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

**(11) PI 0417372-4 B1**

**(22) Data do Depósito:** 02/12/2004

**(45) Data de Concessão:** 14/03/2017

**(54) Título:** MÉTODO PARA RECUPERAÇÃO DAS ESPÉCIES DE VAPOR CONTENDO AL DE UM GÁS DE TOPO PRODUZIDO EM PELO MENOS UM FORNO DE FUSÃO REDUTORA

**(51) Int.Cl.:** C22B 21/02; C22B 5/06

**(30) Prioridade Unionista:** 04/12/2003 US 10/728,512

**(73) Titular(es):** ALCOA INC. ELKEM AS. CARNEGIE MELLON UNIVERSITY

**(72) Inventor(es):** RICHARD J. FRUEHAN; YUN LI; GERALD CARKIN

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"MÉTODO PARA RECUPERAÇÃO DAS ESPÉCIES DE VAPOR CONTENDO Al DE UM GÁS DE TOPO PRODUZIDO EM PELO MENOS UM FORNO DE FUSÃO REDUTORA"**.

Campo da Invenção

A presente invenção refere-se a um método de produção de $Al_4C_3$ adicional que é necessário para satisfazer as reações envolvidas na produção carbotérmica de alumínio por reação de vapores de gás de topo (off-gas) de $Al_2O$ e Al com carbonos selecionados para formar $Al_4C_3$, que é reciclado para um reator de fusão redutora onde reage para formar alumínio

Antecedentes da Invenção

A redução carbotérmica direta de alumina foi descrita nos relatórios de Patente U.S. Nºs 2 974 032 (Grunert et al.) e 6 440 193 B1 (Johansen et al.). Foi há muito tempo reconhecido que a reação total

$$Al_2O_3 + 3C = 2Al + 3CO \qquad (1)$$

ocorre, ou pode ser direcionada a ocorrer, geralmente em etapas como:

$$2Al_2O_3 + 9C = Al_4C_3 + 6CO \text{ (vapor)} \qquad (2)$$

$$Al_4C_3 + Al_2O_3 = 6Al + 3CO \text{ (vapor)} \qquad (3)$$

$$Al_2O_3 + 2C = Al_2O + 2CO \text{ (vapor)} \qquad (4)$$

$$Al2O3 + 4Al = 3Al2O \text{ (vapor)} \qquad (5), \text{ e}$$

$$Al = Al \text{ (vapor)} \qquad (6)$$

A reação (2) ocorre em temperaturas abaixo de 2000°C e geralmente entre 1900°C e 2000°C. A reação (3), que é a reação de produção de alumínio, ocorre em temperaturas mais altas de cerca de 2050°C. É um fato relevante que, além das espécies indicadas nas reações (2) e (3), espécies voláteis incluindo Al gasoso, reação (6), e subóxido de alumínio gasoso, isto é $Al_2O$, são formadas nas reação (4) ou (5), e são arrastadas com o gás de saída. Se não recuperadas, estas espécies voláteis representarão uma perda no rendimento de alumínio e um grande montante de energia associado com as etapas de redução e vaporização.

No processo de redução carbotérmica total, os gases $Al_2O$ e Al

são recuperados por reação dos mesmos com carbono em um reator separado, usualmente denominado unidade de recuperação de vapor ou reator de recuperação de vapor, como ensinado, por exemplo, no Pedido de Patente U.S. N° 6.530.970 B2 (Lindstad). Lá, um gás carbono-hidrogênio, como metano, butano, acetileno, ou similar foi craqueado para prover um carbono finamente disperso que seria depositado sobre partículas semente de carbono. Isto exigiu uma etapa de craqueamento extra. Dependendo da composição de gás e temperatura de reação, o produto de reação com carbono pode ser $Al_4C_3$, uma escória líquida ($Al_4C_3$ - $Al_2O_3$) ou os gases podem simplesmente condensar como $Al_2O_3$. É desejável formar $Al_4C_3$ porque este é necessário no forno de fusão redutora e a energia associada com o Al e $Al_2O$ é recuperada como energia química valiosa e pode ser retornada ao reator de fusão redutora. Se o $Al_2O_3$ e o carbono se formam por condensação, a energia é liberada como calor no reator de recuperação de vapor, e um montante muito pequeno é retornado ao processo. Se uma escória de $Al_4C_3$-$Al_2O_3$ se forma, todo o Al e alguma energia são recuperados. Entretanto, o produto líquido pode causar formação de pontes entre partículas no reator tornando difícil operar o reator de recuperação de vapor.

Outras patentes relacionadas à redução carbotérmica para produzir alumínio incluem Relatórios de Patente U.S. N$^{os}$ 4.486.229 e 4.491.472 (Troup et al, e Stevenson et al.). Zonas de reação duais são descritas no relatório de Patente U.S. N° 4.099.959 (Dewing et al.), onde gases de saída passam através de material de carbono granulado em contracorrente com carvão fresco ou coque "verde" em um lavador de gás. No relatório de Patente U.S. N° 4.261.736 de Dewing et al, o gás de saída contendo vapor de Al e $Al_2O$ é posto em contato com carbono particulado em um leito fluidizado mantido em uma temperatura acima da temperatura na qual oxicarboneto de alumínio pegajoso se forma e onde carbono aquecido enriquecido com $Al_4C_3$ é removido do leito fluidizado. Quando se usam partículas de carbono como ensinado nesta patente, a área superficial de cada partícula de carbono pode eventualmente se tornar coberta por produtos de reação e a velocidade de reação será assim reduzida já que o gás deve penetrar na camada de

produtos de reação de cada partícula de carbono para continuar a reação. Somente uma parte do carbono nas partículas de carbono será, assim, reagida a $Al_4C_3$. Conseqüentemente a eficiência da reação é baixa. Além disso, vapores de Al e $Al_2O$ fluem mais para o alto do reator formando escória ou condensando, e carbono não reagido penetra no reator de fusão redutora principal, o que é indesejável.

