém imprecisões. De qualquer forma espera-se que os teores de H₂O caiam de 14% no fluxo 24 para valores inferiores a 5% nos fluxos 50, 64 e 72.

A patente US3764123 [4] também trata do reformador que foi desenvolvido especificamente para trabalhar no processo Midrex. A vazão do gás natural 66 é

controlada de forma a manter um determinado teor de CO₂ no gás reformado. A tabela 1 mostra um teor de 1,8% para o fluxo 46, que corresponde bem ao valor apresentado pela Midrex [5] de 2%. Desta forma, o reformador é considerado um reformador estequiométrico quanto ao CO₂ que é o principal agente oxidante, uma vez que o teor de H₂O no fluxo 68 é de 0,8% conforme a tabela 1.

A reforma é realizada em leito catalítico com partículas contendo entre 5 a 10% de Ni. A temperatura de operação do reformador está entre 980°C e 1040°C. O gás reformado é produzido entre 810°C e 970°C e é injetado no reator de redução entre 700°C e 800°C após mistura com parte do gás de topo.

A patente não informa os perfis de temperaturas do leito de sólidos dentro do reator de redução nem as vazões dos fluxos.

A patente WO9911571 [6] de 1997 mostra a adição de um trocador de calor identificado para preaquecimento dos reagentes da reforma, tanto os gases oxidantes quanto o gás natural. Esta é a principal diferença em relação ao fluxograma da figura 1. Outras questões apontadas na patente são a injeção de vapor de água no gás a ser reformado e a injeção de gás natural no gás de redução para aumentar o teor de carbono do ferro esponja.

A versão mais atual do processo Midrex não se encontra em nenhuma das patentes consultadas, mas é uma mescla das duas patentes mostradas. Este fluxograma está mostrado na figura 2. O gás de topo é utilizado como combustível e também como oxidante na reforma, sendo que este último passa pelo trocador de calor como na patente WO9911571 [6].

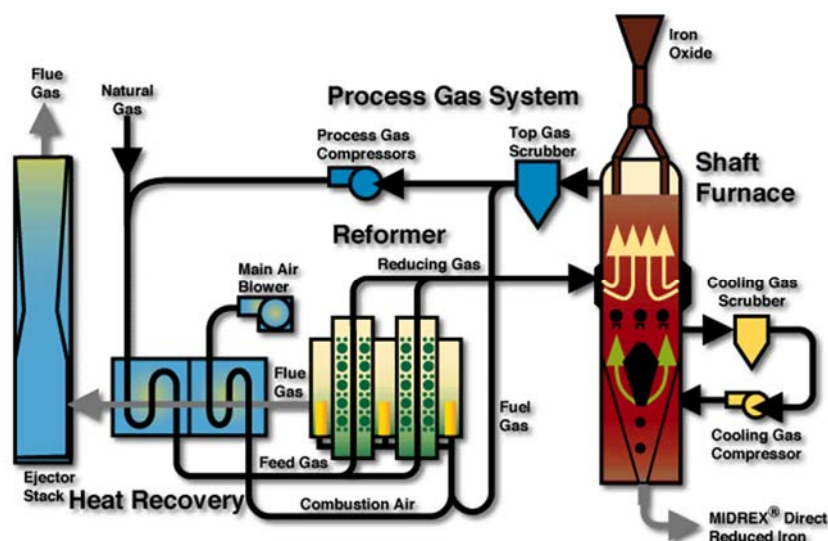


Figura 2. Fluxograma atual do processo Midrex [7].

A patente mais recente da Midrex a WO201506956 [8] de 2013 traz um novo conceito de reformador que é um queimador com duas zonas de injeção, o TRS – *Thermal Reactor System*. A primeira zona recebe um combustível e oxigênio para queima e geração de gases quentes que são direcionados para a segunda zona onde é injetado gás natural que sofre reforma pelo contato com os gases de combustão. Nesta mesma patente a Midrex faz uso de uma unidade de remoção de CO₂ do gás de topo e de aquecedores para pré-aquecerem os gases injetados no TRS e parte do gás de topo que é recirculada como gás de redução.

