

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: A 1415/2011  
(22) Anmeldetag: 29.09.2011  
(43) Veröffentlicht am: 15.04.2013

(51) Int. Cl. : **C21B 5/06** (2012.01)  
**C21B 11/02** (2012.01)  
**C21B 13/02** (2012.01)  
**C01B 3/50** (2012.01)

(56) Entgegenhaltungen:  
WO 2010020655 A1  
WO 2011012964 A2  
GB 2261224 A

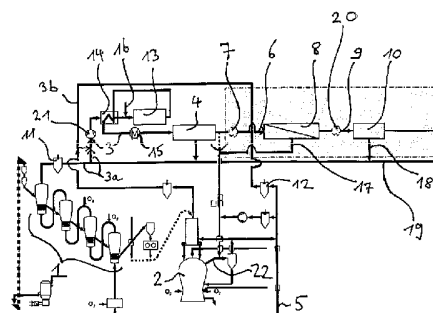
(73) Patentanmelder:  
SIEMENS VAI METALS TECHNOLOGIES  
GMBH  
4031 LINZ (AT)

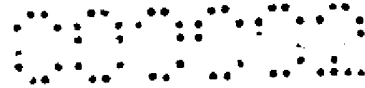
(54) **VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR HERSTELLUNG VON WASSERSTOFF AUS BEI DER ROHEISENERZEUGUNG ANFALLENDEN GASEN**

(57) Die vorliegende Anmeldung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von technisch reinem Wasserstoff, wobei ein Gas basierend auf einem bei der Reduktion von oxidischen Eisenträgern anfallendem Gas aus der Gruppe

- Gichtgas aus einem sauerstoffblasenden Hochofen,
- Offgas aus einer Wirbelschichtkaskade, in welcher feinteilchenförmige oxidische Eisenträger im Gegenstrom durch ein Reduktionsgas reduziert werden,
- Topgas aus einem Reduktionsschacht, in welchem stückige oxidische Eisenträger durch ein Reduktionsgas reduziert werden,
- Überschussgas aus einem Einschmelzvergaser oder basierend auf einer Mischung von zwei oder mehreren der Gase aus dieser Gruppe einer Gasreinigung mittels PSA oder VPSA unterzogen wird. Das dabei anfallende Produktgas wird zumindest zum Teil zuerst einer Membrantrennung zur Abtrennung von Wasserstoff unterzogen, und danach wird das dabei anfallende wasserstoffreiche Gas einer weiteren Gasreinigung mittels PSA oder VPSA unterzogen. Weiterhin betrifft die Erfindung ein System mit Vorrichtungen zur Durchführung dieses Verfahrens.

Figur 1





## Zusammenfassung

Die vorliegende Anmeldung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von technisch reinem Wasserstoff, wobei ein Gas basierend auf einem bei der Reduktion von oxidischen

### 5 Eisenträgern anfallendem Gas aus der Gruppe

- Gichtgas aus einem sauerstoffblasenden Hochofen,
- Offgas aus einer Wirbelschichtkaskade, in welcher feinteilchenförmige oxidische Eisenträger im Gegenstrom durch ein Reduktionsgas reduziert werden,
- 10 - Topgas aus einem Reduktionsschacht, in welchem stückige oxidische Eisenträger durch ein Reduktionsgas reduziert werden,
- Überschussgas aus einem Einschmelzvergaser

oder basierend auf einer Mischung von zwei oder mehreren der Gase aus dieser Gruppe einer Gasreinigung mittels PSA oder VPSA unterzogen wird. Das dabei anfallende

15 Produktgas wird zumindest zum Teil zuerst einer Membrantrennung zur Abtrennung von Wasserstoff unterzogen, und danach wird das dabei anfallende wasserstoffreiche Gas einer weiteren Gasreinigung mittels PSA oder VPSA unterzogen.

Weiterhin betrifft die Erfindung ein System mit Vorrichtungen zur Durchführung dieses

20 Verfahrens.

(Fig. 1)





nicht immer möglich ist. Beispielsweise fällt bei der Roheisenerzeugungsrouten über das COREX® oder FINEX®-Verfahren kein Koksofengas an.