Na patente canadense N° 1.185.435 (Sood et al.) um leito recheado com carbono consistindo total ou parcialmente em carbono "ativo" total converte fumaças de Al e $Al_2O$ diretamente em $Al_4C_3$. O carbono "ativo" é considerado qualquer forma de carbono possuindo uma área superficial específica grande e conseqüentemente baixa resistência, de modo que o produto de reação $Al_4C_3$ resultante não adere fortemente às partículas de carbono e/ou é muito poroso e aberto, de modo que a deposição do produto de reação não resulta em cementação das partículas de carbono umas nas outras.

A variedade de espécies de madeira que podem ser usadas para fabricar carvão vegetal é largamente variada, como descrito na FAO FORESTRY PAPER 41 (1987) "Simple Technologies for Charcoal Making" (Tecnologias Simples para Fabricação de Carvão vegetal) http://www.fao.org/docre/x5328e/5328e00.htm, 19/8/2002, e inclui Dakama, Wallaba, Kautaballi, madeira dura tropical, carvalho, coco e Eucalyptus Saligna. Relatório de Patente U.S. N° 6.124.028 (Nagle) também discute carbonos ativados e carvão vegetal e produtos de madeira carbonizados / carbono polímero, mencionando o uso de Lignum, Bordo, Carvalho, Tília americana, Pinho, Sequóia, Pau-de-Balsa e Choupo. Os produtos de madeira são descritos como úteis para mobílias, sapatas de freio, equipamentos de esporte, tubulações, rotores de freio e similares.

No processo carbotérmico, o tipo de carbono usado será importante para melhorar a formação de $Al_4C_3$ e diminuir a formação de $Al_2O_3$ no reator de recuperação de vapor. Velocidades de reação e considerações termodinâmicas são importantes. O que é necessário é um método eficiente para recuperação das espécies voláteis contendo Al e redução da percenta-

gem de 25% de energia perdida e 25% de alumínio perdido que sai como gás. Assim, um dos principais objetivos desta invenção é prover um processo de produção de alumínio melhorado, mais econômico e eficaz em energia pelo uso de material novo ou grandemente melhorado no reator de gás de topo.

Sumário da Invenção

As necessidades acima são satisfeitas e os problemas acima resolvidos por fornecimento de um método para recuperação de espécies na forma de vapor contendo alumínio (Al e $Al_2O$) de um gás de topo produzido em pelo menos um forno de fusão redutora durante redução carbotérmica de alumina para formar alumínio, onde o gás de topo inclui CO, Al (vapor) e $Al_2O$ (vapor) que é subóxido de alumínio compreendendo: (a) direcionar o referido gás de topo a um reator fechado em uma temperatura elevada; (b) suprir carvão vegetal tendo porosidade de cerca de 50% em volume a 85% em volume, e uma densidade aparente de cerca de 0,4 g/cm$^3$ a 0,7 g/cm$^3$, ao reator fechado; e (c) colocar o carvão vegetal em contato com o gás de topo para formar um produto contendo $Al_4C_3$. Preferivelmente, o carvão vegetal tem um diâmetro médio de poro de cerca de 0,05 μm a cerca de 2,00 μm. O termo "subóxido de alumínio" usado aqui pretende abranger $Al_2O$ e compostos tendo razões de alumínio para oxigênio diferentes de 2: 1. Um carvão vegetal que é particularmente útil como leito de catalisador no reator é um carvão vegetal de eucalipto. O termo "temperatura elevada" significa de cerca de 1550°C a cerca de 2050°C.

A porosidade deve ser de pelo menos cerca de 50% em volume para acomodar a alteração de volume quando o carbono é convertido em $Al_4C_3$. Se a porosidade for baixa demais, os cristais de $Al_4C_3$ encherão ou bloquearão os poros inibindo o gás de reação de entrar em contato com o carbono não reagido. Por exemplo, quando um carbono de baixa porosidade é usado $Al_4C_3$ se forma na superfície externa do carbono mas não em seu interior. A porosidade deve ser relativamente uniforme com a maior parte dos diâmetros médios de poro entre cerca de 0,05 μm e cerca de 2,00 μm. Por exemplo, coque metalúrgico tem uma porosidade relativamente alta, su-

perior a 50% em volume, mas os poros podem ser de 200 μm ou mais e outros menores que 0,1 μm. Portanto a porosidade é primariamente associada com um número relativamente pequeno de poros grandes. Nesse caso as superfícies destes poros grandes reagem, mas a maior parte do carbono não reage porque os poros se tornam bloqueados. Por outro lado se a porosidade for superior a cerca de 85 % em volume o leito de catalisador não terá resistência suficiente para ser usado em um reator operando em contracorrente.

Um tipo de carvão vegetal fica acima da variedade de produtos de carbono utilizados em processos metalúrgicos incluindo recuperação de vapor carbotérmico em redução carbotérmica de alumina em termos da porosidade e diâmetro de poro uniforme para permitir que $Al_4C_3$ se forme profundamente na partícula de carbono ao invés de obstruir os poros. Nesta forma de carvão vegetal, as reações continuam porque os vapores contendo Al (Al e $Al_2O$) podem se difundir através dos poros e reagir para formar carboneto de alumínio ao invés de formar um material que preencha os poros causando a interrupção da reação. O carvão vegetal é preferivelmente feito de eucalipto, no máximo da preferência da variedade brasileira Eucalyptus Camaldulensis. Este material tem um tamanho de poros uniforme como visto na fgura 4. Este material tem uma porosidade entre 55% e 65% e tem distribuição / diâmetro de poros relativamente uniforme, como indicado na área A da figura 4. Também possui um baixo teor de cinzas, de cerca de 2% a 4%.

O uso de eucalipto como descrito acima aumenta a velocidade de formação de $Al_4C_3$ de mais de 100 % em comparação com outras formas de carbono. Permite conversão completa ou quase completa (de pelo menos 85 %) de carbono a carboneto em comparação com menos de 30% para outras formas de carbono. Além disso, se os vapores de Al e $Al_2O$ não formarem carboneto eles simplesmente condensarão de modo que muito da energia será perdida, ou formarão uma escória que prejudicará o escoamento do gás pelo reator em contra corrente, prejudicando seu desempenho.