As demais patentes consultadas trazem modificações principalmente na zona de resfriamento e na zona de transição entre a zona de redução e resfriamento do

reator de redução. As patentes e suas principais contribuições estão apresentadas na tabela 2.

Tabela 2. Lista das patentes consultadas do processo Midrex.

Patente	Ano	Conteúdo
US3764123	1968	Apresentação do processo Midrex com reformador estequiométrico para CO ₂ e reator de redução tipo cuba com fluxo contra corrente entre gases e sólidos.
US3816101	1969	Utilização do gás de topo como gás de resfriamento
US4049440	1975	Idem a anterior com resfriador no circuito do gás de resfriamento - DRI catalisa a reação de shift da água produzindo H ₂ O(g) - H ₂ O precipita nos resfriador aumentando o poder redutor do gás. Parte do gás de resfriamento sai do loop e sobe para a zona de redução
US4054444	1975	Injeção de gás natural puro ou misturado com gás de topo na zona de transição para promover a carburação do ferro esponja e aumentar a capacidade do reator (reforma in-situ).
US4188022 e US4251267	1978 e 1979	Produção de ferro esponja quente. A zona de resfriamento é transformada em zona de descarga pela injeção de gás inerte aquecido a 650-750°C.
US4439233	1983	Utilização de dois reformadores para produção do gás de redução. Um reformador com reação com vapor e outro com gás de topo.
US4702766	1986	Utilização de gás contendo CH ₄ e CO a temperatura maior que 700°C na zona de descarga para haver carburação do ferro esponja pela decomposição do metano e pela decomposição do CO (boudouard) sem haver queda da temperatura do leito.
WO9911571	1997	Adição de um trocador de calor para aquecimento dos gases da reforma. Utilização do <i>Thermal Reactor System</i> para geração adicional de gás de redução e aumento da produção da planta.
WO201506956	2013	Utilização do <i>Thermal Reactor System</i> para realização da reforma sem necessidade de leito catalítico. Foco em utilização de gás de coqueria como fonte de gás redutor, mas também trabalha com gás natural.

4. PROCESSO ENERGIRON

O processo Energiron tem seu início no processo mexicano Hyl desenvolvido pela Hoyalata y Lamina S.A. ou Hylsa. Os desenvolvimentos foram conduzidos por Juan Celada. As primeiras versões do processo envolviam a redução em retortas com leitos fixos de minério de ferro e não serão descritas aqui. O processo Hyl com leito móvel em forno de cuba apareceu na década de 1970. A Hylsa foi posteriormente adquirida pelo grupo Techint, do qual o braço de tecnologia e equipamentos (Tenova) firmou parceria com a italiana Danieli criando a marca comercial Energiron. A primeira patente depositada do processo Hyl é a patente US3765872 [9] de 1970, cujo fluxograma está mostrado na figura 3. A planta é também composta de duas unidades principais, o forno de redução a direita da figura e o reformador identificado como 34 semelhante ao processo Midrex mostrado na figura 1.

Minério é alimentado pelo topo do reator de redução em 16 e passa pela zona de redução superior (12) e pela zona de resfriamento inferior (14) sendo transformado em ferro-esponja e sendo descarregado em 18. O gás de redução é injetado em 24 e flui contracorrente ao leito de minério deixando o reator em 52. Assim como no processo Midrex, o gás de topo (fluxo vermelho) é resfriado por contato direto com água para remoção de particulado e precipitação de parte do H₂O contido no gás. Este gás de topo resfriado pode ser recirculado e injetado diretamente na zona de redução via 56, ou ser utilizado como combustível em outras partes da planta via 64,

ou então deixar o sistema para eliminação dos gases gerados durante a redução via 70.