Bei Schmelzreduktions-Verfahren wie COREX® oder FINEX®, Sauerstoffhochöfen, oder Direktreduktionsanlagen wird für einen Reduktionsprozess genutztes Gas oft mittels Druckwechseladsorption (Pressure Swing Adsorption (PSA)- oder Vacuum Pressure Swing Adsorption (VPSA)-Verfahren) von Kohlendioxid befreit. Produktgas von Pressure Swing Adsorption - oder Vacuum Pressure Swing Adsorption-Verfahren enthält dabei einen erheblichen Anteil Wasserstoff, im Fall von COREX® oder FINEX® etwa 30 Volums%:

Typische Produktgaszusammensetzung aus der VPSA- oder PSA-Anlage einer FINEX®-Anlage:

	VPSA	PSA
H <sub>2</sub> [vol%]	31,5	31,9
N <sub>2</sub> [vol%]	10,1	10,3
CO [vol%]	53,6	53,0
CO <sub>2</sub> [vol%]	3,0	3,0
CH <sub>4</sub> [vol%]	1,8	1,8

## Zusammenfassung der Erfindung

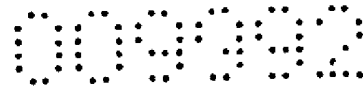
### Technische Aufgabe

Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren und eine Vorrichtung bereitzustellen, die die Herstellung von technisch reinem Wasserstoff aus Gasen, welche bei der Reduktion von Eisenträgern in sauerstoffblasenden Hochöfen, Wirbelschichtkaskaden, Reduktionsschächten, Einschmelzvergäsern, anfallen, möglich macht.

### Technische Lösung

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein

**NACHGEREICHT**



Verfahren zur Herstellung von technisch reinem Wasserstoff, dadurch gekennzeichnet,  
dass  
ein Gas

5 basierend auf

einem bei der Reduktion von oxidischen Eisenträgern anfallendem Gas aus der  
Gruppe

- Gichtgas aus einem sauerstoffblasenden Hochofen,
- 10 - Offgas aus einer Wirbelschichtkaskade, in welcher feinteilchenförmige  
oxidische Eisenträger durch ein Reduktionsgas reduziert werden,
- Topgas aus einem Reduktionsschacht, in welchem stückige oxidische  
Eisenträger durch ein Reduktionsgas reduziert werden,
- Überschussgas aus einem Einschmelzvergaser

15

oder basierend auf

einer Mischung von zwei oder mehreren der Gase aus dieser Gruppe

20 einer Gasreinigung mittels PSA oder VPSA unterzogen wird,

und das dabei anfallende Produktgas

zumindest zum Teil

25

zuerst einer Membrantrennung zur Abtrennung von Wasserstoff

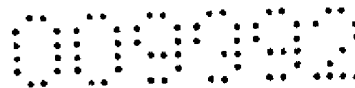
unterzogen wird

30 und danach das dabei anfallende wasserstoffreiche Gas einer weiteren Gasreinigung  
mittels PSA oder VPSA unterzogen wird.

Vorteilhafte Wirkungen der Erfindung

35 Erfindungsgemäß wird also

NACHGEREICHT



ein Gas, welches auf einem bei der Reduktion von oxidischen Eisenträgern anfallendem Gas aus der Gruppe

- Gichtgas aus einem sauerstoffblasenden Hochofen,
- Offgas aus einer Wirbelschichtkaskade, in welcher feinteilchenförmige oxidische Eisenträger durch ein Reduktionsgas reduziert werden,
- Toppgas aus einem Reduktionsschacht, in welchem stückige oxidische Eisenträger durch ein Reduktionsgas reduziert werden,
- Überschussgas aus einem Einschmelzvergaser

basiert,

oder ein Gas, das auf einer Mischung von zwei oder mehreren der Gase aus dieser Gruppe basiert, einer Gasreinigung mittels PSA oder VPSA unterzogen.

Das dabei anfallende Produktgas enthält kein Wasser – Taupunkt  $-100^{\circ}\text{C}$  und daher entsteht keine Kondensation - und keine höheren Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Teer oder PAH, da solche Substanzen bereits zuvor mit dem Tailgas der PSA oder VPSA ausgeschleust werden. Dadurch wird weitere Verarbeitung dieses Produktgases über nachfolgende Kompressoren, Membranen, Druckwechseladsorptionsanlagen insofern erleichtert, als weniger Equipment und weniger Wartung nötig sind sowie längere Standzeiten ermöglicht werden.