Breve Descrição dos Desenhos

A invenção é adicionalmente descrita com referência aos dese-

nhos não-limitativos anexos em que:

A figura 1 é um fluxograma mostrando um exemplo de um sistema completo de um processo de redução carbotérmica para a produção de alumínio;

A figura 2 é uma seção transversal idealizada ampliada da permeação de $Al_4C_3$ para o interior dos poros de partículas de carbono de carvão vegetal de eucalipto usadas no reator de gás de topo, mostrando que os poros permanecem pelo menos parcialmente abertos permitindo a continuação da reação para formar $Al_4C_3$ pela reação de $Al_2O$ gasoso com o carbono;

A figura 3 é um diagrama esquemático do equipamento experimental usado para reação de amostras de carbono; e

A figura 4 é um gráfico de carvão vegetal de eucalipto em termos de volume específico de poros versus diâmetro médio de poros com uma faixa útil mostrada como área A, dentro das linhas 100, 110, 120 e 130, em que 80% do volume de poros possui diâmetros na faixa de 0,05 a 2,0 micrômetros (μm), entre as linhas 100 e 110.

Descrição Detalhada das Modalidades Preferidas

A figura 1 ilustra uma modalidade de um processo de reação carbotérmica para prover metais como alumínio, recuperação de Al e $Al_2O$ nos gases de saída como $Al_4C_3$, e passagem do $Al_4C_3$ para o forno de fusão redutora. Na figura 1, fluxos de gás são mostrados como linhas tracejadas e fluxos de sólidos e substâncias fundidas são mostradas como linhas sólidas.

Na figura 1, o gás de topo 3, 4 de um forno de fundição carbotérmico contendo um primeiro estágio 1 e possivelmente um segundo estágio 2 é conduzido por meios dos tubos para um reator de gás de topo fechado 5 operando em uma temperatura de cerca de 2000°C. Este reator 5 pode ser um reator de leito móvel em contracorrente, que operaria a uma temperatura de topo de cerca de 1600°C a cerca de 1800°C. Poderia haver mais de um desses reatores, por exemplo, um para o estágio um do forno de fusão redutora 1, e um para o estágio dois do forno de fusão redutora 2. O reator 5 poderia também ser um leito fluidizado ou uma série de leitos fluidiza-

dos. Os componentes contendo Al do gás de topo que penetra no reator 5 reagem com o carbono 7 para formar $Al_4C_3$. O $Al_4C_3$ 6 é removido do reator e conduzido ao estágio 2 do forno carbotérmico através do tubo.

O gás do reator 5 contém principalmente CO, possivelmente algum $H_2$ proveniente da parte volátil do carvão vegetal e pouco ou nenhum Al ou $Al_2O$. O gás de topo do reator 5 tem um alto valor de energia como CO quente e poderia ser usado para produzir energia elétrica em uma turbina a gás ou caldeira convencional. Espécies de vapor de alumínio terão reagido a carboneto ou condensado a $Al_2O_3$ e C. O $Al_4C_3$ e carbono não reagido são alimentados ao segundo estágio do forno de fusão redutora carbotérmico por meio do tubo 6. Uma liga líquida de Al-C sai do estágio 2 do forno carbotérmico como mostrado na figura 1, onde (s) significa sólido, (v) significa vapor e (liq) significa líquido.

Em qualquer processo de redução carbotérmica para alumínio, são necessárias temperaturas extremamente altas (> 2000°C). Nestas temperaturas uma grande quantidade de espécies gasosas de Al e $Al_2O$ são associadas com o gás de topo CO. Dependendo da temperatura e composição do material fundido ($Al_2O_3$ - $Al_4C_3$), as pressões de $Al_2O$-Al podem ser de 0,2 atm ou mais. Isto poderia representar mais de 25% do metal alumínio produzido que deixa o forno como gás. Para o processo ser econômico, o alumínio no gás e a energia consumida na produção de espécies de vapor contendo Al devem ser recuperados no processo. A perda de massa potencial de Al é óbvia, mas igualmente importante é que uma grande porção da energia suprida ao processo é consumida produzindo estas espécies no estado vapor. Dependendo das condições de operação, a energia perdida poderia ser de 25% ou mais.

Para investigar a velocidade de reação de vapores de $Al_2O$ e Al com carbono é necessário produzir estas espécies e ter conhecimento de suas pressões. Uma maneira de obter isso é reagir $Al_2O_3$ com carbono para formar carboneto de alumínio como é feito no processo atual de redução carbotérmica. À medida que a escória de $Al_2O_3$ fundida é aquecida na presença de carbono na primeira etapa ou estágio, o $Al_2O_3$ é reduzido para for-

mar $Al_4C_3$ a cerca de 2000°C.

$$Al_2O_3 + 6\ C = Al_4C_3 + 3\ CO$$

Durante este processo vapores de Al e $Al_2O$ são formados. Se for assumido equilíbrio, a pressão de vapor pode ser calculada a partir de qualquer reação relevante. Por exemplo, para $Al_2O$:

$$Al_2O_3 + 2\ C = Al_2O\ (g) + 2\ CO$$

À medida que a temperatura é aumentada acima de cerca de 2050°C a 2080°C, é produzido Al metálico contendo carbono em solução pela seguinte reação:

$$Al_4C_3 + Al_2O_3 = 6\ Al + 3\ CO$$

e gases Al e $Al_2O$ são produzidos em pressões parciais mais altas. Os vapores de Al e $Al_2O$ reagem, então, na unidade de recuperação de vapor formando $Al_4C_3$ e escória $Al_4C_3$ - $Al_2O_3$, ou condensam como C e $Al_2O_3$. O cálculo das pressões de vapor de $Al_2O$ e Al produzidos, bem como seu produto de reação subseqüente com carbono exige conhecimento das energias livres de formação e das atividades das espécies relevantes. O Al e $Al_2O$ reagem com carbono no reator de recuperação de vapor pelas seguintes reações:

$$2\ Al_2O + 5\ C = Al_4C_3 + 2\ CO$$

$$4\ Al + 3\ C + Al_4C_3$$

Foi verificado, entretanto que várias formas de carbono possuem propriedades muito diferentes que podem auxiliar ou dificultar a formação de $Al_4C_3$. Foi verificado que, com carbono em forma de grafita, coque metalúrgico de baixa porosidade, coque de petróleo, e coque metalúrgico de alta porosidade como um todo, mas de porosidade não uniforme, o $Al_4C_3$ não se forma em grande quantidade. Uma vez que o carboneto começa a se formar ele enche a superfície dos poros, impedindo reação adicional, se a porosidade for menor que cerca de 50% em volume. Coque metalúrgico de alta porosidade, com cerca de 51% em volume de porosidade pode ser composto de um número muito pequeno de poros muito grandes e numerosos poros menores. Novamente, a reação pára uma vez que estes pequenos poros são preenchidos. Assim, além de alta porosidade, os poros devem ter tama-

nho uniforme.