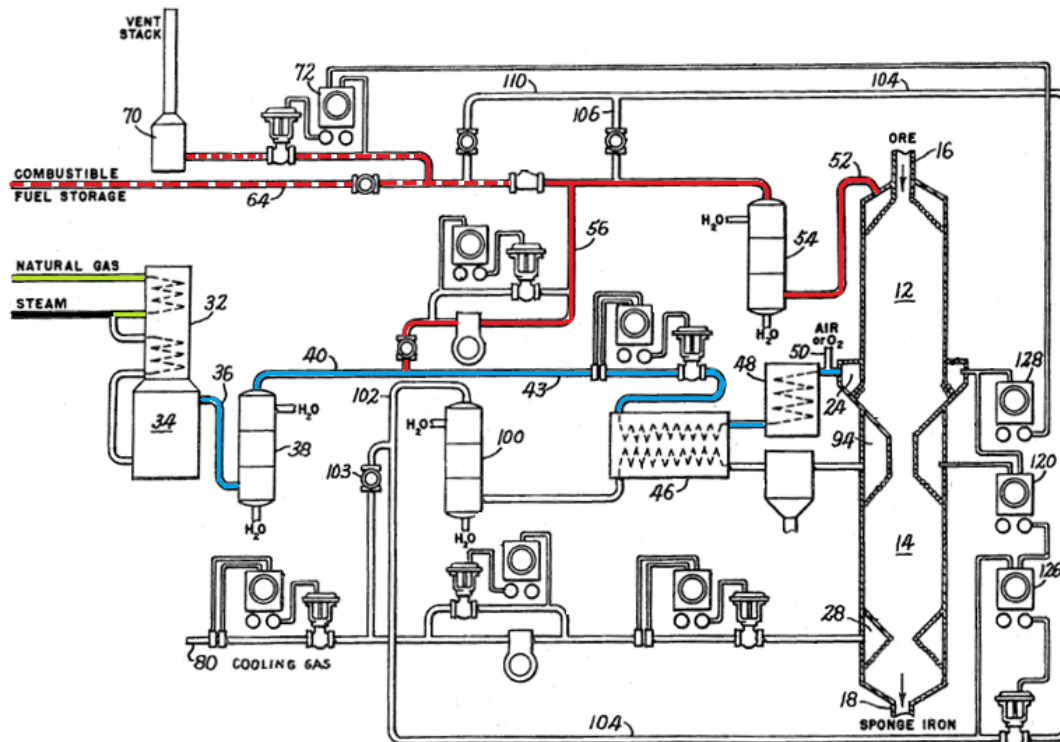


Figura 3. Fluxograma do processo Energiron apresentado na patente US3765872 [9] de 1970.

O reformador de gás natural (34) opera com vapor de água em excesso como gás oxidante, e desta forma a reação 4 é a predominante e o gás reformado terá maior teores de hidrogênio que no processo Midrex. Tanto o gás natural quanto o vapor são pré-aquecidos com os gases de combustão que deixam o reformador e então passam por um leito catalítico para ocorrência da reforma. Ao contrário do processo Midrex, o reformador não é detalhado.

Após reforma, o gás passa pelo resfriador 38 com o objetivo de precipitar o H₂O não reagido. O gás resfriado (40) é então misturado com o gás de topo vindo de 56 e a mistura passa por dois estágios de aquecimento: primeiro no trocador de calor 46 e depois no aquecedor 48 onde é aquecido por troca de calor indireta com gases de combustão. Antes da injeção na zona de redução oxigênio ou ar são misturados ao gás de redução para combustão de parte do CO e H₂ a fim de subir ainda mais a temperatura dos gases. Após o aquecedor 48 os gases atingem temperaturas entre 700°C e 800°C e após a injeção de O₂ entre 900°C e 1000°C. Logo o gás de redução é injetado no reator a temperaturas maiores que no processo Midrex descrito na patente US3764123 [4].

O gás de resfriamento é alimentado em 80 e injetado no reator em 28 fluindo contracorrente a carga de ferro-esponja. Este gás pode ser composto de gases redutores ou de gás natural ou algum gás inerte, dependendo do propósito específico de cada operação. Ao passar pelo leito de ferro-esponja o gás de resfriamento é aquecido e então removido em 94. Após a saída do reator pelo trocador de calor 46 onde pré-aquece o gás de redução 43 e então pelo resfriador 100. O gás é então recirculado via 103 novamente para a zona de resfriamento (14) do reator de redução.