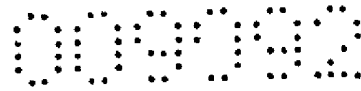
Das bei der Gasreinigung mittels PSA oder VPSA anfallende Produktgas wird - zumindest zum Teil - zuerst einer Membrantrennung zur Abtrennung von Wasserstoff unterzogen.

Danach wird das dabei anfallende wasserstoffreiche Gas einer weiteren Gasreinigung mittels PSA oder VPSA unterzogen. Diese PSA oder VPSA wird in der Folge auch Wasserstoff-PSA oder Wasserstoff-VPSA genannt.

Unter technisch reinem Wasserstoff im Rahmen dieses Anmeldungstextes ist ein Gas mit einem  $\text{H}_2$  Gehalt von  $> 95 \text{ vol}\%$ , bevorzugterweise von  $> 99 \text{ vol}\%$ , zu verstehen.

Unter der Formulierung „ein Gas, welches auf einem ... Gas aus der Gruppe ... basiert ...“ ist zu verstehen, dass dieses Gas aus einem Gas aus der genannten Gruppe besteht, oder aus einem Gas besteht, welches durch Vorbehandlung eines Gases aus der genannten Gruppe erhalten wird.

NACHGEREICHT



Unter Reduktionsschacht und unter Einschmelzvergaser ist kein Hochofen zu verstehen.

Die Membrantrennung erfolgt an einer oder mehreren Membranen, welche dazu geeignet sind, Wasserstoff  $H_2$  von Kohlenmonoxid  $CO$ , Stickstoff  $N_2$ , Argon  $Ar$ , Kohlendioxid  $CO_2$  und Methan  $CH_4$  zu trennen. Solche Membranen sind im Stand der Technik bekannt und bestehen beispielsweise aus hohlen Polymerfasern. Bei derartigen Membranen wird beispielsweise dadurch getrennt, dass Wasserstoff  $H_2$  aus einer unter einem Druck stehenden Gasmischung die Membran schneller als die anderen Komponenten der Gasmischung durchdringt. Das anfallende wasserstoffreiche Gas wird unter einem geringeren Druck stehend gesammelt.

Erfindungsgemäß erfolgt eine weitere Gasreinigung eines derart erhaltenen wasserstoffreichen Gases – welches einen Wasserstoffgehalt von etwa 90 Volums% hat – mittels VPSA oder PSA. Auf diese Weise wird nach diesem weiteren Gasreinigungsschritt technisch reiner Wasserstoff mit einem Wasserstoffgehalt größer 99 Volums% erhalten. Solcherart gewonnener technisch reiner Wasserstoff enthält keine Verunreinigungen wie Teer oder Schwefelwasserstoff, und benötigt vor einer Endnutzung daher keine Vorbehandlung. Er ist auch absolut trocken.

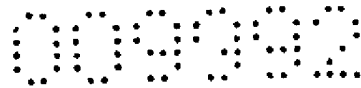
Da das der Membrantrennung und nachfolgend der PSA oder VPSA zugeführte Gas keine Verunreinigungen mehr enthält und absolut trocken ist - Taupunkt etwa  $-100^\circ C$  - benötigt man im Gegensatz zu aus Koksofengas gewonnenen Wasserstoff keine weitere Vorbehandlungen.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform ist das Gas, welches einer Gasreinigung mittels PSA oder VPSA unterzogen wird, ein entstaubtes Gas aus der voranstehend genannten Gruppe von bei der Reduktion von oxidischen Eisenträgern anfallenden Gasen beziehungsweise eine entstaubte Mischung von zwei oder mehreren Gasen aus dieser Gruppe.

Eine Entstaubung macht die Durchführung der PSA oder VPSA einfacher.

Vorzugsweise wird der PSA oder VPSA zugeführtes Gas auf eine Temperatur im Bereich von  $30 - 50^\circ C$  gekühlt, da in diesem Temperaturbereich die Adsorptionisothermen für eine effiziente  $CO_2$  Entfernung am steilsten sind und somit die höchste Beladung an  $CO_2$  erlauben.