Um fato importante foi a observação de que certos tipos de carvão vegetal com mais de 50 % em volume de porosidade reagiram extensivamente formando $Al_4C_3$ quando expostos a gás CO-Al-$Al_2O$ gerado pela redução de $Al_2O_3$ por carbono. A alta porosidade é essencial, já que a velocidade de reação é controlada pela difusão do gás de reação através dos poros da camada de produto $Al_4C_3$. Se os poros são preenchidos completamente ou quase totalmente preenchidos a reação pára. Há uma alteração significativa no volume de poros na passagem de carbono a carboneto à medida que os poros existentes no carbono original são preenchidos com cristais de carboneto, como é confirmado por análise SEM. Para acomodar este aumento de volume e manter porosidade razoável na camada de carboneto a porosidade do carbono original deve ser muito alta. Além disso, a porosidade deve ser uniforme. Um dos coques metalúrgicos testados tinha alta porosidade, mas não reagia extensivamente. O coque tinha poucos poros grandes, mas a maior parte do coque não era muito porosa. A área associada com os grandes poros era pequena quando comparada com o carvão vegetal.

É também muito importante notar que outra exigência maior para o carbono usado na redução carbotérmica é o montante de cinzas. A cinza normalmente consiste em $SiO_2$, óxidos de ferro, outros óxidos e sulfeto de ferro. Estes óxidos e sulfetos serão reduzidos no processo, e o silício, ferro, etc. estarão no alumínio final e será difícil removê-los. Novamente carvão vegetal selecionado preenche melhor esta necessidade; ele contém o menor montante de cinzas de quaisquer dos carbonos testados, exceto grafita, que não reage e não é uma fonte prática de carbono.

Como mostrado na figura 2 selecionada, carvão vegetal de alta porosidade, e baixo teor de cinzas, preferivelmente carvão vegetal de eucalipto 20, mostrado em forma idealizada ampliada, tendo matriz porosa com um grande numero de poros relativamente uniformes interconectados 22, permite que os gases de saída se juntem e formem cristais de $Al_4C_3$ 24, não só na superfície 26 da partícula de carvão vegetal mas bem no interior da

estrutura do poro, como mostrado nos pontos 28 até uma zona de interface 30 mostrada pela linha pontilhada.

Foi verificado que carvão vegetal de eucalipto, preferivelmente carvão vegetal de uma espécie brasileira de Eucalyptus Camaldulensis possui as propriedades adequadas para uso no reator de gás de topo. A tabela 1 mostra as propriedades do carvão vegetal de eucalipto brasileiro.

Tabela 1

| Determinações - Base Úmida (como recebido) | | | |
|---|---|---|---|
| % de umidade: 10,5 | | % de carbono fixo: 71,3 | |
| **Determinações - Base Seca** | | | |
| % na cinza | | | |
| % de cinzas | 2,7 | % $SiO_2$ | 37,3 |
| % voláteis | 17,6 | % $Fe_2O_3$ | 4,9 |
| % carbono fixo | 79,7 | % $Al_2O_3$ | 2,9 |
| Peso (g/l) | 0 | % $TiO_2$ | 0,2 |
| % P: | 0,000 | % CaO | 27,8 |
| % S: | 0,000 | %MgO | 6,1 |

Figura 4, área A entre as linhas 100 e 110 também fornece a faixa útil de porosidade para este carvão vegetal, onde pelo menos 80 % dos poros possuem um diâmetro médio na faixa de cerca de 0,05 micrômetros a cerca de 2,0 micrômetros.

Exemplos

Um dos maiores obstáculos no estudo da reação de Al e $Al_2O$ gasosos com carbonos é gerar estes gases em quantidades suficientes. Para isso, são necessárias temperaturas de mais de 2000°C. Um diagrama esquemático do equipamento experimental especialmente projetado é mostrado na figura 3. Os fundidos usados para gerar os vapores foram aquecidos em um cadinho de grafita 40 (17,5 cm de ID) em um forno de indução de 65 kw 42. O reator 44, tendo um visor óptico 58, foi equipado com uma tampa estanque 46 e uma chaminé 48 também com uma tampa 54. Cerca de 5 kg a 7 kg de uma escória ($Al_2O_3$ - $Al_4C_3$) 50 foram usados após fusão para gerar os vapores. A temperatura do fundido e no local 52 da amostra foram

medidas com um termopar de tungstênio - rênio (5% de W-Re) que é capaz de medir temperaturas de até 2200°C. Um pirômetro óptico bicolor foi também usado para medir a temperatura. As duas técnicas de medição de temperatura concordaram num limite de 10°C. O forno foi continuamente submetido à varredura com argônio para evitar oxidação excessiva. A composição do gás de topo fornecida através do tubo de amostragem de gás de topo 56 foi medida por um espectrômetro de massa em linha. As espécies primárias foram CO, Ar e $N_2$; todas as espécies contendo Al reagiram ou condensaram antes de entrar no espectrômetro de massa.

Vários tipos diferentes de carbono foram usados incluindo carvão vegetal, coque, coque de petróleo ("pet") e grafita como amostra 52. Antes da reação os carbonos usados foram examinados em um SEM (*Scanning Electron Microscope* - microscópio eletrônico de varredura). Além disso, foram medidas a densidade aparente, porosidade, e tamanho médio de poros. As amostras de carbono eram na forma de cilindros, de cerca de 25 mm de diâmetro por 25 mm de altura. A amostra de carbono foi fixada a uma barra de grafita fazendo um furo na amostra 53 através do qual a barra foi colocada e presa com uma porca de grafita 62.