Para evitar que o gás de resfriamento avance para a zona de redução as pressões nos pontos 94 e 24 são mantidas iguais pelos controladores 120, 126 e 128. Caso necessário uma parcela do gás de resfriamento pode deixar o circuito via 104 e pode ou ser eliminado do sistema via 110 ou ser aproveitado como gás de redução via 106, dependendo de sua composição.

Ao contrário do processo Midrex, o reformador do processo Hyl está fora do circuito do gás de redução que é composto dos fluxos 52, 56 e 43.

A patente US4336063 [10] de 1980 traz algumas alterações no fluxograma da figura 3. A primeira é a colocação de uma unidade de remoção de CO₂ após o resfriador 54, de forma que o poder redutor do gás de topo é primeiro restaurado pela precipitação da H₂O e em seguida pela remoção de CO₂. A segunda é a geração de vapor pelo aproveitamento do calor sensível presente no gás reformado 36. Este vapor é usado como oxidante da reforma.

A patente US4336063 [10] ainda traz alguns dados do processo. O gás reformado tem entre 20-25% de H₂O e está a temperatura entre 700°C e 1000°C e após o resfriamento 38 da figura 3 o teor de H₂O cai para aproximadamente 1%.

As patentes US4528030 [11] de 1983, US4668284 [12] de 1985, US4880458 [13] de 1988, US5110350 [14] de 1989, US585057 [15] de 1996 e US6039916 [16] de 1998 tratam do processo Energiron *Zero Reformer* ou ZR. Este processo não possui um reformador como os mostrados anteriormente, mas a reforma ocorre dentro do reator de redução utilizando o ferro-esponja como catalisador. O fluxograma deste processo está mostrado na figura 4.

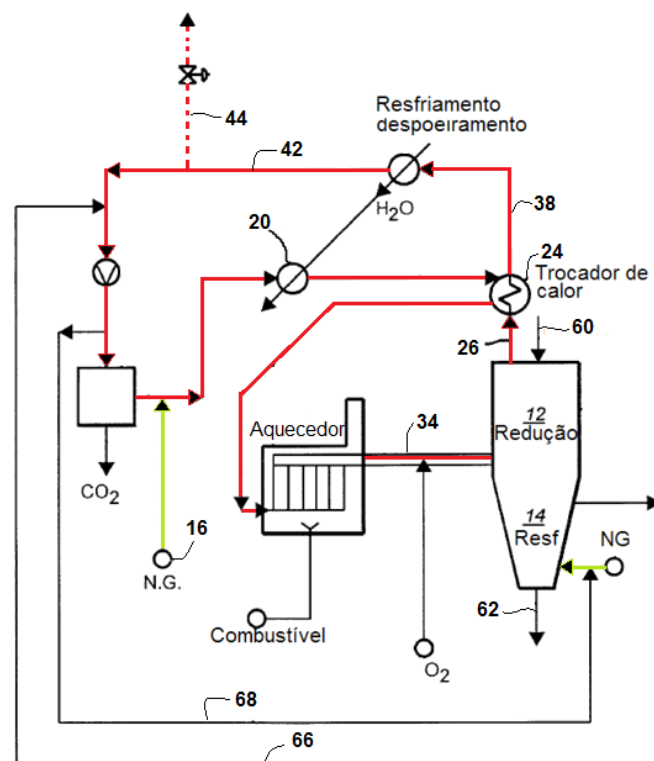


Figura 4. Fluxograma do processo Energiron ZR apresentado na patente US585057 [15] de 1996.

O funcionamento do reator de redução é semelhante ao mostrado anteriormente, com fluxo contracorrente de gases e sólidos.