**NACHGEREICHT**



Nach einer anderen bevorzugten Ausführungsform ist das Gas, welches auf

einem bei der Reduktion von oxidischen Eisenträgern anfallendem Gas aus der Gruppe

- 5 - Gichtgas aus einem sauerstoffblasenden Hochofen,
- Offgas aus einer Wirbelschichtkaskade, in welcher feinteilchenförmige oxidische Eisenträger im Gegenstrom durch ein Reduktionsgas reduziert werden,
- Topgas aus einem Reduktionsschacht, in welchem stückige oxidische
- 10 Eisenträger durch ein Reduktionsgas reduziert werden,
- Überschussgas aus einem Einschmelzvergaser

oder auf

- 15 einer Mischung von zwei oder mehreren der Gase aus dieser Gruppe

basiert,

- 20 ein Gas, das nach Durchführung einer Entstaubung und einer Durchführung einer CO-Shift-Konvertierung an einem Gas aus dieser Gruppe oder an einer Mischung aus zwei oder mehreren Gasen aus dieser Gruppe erhalten wird.

- 25 An entstaubtem Gas kann auch eine CO-Shift-Konvertierung durchgeführt werden. Wenn sowohl Entstaubung als auch CO-Shift-Konvertierung durchgeführt werden, steigt die Menge an gewinnbarem Wasserstoff, da auf diese Weise aus Kohlenmonoxid CO Wasserstoff  $H_2$  hergestellt wird. Auf diesem Wege kann die Menge an erzeugtem Wasserstoff erhöht werden.

- 30 Dabei ist es bevorzugt, nach der Durchführung der CO-Shift-Konvertierung einer Nachkühlung und gegebenenfalls auch einer Wasserdampfentfernung zu unterziehen, bevor die Gasreinigung mittels VPSA oder PSA durchgeführt wird.

- 35 Bei der Membrantrennung zur Abtrennung von Wasserstoff fällt an der Membran ein sogenanntes Ventgas an. Dieses Ventgas enthält abgesehen von Wasserstoff die Komponenten des der Membrantrennung zugeführten Produktgases - CO,  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ . Vorzugsweise wird dieses Ventgas dem Reduktionsgas einer Wirbelschichtkaskade oder

**NACHGEREICHT**



eines Reduktionsschachtes – bevorzugt der Wirbelschichtkaskade oder dem Reduktionsschacht, aus dem das erfindungsgemäß zur Herstellung von technisch reinem Wasserstoff herangezogene Gas stammt – zugeführt. Dadurch kann sein Reduktionspotential genutzt werden; für eine solche Nutzung abträgliche Komponenten wie H<sub>2</sub>O oder CO<sub>2</sub> sind aufgrund des Durchlaufens der Gasreinigung mittels PSA oder VPSA nicht oder nur mehr in geringen Konzentrationen vorhanden.

Bei der Wasserstoff-PSA fällt ein Tailgas an. Dieses Tailgas enthält Komponenten wie CO und CH<sub>4</sub> mit einem für thermische Verwertung nutzbaren Energieinhalt. Vorzugsweise wird dieses Tailgas dem Exportgas einer Wirbelschichtkaskade oder eines Reduktionsschachtes zur Reduktion von oxidischen Eisenträgern– bevorzugt der Wirbelschichtkaskade oder dem Reduktionsschacht zur Reduktion von oxidischen Eisenträgern, aus dem das erfindungsgemäß zur Herstellung von technisch reinem Wasserstoff herangezogene Gas stammt – zugeführt. Dadurch kann sein Energieinhalt bei einer thermischen Verwertung eines solchen Exportgases genutzt werden; für eine solche Nutzung abträgliche Komponenten wie H<sub>2</sub>O oder CO<sub>2</sub> sind aufgrund des Durchlaufens der Gasreinigung mittels PSA oder VPSA nicht oder nur mehr in geringen Konzentrationen vorhanden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein System zur Durchführung eines erfindungsgemäßen Verfahrens. Ein solches System umfasst