A escória continha cerca de 4% em massa de carbono. Esta escória não estava saturada com $Al_4C_3$ a 2000°C de modo que o $Al_2O_3$ reagiu com carbono produzindo $Al_4C_3$, CO, Al(g) e $Al_2O$ (g). Uma vez obtida a desejada temperatura, e os vapores sendo gerados, as amostras de carbono foram baixadas no interior da chaminé e reagiram por um período de tempo especificado sendo, então retiradas. As amostras foram rapidamente transferidas para uma câmara de resfriamento na temperatura ambiente, continuamente varrida com argônio, para evitar oxidação excessiva dos produtos de reação ou do carbono. As amostras foram geralmente montadas e examinadas em um SEM com análise das fases. Em uns poucos casos as amostras foram analisadas quimicamente.

Em alguns experimentos, as amostras de carbono foram inicialmente mantidas num local mais alto na chaminé onde a temperatura era de cerca de 1930°C. Como discutido na próxima seção, nesta temperatura deve-se formar uma escória de ($Al_2O_3$ - $Al_4C_3$). Em vários experimentos, a a-

mostra foi mantida em cerca de 1930°C por 10 a 20 minutos e então, retirada para confirmar que a escória se formou sobre a amostra de carbono. Em três experimentos subseqüentes, após manutenção das amostras a cerca de 1930°C por 15 minutos, esta foi baixada a um local onde a temperatura era de 1950°C onde seria formado o carboneto. Estes experimentos foram realizados para determinar se a escória formada inibiria a difusão do $Al_2O$ e Al no carbono e assim impediria a formação do carboneto.

Nos presentes experimentos, a escória ($Al_4C_3$ - $Al_2O_3$) que não é saturada com carboneto é aquecida a cerca de 2000 - 2020°C. Assim ocorre uma reação de redução. Para evitar oxidação e estimar a taxa de geração de CO foi também utilizado fluxo de Ar nos experimentos. A presença de Ar afeta as reações, pressões de $Al_2O$ e Al e sua reação subseqüente com carbono. O gás resultante medido pelo espectrômetro de massa foi de 50 - 55% de CO e 45 - 50% de Ar. A 2000°C com o Ar e o CO nesta razão as pressões de vapor de $Al_2O$ e Al são de 0,12 e 0,042 atmosferas respectivamente. Se esta mistura gasosa de CO-Ar-$Al_2O$-Al é, então, reagida com carbono, $Al_4C_3$ se formará numa escória de $Al_2O_3$-$Al_4C_3$ a 1930°C e formas de carboneto puro a 1950°C. As pressões de equilíbrio de $Al_2O$ e Al são de 0,047 e 0,020 respectivamente com o carboneto a 1950°C. Existem incertezas na termodinâmica com relação às pressões de equilíbrio e as temperaturas nas quais as fases se formam. A informação dada acima representa as melhores estimativas disponíveis no momento.

A densidade aparente, porosidade e tamanho médio de poro de vários tipos de carbonos usados nos experimentos são listados abaixo na tabela 2.

Tabela 2

| | Densidade aparente ($g/cm^3$) | Diâmetro médio de poros, μm | Porosidade aberta % | Porosidade total % |
|---|---|---|---|---|
| Coque met. A* | 1,0378 | 0,0205 | 24,15 | 50,5 |
| Coque Pet* | 1,6003 | 0,0302 | 24,71 | 23,8 |
| Coque met. B* | 0,919 | 0,0907 | 50,35 | 56,2 |
| Carvão vegetal de Eucalipto | 0,5165 | 0,0655 | 61,68 | 75,4 |

*Exemplos comparativos

São fornecidas duas medições de porosidade. Porosidade total é computada a partir da densidade aparente. Em imagens típicas de SEM para madeira, o carvão vegetal tem uma grande porosidade uniforme. Embora vários tipos de carbono tenham sido usados, o carvão vegetal de eucalipto foi, de longe, o que reagiu melhor. Como será descrito, $Al_4C_3$ se formou sobre e no interior do carvão vegetal; com coque Pet houve alguma reação, enquanto com grafita somente ocorreram reações de condensação na superfície externa da amostra de carbono.

As fases presentes foram primariamente detectadas usando uma análise SEM e análise química. Como mencionado, com os carbonos mais densos como grafita houve somente condensação de $Al_2O_3$ com C formados presumivelmente pelas seguintes reações:

$$Al_2O\ (g) + 2CO = Al_2O_3 + 2\ C$$

$$2\ Al(g) + 3\ CO + Al_2O_3 + 3\ C$$

deve ser notado que mesmo com o carvão vegetal se as amostras não foram efetivamente preaquecidas, somente condensação de $Al_2O_3$ e C ocorreu nas superfícies. Com o carvão vegetal de eucalipto e em menor grau com coque pet, $Al_4C_3$ ou uma escória de $Al_4C_3$ - $Al_2O_3$ se formou dependendo da temperatura da amostra. Em geral, se a temperatura da amostra passou de 1950°C pouca ou nenhuma reação ocorreu, entre 1940 e 1960°C $Al_4C_3$ se formou, a 1910°C - 1930°C uma escória se formou, enquanto abaixo de 1910°C somente ocorreu condensação. Estes resultados estão razoavelmente de acordo com as predições da termodinâmica.

As fotografias SEM da interface carboneto-carbono, de carboneto se formando nos poros e da formação de escória mostraram que a interface entre o carbono não reagido e a fase carboneto era bem distinta e fácil de se identificar; notou-se uma pequena região de carbono parcialmente reagido. Cristais de carboneto começam a crescer para dentro da porosidade do carbono, e quando há primariamente $Al_4C_3$ a porosidade é grandemente reduzida. A escória líquida é densa e é mais provável que desacelere qualquer reação adicional. A velocidade e o mecanismo de controle de velocida-

de são importantes para a formação de $Al_4C_3$. A observação por SEM indicou encolhimento do núcleo não reagido de carbono sugerindo que a velocidade é controlada por difusão de Al(g) e $Al_2O$(g) através da camada do produto $Al_4C_3$.