Após a saída do reator, o gás de topo (26) passa por um trocador de calor (24) para um primeiro resfriamento e em seguida passa por um resfriador onde ocorre o despoeiramento e a precipitação de parte do H₂O contido no gás. Após resfriamento

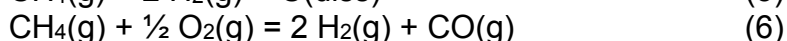
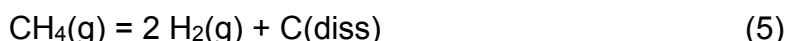
o gás passa por uma unidade de remoção de CO₂ e então é misturado com gás natural (16). O H₂O removido anteriormente do gás de topo é agora adicionado a mistura em 20 de forma a funcionar como agente oxidante da reforma do gás natural. Estes gases passam pelo trocador de calor 24 e são pré-aquecidos pelo gás de topo. Em seguida passam por um aquecedor e por fim oxigênio é adicionado em 34 para queima de parte dos gases combustíveis e aumento adicional da temperatura. Esta mistura é injetada no reator de redução. Com este esquema a reforma do gás natural ocorrerá dentro do reator de redução sendo o ferro metálico contido no ferro-esponja o catalisador das reações.

Parte do gás de topo (68) é desviada antes da unidade de remoção de CO₂ para o circuito de gás de resfriamento. Esta fração é misturada com gás natural e injetada na zona de resfriamento do reator. O gás flui contracorrente ao leito de ferro-esponja e é removido no topo da zona de resfriamento, de onde retorna ao circuito do gás de redução via 66.

A saída de gás 44 serve para retirada dos gases gerados durante a redução do minério.

As patentes relativas ao processo Energiron ZR trazem alguns dados sobre os fluxos [11-16]. O gás de topo deixa o reator entre 250°C e 450°C e após o trocador de calor 24 atinge temperaturas entre 170°C e 200°C. Após a adição de água em 20 o gás tem entre 5 a 12% de H₂O. A passagem pelo aquecedor eleva a temperatura a faixa de 850°C e 960°C, e a injeção de oxigênio faz com que os gases injetados na zona de redução estejam entre 1000°C e 1100°C. Esta faixa de temperatura é a mais alta apresentada entre as patentes, uma vez que parte desta energia será utilizada nas reações de reforma que são endotérmicas, além de aquecer o minério e promover as reações de redução.

A reforma do gás natural além de ocorrer segundo as reações 3 e 4 mostradas anteriormente também ocorre segundo as reações abaixo:



A reação 5 é facilitada pela presença de ferro onde o carbono pode se dissolver, enquanto que a reação 6 ocorre pela presença de oxigênio.

A patente mais recente do processo Energiron é a WO2014132130 [17] de 2013 que faz uma junção entre os fluxogramas da figura 3 e 4, de forma que operem em paralelo o conceito com e sem reformador. Portanto há um reformador na planta gerando gás redutor, mas parte do gás de topo é misturada com gás natural e oxigênio passando por um aquecedor como na figura 4. Todos estes gases são injetados juntos na zona de redução.

As demais patentes consultadas trazem modificações menos significativas para o fluxograma do processo com a injeção de gases redutores em outros pontos do reator, diferentes maneiras de controle do gás de resfriamento e produção de ferro-esponja quente. As patentes e suas principais contribuições estão apresentadas na tabela 3.

Tabela 3. Lista das patentes consultadas sobre o processo Hyl/Energiron.

Patente	Ano	Conteúdo
US3765872 e US3799521	1970 e 1973	Apresentação do processo Hyl/Energiron com um reformador a vapor e um reator de redução tipo cuba com fluxo contracorrente entre gases e sólidos.
US3770421	1971	Utilização do gás de topo na reforma.
US3779741 e US3889864	1971 e 1973	Entrada adicional de gás de redução pelo topo do reator para haver fluxo co e contracorrente com o leito de minério. O objetivo é aumentar a cinética das reações nas regiões superiores. O gás é retirado a meia altura da zona de redução.
US3816102	1971	As pressões das zonas de redução e resfriamento são controladas para que 25% do gás de redução flua para dentro da zona de resfriamento com o objetivo de aumentar a eficiência da redução.
US4150972	1977	Injeção de vapor a meia altura da zona de redução para controle da carburação do ferro-esponja a um máximo de 3% de carbono.
US4224057	1979	Controle da composição do gás de resfriamento pela medida de sua massa específica a fim de controlar a carburação do ferro esponja e controlar o <i>make-up</i> do gás de resfriamento
US4336063	1980	Adição de uma unidade de remoção de CO ₂ do gás de topo e utilização do calor sensível do gás reformado para geração de vapor.
US4338123 e US4370162	1981 e 1981	Otimização do processo pelo design da zona de transição para minimizar a mistura entre os gases de resfriamento e redução.
US4528030, US4668284, US4880458, US5110350, US585057 e US6039916	1983, 1985, 1988, 1989, 1996 e 1998	Apresentação do processo Hyl/Energiron ZR onde não há um reformador para geração do gás redutor. Metano é injetado na zona de redução juntamente com CO ₂ e H ₂ O e a reforma ocorre dentro do reator utilizando o Fe como catalisador.
US5078787	1990	Produção de ferro esponja quente. Não há injeção de gás de resfriamento e parte do gás de redução quente flui para a zona inferior do reator de redução.
WO2014132130	2013	Junção do conceito do processo Hyl/Energiron com e sem reformador, de forma que parte do gás redutor é gerado em um reformador externo e parte é gerado pela reforma dentro do reator de redução.