- zumindest ein Mitglied aus der Gruppe
  - sauerstoffblasender Hochofen
  - Wirbelschichtkaskade zur Reduktion feinteilchenförmiger oxidischer Eisenträger durch ein Reduktionsgas,
  - Reduktionsschacht zur Reduktion stückiger oxidische Eisenträger durch ein Reduktionsgas,
  - Einschmelzvergaser,
- eine erste Gasreinigungsvorrichtung zur Durchführung von VPSA oder von PSA,
- eine Gaszufuhrleitung zur Zufuhr
  - eines Gases



basierend auf einem

bei der Reduktion von oxidischen Eisenträgern anfallendem Gas aus der Gruppe

5

- Gichtgas aus dem sauerstoffblasenden Hochofen,
- Offgas aus der Wirbelschichtkaskade,
- Topgas aus dem Reduktionsschacht,
- Überschussgas aus einem Einschmelzvergaser

oder basierend auf

10

einer Mischung von zwei oder mehreren der Gase aus dieser Gruppe

in die erste Gasreinigungsvorrichtung zur Durchführung von VPSA oder von PSA,

15

- eine Membrantrennvorrichtung zur Abtrennung von Wasserstoff,

- eine Produktgaszufuhrleitung zur Zufuhr von Produktgas aus der ersten Gasreinigungsvorrichtung zur Durchführung von VPSA oder von PSA in die Membrantrennvorrichtung zur Abtrennung von Wasserstoff,

20

- eine zweite Gasreinigungsvorrichtung zur Durchführung von PSA oder VPSA,

- sowie eine Rohgasleitung zur Leitung von

25

in der Membrantrennvorrichtung zur Abtrennung von Wasserstoff anfallendem wasserstoffreichem Gas

in die zweite Gasreinigungsvorrichtung zur Durchführung von PSA oder VPSA,

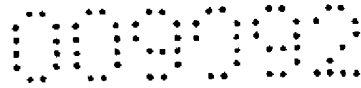
weiche Rohgasleitung von der Membrantrennvorrichtung zur Abtrennung von Wasserstoff ausgeht und in die zweite Gasreinigungsvorrichtung zur Durchführung von PSA oder VPSA mündet.

30

35

Unter dem Begriff System ist in diesem Zusammenhang zu verstehen, dass es sich um mehrere im erfindungsgemäßen Sinn zusammenwirkende Vorrichtungen handelt.

**NACHGEREICHT**



Erfindungsgemäß enthält das System beispielsweise die Vorrichtungen Gasreinigungsvorrichtung, Membrantrennvorrichtung, Rohgasleitung et cetera.

5 Nach einer bevorzugten Ausführungsform geht die Gaszufuhrleitung von einer Entstaubungsvorrichtung zur Entstaubung

von bei der Reduktion von oxidischen Eisenträgern anfallendem Gas aus der Gruppe

- Gichtgas aus einem sauerstoffblasenden Hochofen,
- Offgas aus einer Wirbelschichtkaskade, in welcher feinteilchenförmige  
10 oxidische Eisenträger durch ein Reduktionsgas reduziert werden,
- Topgas aus einem Reduktionsschacht, in welchem stückige oxidische Eisenträger durch ein Reduktionsgas reduziert werden,
- Überschussgas aus einem Einschmelzvergaser

15 oder

von einer Mischung von zwei oder mehreren der Gase aus dieser Gruppe

aus.

20

Nach einer anderen bevorzugten Ausführungsform enthält die Gaszufuhrleitung eine Vorrichtung zur Durchführung einer CO-Shift-Konvertierung

- an einem zuvor entstaubten

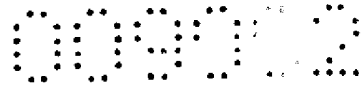
25 bei der Reduktion von oxidischen Eisenträgern anfallendem Gas aus der Gruppe

- Gichtgas aus einem sauerstoffblasenden Hochofen,
- Offgas aus einer Wirbelschichtkaskade, in welcher feinteilchenförmige  
oxidische Eisenträger durch ein Reduktionsgas reduziert werden,
- Topgas aus einem Reduktionsschacht, in welchem stückige oxidische  
30 Eisenträger durch ein Reduktionsgas reduziert werden,
- Überschussgas aus einem Einschmelzvergaser,

oder

35 - an einer zuvor entstaubten

**NACHGEREICHT**



Mischung von zwei oder mehreren der Gase aus dieser Gruppe.