Nos casos de uso de grafita, coque metalúrgico, coque de petróleo e coque metalúrgico (B), $Al_4C_3$ não se formou em grande quantidade. Uma vez que o carboneto começa a se formar ele preenche os poros na superfície e impede reação adicional se a porosidade for baixa, menos de cerca de 50% em volume. Coque metalúrgico (B) tinha realmente uma grande porosidade. No entanto, esta consistia em poucos poros grandes e numerosos poros pequenos. Novamente a reação pára quando estes pequenos poros são preenchidos. Assim, além de alta porosidade, os poros devem ter tamanho uniforme como é o caso do carvão vegetal de eucalipto.

Vários tipos de carbono que poderiam ser usados no processo não puderam ser transformados em partículas simples. Assim, os pedaços de carbono foram simplesmente colocados em uma lata. A informação obtida destes experimentos foi limitada. Os resultados realmente confirmaram que o carvão vegetal reagiu para fornecer carboneto e em temperaturas mais baixas houve formação de escória ou condensação simples de $Al_2O_3$. O coque pet e metalúrgico não reagiram para formar $Al_4C_3$ e quase só houve formação de condensado de $Al_2O_3$.

Os resultados experimentais indicaram qual tipo de carbono deve ser usado no reator de recuperação de vapor utilizado na redução carbotérmica. Carvão vegetal, preferivelmente carvão vegetal de eucalipto com mais de 60% em volume de porosidade, reagiu extensivamente formando $Al_4C_3$ quando exposto ao gás de CO-Al-$Al_2O$ gerado a partir da redução de $Al_2O_3$. A alta porosidade é essencial já que a velocidade de reação é controlada pela difusão do gás de reação através dos poros da camada de produto ($Al_4C_3$). Como há uma alteração significativa de volume na passagem de carbono para carboneto os poros existentes no carbono original foram preenchidos com cristais de carboneto. Isto foi confirmado por análise por SEM. Para acomodar este aumento de volume e manter porosidade razoável na

camada de carboneto, a porosidade do carbono original deve ser muito alta, superior a 50% em volume ou 60% em volume.

Além disso, a porosidade deve ser relativamente uniforme. Um dos coques metalúrgicos testados tinha uma alta porosidade, mas não reagiu extensivamente. O coque tinha alguns poros grandes, mas a maior parte do coque não era muito porosa. A área associada com os grandes poros era pequena comparada ao carvão vegetal.

Outra exigência para o carbono usado na redução carbotérmica é o montante de cinzas. A cinza normalmente consiste em $SiO_2$, óxidos de ferro, outros óxidos e sulfeto de ferro. Estes óxidos e sulfetos serão reduzidos no processo, produzindo ferro que é difícil de remover do produto. Novamente, o carvão vegetal preenche melhor este requisito; ele contém o menor montante de cinzas de qualquer dos carbonos testados, exceto grafita que não reage e não é uma fonte prática de carbono. O teor de cinzas deve ser de cerca de 6% em peso ou menos, preferivelmente de cerca de 2% em peso a 4% em peso, com base no peso do carbono fixo no carvão vegetal.

Tendo descrito as modalidades presentemente preferidas, deve ser entendido que a invenção pode ter outras modalidades dentro do escopo das reivindicações anexas.

## REIVINDICAÇÕES

1. Método para recuperar espécies de vapor contendo Al de um gás de topo (3, 4) produzido em pelo menos um forno de fusão redutora durante redução carbotérmica de alumina para formar alumínio, onde o gás de topo (3, 4) inclui CO, vapor de Al e subóxido de alumínio, o método **caracterizado** por compreender:

(a) direcionar o referido gás de topo a um reator fechado (5);

(b) suprir carvão vegetal (7, 20) tendo uma porosidade de 50% em volume a 85% em volume, e uma densidade aparente de 0,4 g/cm$^3$ a 0,7 g/cm$^3$, ao reator fechado (5); e

(c) colocar o carvão vegetal (7, 20) em contato com o gás de topo para formar um produto contendo $Al_4C_3$ (6).

2. Método de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o carvão vegetal (7, 20) tem um diâmetro médio de poro de 0,05 μm a 2,00 μm.

3. Método de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o carvão vegetal (7, 20) tem um volume específico de poros entre 100 mm$^3$/g e 1100 mm$^3$/g.

4. Método de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o carvão vegetal (7, 20) é carvão vegetal de eucalipto.

5. Método de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o carvão vegetal (7, 20) é de Eucalyptus Camalduensis.

6. Método de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de onde na etapa (c) há uma difusão de uma porção do $Al_4C_3$ (6) formado para a microestrutura, impregnando uma porção de poros (22) sem formar uma camada densa superior de cobertura de escória.

7. Método de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o carvão vegetal (7, 20) tem um teor de cinzas de 2% a 4 % com base no peso de carbono fixo do carvão vegetal (7, 20).

8. Método de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o carvão vegetal (7, 20) tem um grande número de poros interconectados (22) .

9. Método de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o reator fechado (5) é um reator de leito móvel em contracorrente.

10. Método de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o reator fechado (5) é pelo menos um reator de leito fluidizado.

11. Método de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o carvão vegetal (7, 20) da etapa (c) produz pelo menos uma conversão de 85% do carbono no carvão vegetal (7, 20) em carboneto como $Al_4C_3$ (6).

12. Método de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de o $Al_4C_3$ (6) formado na etapa (c) é retornado ao pelo menos um forno de fusão redutora (1, 2) para redução carbotérmica adicional.