4 COMPARAÇÃO ENTRE OS PROCESSOS MIDREX E HYL-ENERGIRON

A partir das informações levantadas é possível observar e salientar as diferenças e semelhanças entre os processos Midrex e Energiron.

Ambos trabalham com reatores de redução do tipo cuba com duas zonas, uma de redução e outra de resfriamento do produto. Dependendo da operação a zona de resfriamento dá lugar a uma zona de manutenção da temperatura para descarga do ferro-esponja ainda quente. Os fluxos gasosos são contracorrente ao de sólidos em ambas as zonas. Os gases redutores são compostos principalmente de CO e H₂ provenientes da reforma de gás natural. Versões mais recentes dos processos trabalham com outras fontes de gás redutor, mas não foram objeto deste trabalho [18,19]. Por último, tanto o processo Midrex quanto as primeiras versões do processo Hyl trabalham com um reformador e reutilizam o gás de topo como parte do gás de redução.

As diferenças dizem respeito principalmente ao circuito do gás de redução e à reforma. No processo Midrex o gás de topo é utilizado como oxidante do gás natural na reforma que é estequiométrica em relação ao CO₂. O gás reformado é injetado diretamente no reator de redução. Para o processo Energiron o gás oxidante da reforma é vapor alimentado em excesso, e o gás reformado é resfriado para

eliminação deste excesso. Este resfriamento demanda a presença de estruturas para aquecimento do gás de redução. Estas diferenças apresentam um balanço energético diferente para os processos. Apesar disso, Kopfle [20] e Scarnati [21] apresentam o mesmo consumo de gás natural para os dois processos no valor de 9,6 GJ/t de ferro-esponja.

A composição do gás de redução é dependente do tipo de reforma, que para o processo Hyl é a vapor (reação 4) e para o processo Midrex é principalmente pela reação com CO₂ (reação 3). Desta forma a relação H₂/CO típicas do gás de redução do processo Hyl é de 3,5 mínimo e do processo Midrex é de 1,5 a 1,7⁰. Estas relações são explicadas pela estequiometria das reações 3 e 4 onde a reação com H₂O gera 3 H₂ para cada CO e a reação com CO₂ gera 1 H₂ para cada CO. Estas relações estequiométricas são próximas das obtidas na prática.

Outra diferença é a pressão de operação que para o processo Midrex é próxima da atmosférica e para o processo Energiron é entre 6 e 8 bar.

As diferenças com o processo Energiron ZR são mais significativas uma vez que não há um reformador. Por outro lado há a necessidade de aquecer o gás de redução, que já era uma operação presente nas versões anteriores do Energiron, mas não no processo Midrex. E há uma unidade de remoção de CO₂ para restaurar o poder redutor do gás de topo.

Apesar das diferenças apontadas, as características dos produtos e dos fluxos do processo dependerão também da operação dos processos e não só de sua concepção.