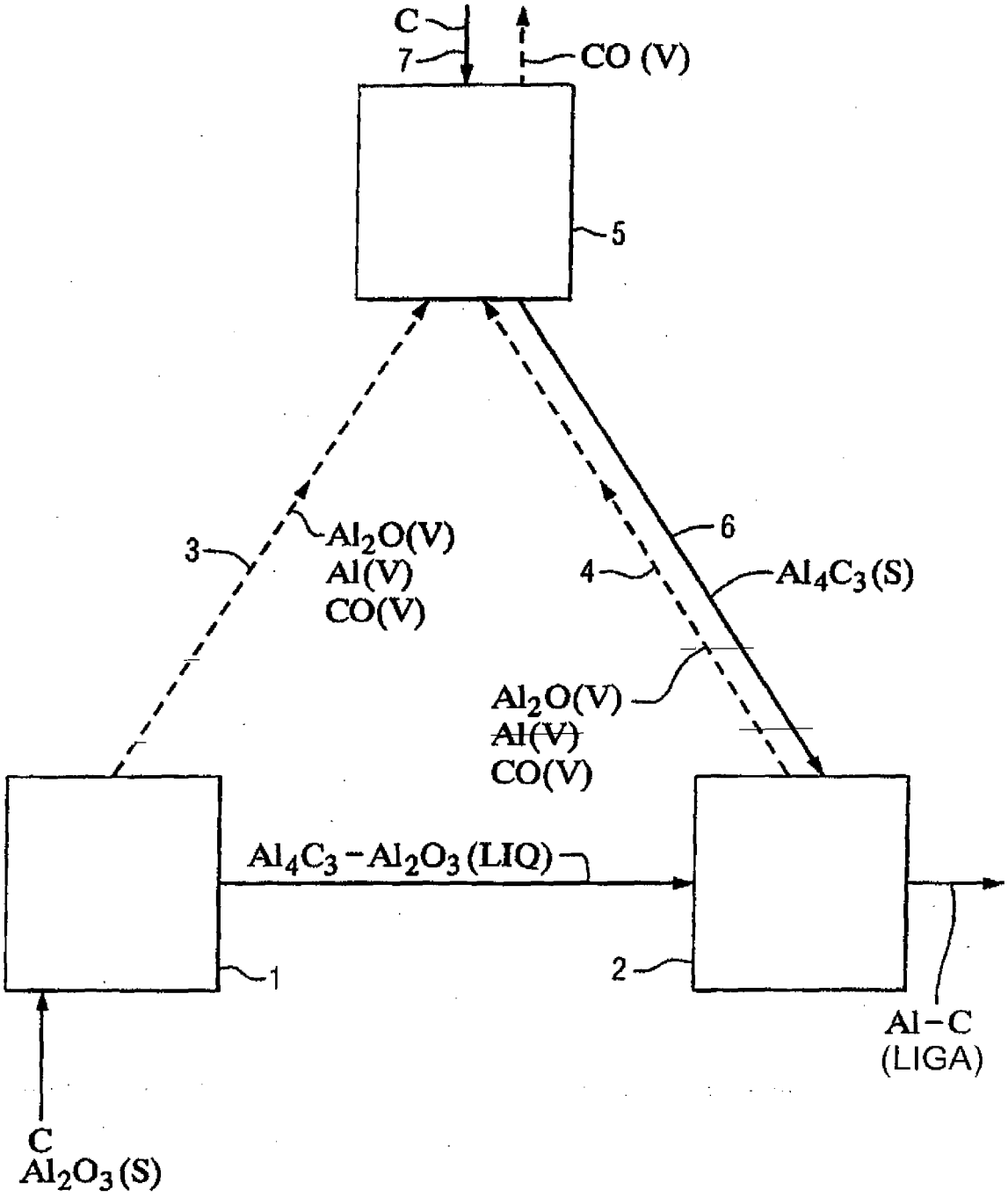

C
7
CO (V)
5
3
$Al_2O(V)$
Al(V)
CO(V)
4
6
$Al_4C_3(S)$
$Al_2O(V)$
Al(V)
CO(V)
$Al_4C_3 - Al_2O_3(LIQ)$
1
2
Al–C
(LIGA)
C
$Al_2O_3(S)$

*FIG. 1*

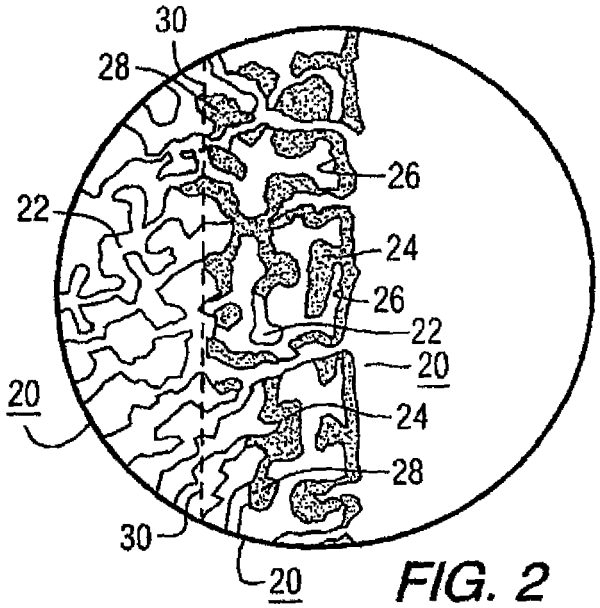

30
28
26
22
24
26
22
20
20
24
28
30
20

FIG. 2

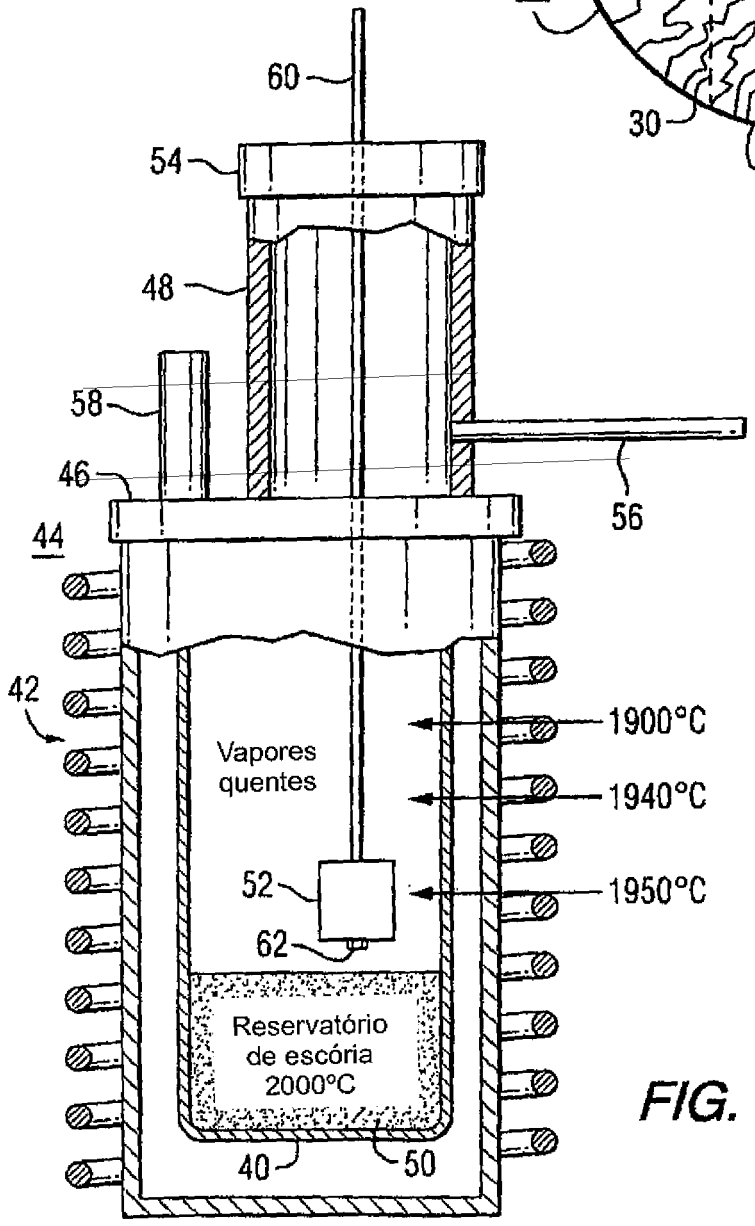

60
54
48
58
46
44
56
42
Vapores
quentes
1900°C
1940°C
52
1950°C
62
Reservatório
de escória
2000°C
40
50

FIG. 3

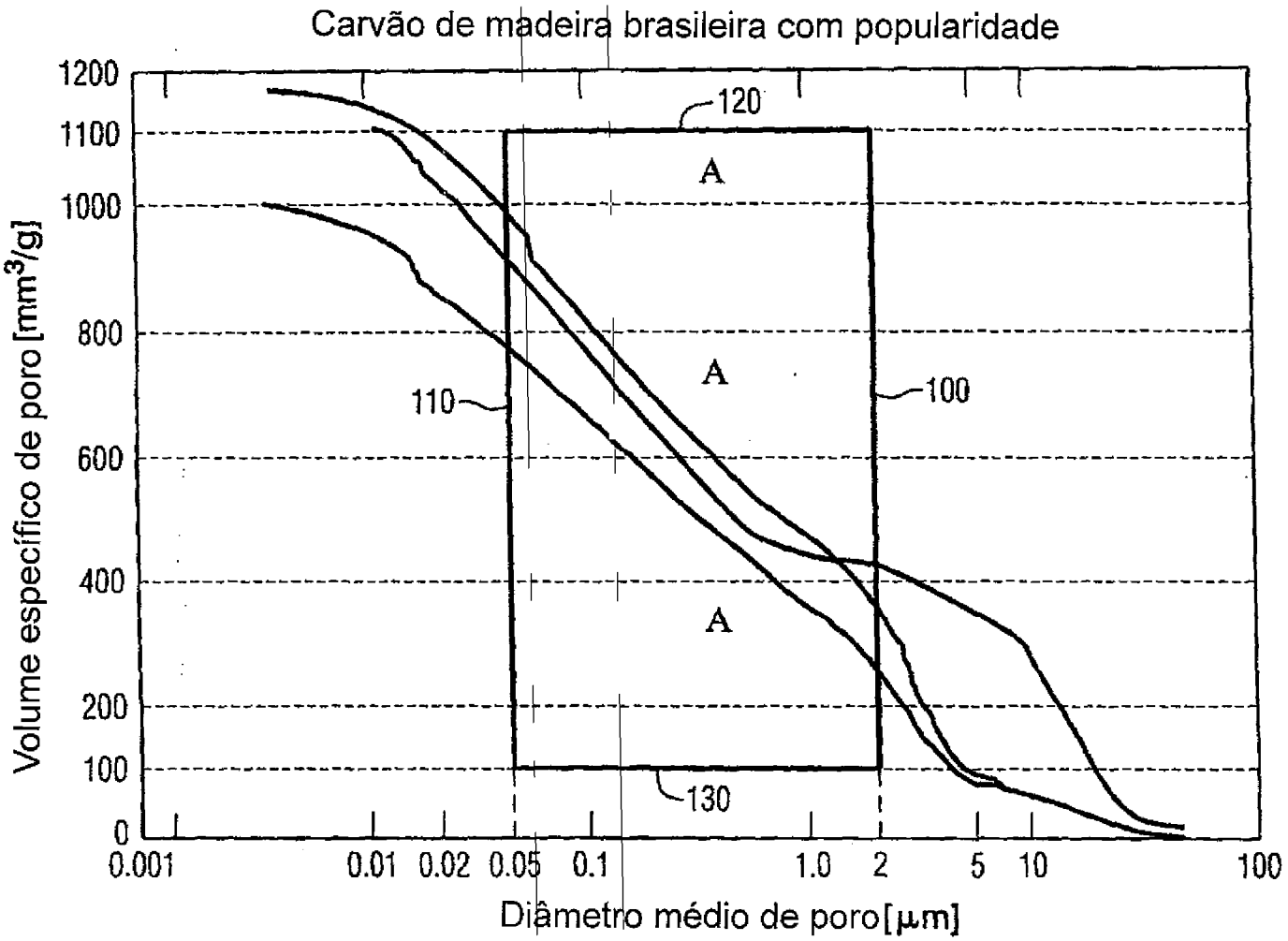

Carvão de madeira brasileira com popularidade
Volume específico de poro [mm³/g]
1200
1100
1000
800
600
400
200
100
0
0.001
0.01
0.02
0.05
0.1
1.0
2
5
10
100
Diâmetro médio de poro [μm]
120
A
A
A
110
100
130

*FIG. 4*