REFERÊNCIAS

- 1 International Energy Agency. World Energy Outlook 2013. 2013.
- 2 Midrex Technologies. 2013 World Direct Reduction Statistics. 2014. Disponível em: http://www.midrex.com/assets/user/news/MIDREX_World_DRI_Stats.pdf. Consultado em maio de 2015.
- 3 World Steel Association. Blast furnace iron production, 1980-2013. Disponível em: <http://www.worldsteel.org/statistics/statistics-archive/annual-iron-archive.html>. Consultado em maio de 2015.
- 4 Midland-Ross Corporation, Inc. Patente n. US3764123. Method of and Apparatus for Reducing Iron Oxide to Metallic Iron. Depositada em junho de 1968. Publicada em outubro de 1973.
- 5 Midrex Technologies. Midrex NG. Disponível em: http://www.midrex.com/assets/user/media/MIDREX_NG.pdf. Consultado em maio de 2015.
- 6 Spectrum Design & Consulting International, Inc. Patente n. WO9911571. Oxygen-Fuel Boost Reformer Process and Apparatus. Depositada em setembro de 1998. Publicada em março de 1999.
- 7 Kobel Steel. Midrex Process & Hotling Process. Site da internet. Disponível em: <http://www.kobelco.co.jp/english/engineering/products/dri/dri04.html>. Consultado em maio de 2015.
- 8 Midrex Technologies, Inc. Patente n. WO2015016956. Reducing Iron Oxide to Metallic Iron Using Natural Gas. Depositada em julho de 2013. Publicada em fevereiro de 2015.
- 9 Fierro Esponja, S.A. Patente n. US3765872. Method and Apparatus for the Gaseous Reduction of Iron Ore to Sponge Iron. Depositada em dezembro de 1970. Publicada em outubro de 1973.
- 10 Hylsa, S.A. Patente n. US4336063. Method and Apparatus for the Gaseous Reduction of Iron Ore to Sponge Iron. Depositada em setembro de 1980. Publicada em junho de 1982.

- 11 Hylsa, S.A. Patente n. US4528030. Method of Reducing Iron Ore. Depositada em maio de 1983. Publicada em julho de 1985
- 12 Hylsa, S.A. Patente n. US4668284. Method of Reducing Iron Ore. Depositada em julho de 1985. Publicada em maio de 1987
- 13 Hylsa, S.A de C.V. Patente n. US4880458. Start-up Method for a Direct Reduction Process Without an External Reformer. Depositada em maio de 1988. Publicada em novembro de 1989.
- 14 Hylsa, S.A de C.V. Patente n. US5110350. Method of Reducing Iron Ore. Depositada em novembro de 1989. Publicada em maio de 1992.
- 15 Hylsa, S.A de C.V. Patente n. US585057. Method for Producing Direct Reduced Iron with a Controlled Amount of Carbon. Depositada em setembro de 1996. Publicada em janeiro de 1999.
- 16 Hylsa, S.A de C.V. Patente n. US6039916. Apparatus for Producing Direct Reduced Iron with a Controlled Amount of Carbon. Depositada em outubro de 1998. Publicada em março de 2000.
- 17 Hyl Technologies S.A de C.V. Patente n. WO2014132130. Direct Reduction Process With Improved Product Quality and Process Gas Efficiency. Depositada em fevereiro de 2013. Publicada em setembro de 2014
- 18 Midrex Technologies, Inc. The Midrex Process. Agosto de 2014. Disponível em: http://www.midrex.com/assets/user/media/MIDREX_Process-Brochure.pdf. Consultado em maio de 2015.
- 19 J. Becerra e A. Martins. Alternative Energy Sources, CO2 Recovery Technology and Clean Environment Compliance – Integral Components of Energiron Technology. Iron and Steel Review. Vol 51, n. 8. pp 107 a 110. Janeiro de 2008.
- 20 J. Kopfle. Technology Development: A firm foundation + Continuous Improvement. 2007. Disponível em: http://www.midrex.com/assets/user/media/MIDREX_Tech_Development.pdf. Consultado em maio de 2015.
- 21 T. Scarnati. Innovative DR Technology for Innovative Steelmaking. MB North African Steel Conference. 2 a 5 de junho de 2008. Cairo, Egito.