5 Dabei ist es bevorzugt, dass in der Gaszufuhrleitung ein Wärmetauscher und/oder ein Kühler vorhanden ist. Damit kann nach der Durchführung der CO-Shift-Konvertierung einer Nachkühlung und gegebenenfalls auch eine Wasserdampfentfernung stattfinden, bevor die Gasreinigung mittels VPSA oder PSA durchgeführt wird.

10 Nach einer bevorzugten Ausführungsform mündet eine von der Membrantrennvorrichtung ausgehende Ventgasleitung in eine in die Wirbelschichtkaskade oder den Reduktionsschacht mündende Reduktionsgaszufuhrleitung beziehungsweise in eine Leitung, aus der die Reduktionsgaszufuhrleitung entspringt. Dadurch kann das Reduktionspotential des Ventgases genutzt werden.

15 Nach einer anderen bevorzugten Ausführungsform mündet eine von der Wasserstoff-PSA oder Wasserstoff VPSA ausgehende Tailgasleitung in eine von der Wirbelschichtkaskade oder dem Reduktionsschacht ausgehende Exportgasableitung. Dadurch kann der Energieinhalt des Tailgases bei einer thermischen Verwertung eines solchen Exportgases genutzt werden.

20 Kurze Beschreibung der Zeichnungen

Die vorliegende Erfindung wird anschließend anhand schematischer beispielhafter Figuren von Ausführungsformen erläutert.

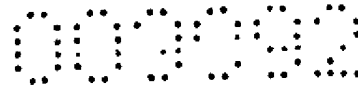
25 Beschreibung der Ausführungsformen

Figur 1 zeigt eine FINEX<sup>®</sup> Anlage mit CO-Shift-Reaktorsystem zur Erzeugung von technisch reinem Wasserstoff.

30 Figur 2 zeigt eine analog aufgebaute FINEX<sup>®</sup> Anlage zur Erzeugung von technisch reinem Wasserstoff, in der kein CO-Shift-Reaktorsystem vorhanden ist.

35 Figur 1 zeigt eine FINEX<sup>®</sup>-Anlage, in der in einer Wirbelschichtkaskade 1 feinteilchenförmige oxidische Eisenträger im Gegenstrom durch ein in einem Einschmelzvergaser 2 produziertes Reduktionsgas reduziert werden. Offgas aus der Wirbelschichtkaskade 1 wird über die Gaszufuhrleitung 3 der ersten

**NACHGEREICHT**



Gasreinigungsvorrichtung 4 zur Durchführung von PSA zwecks Entfernung von CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O zugeführt.

Im Einschmelzvergaser 2 produziertes Reduktionsgas wird über die Reduktionsgaszufuhrleitung 5 in die Wirbelschichtkaskade geführt.

5 Der ersten Gasreinigungsvorrichtung 4 zur Durchführung von PSA wird über die Gaszufuhrleitung 3 auch Überschussgas aus dem Einschmelzvergaser 2 zugeführt. Die über die Gaszufuhrleitung 3 zugeführte Mischung von Offgas und Überschussgas wird in der Gasreinigungsvorrichtung 4 zur Durchführung von PSA einer Gasreinigung unterzogen, bei der CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O abgetrennt werden.

10 Das dabei anfallende Produktgas wird über die Produktgaszufuhrleitung 6 zur Zufuhr von Produktgas aus der Gasreinigungsvorrichtung 4 zur Durchführung von PSA unter Kompression in Kompressor 7 in die Membrantrennvorrichtung 8 zur Abtrennung von Wasserstoff zugeführt. Dort wird dieses Produktgas einer Membrantrennung zur Abtrennung von Wasserstoff unterzogen. Danach wird über Rohgasleitung 9 (zur Leitung

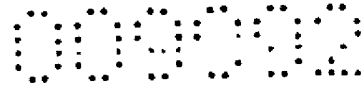
15 von in der Membrantrennvorrichtung 8 zur Abtrennung von Wasserstoff anfallendem wasserstoffreichem Gas) dieses wasserstoffreiche Gas in die zweite Gasreinigungsvorrichtung 10 zur Durchführung von PSA – auch Wasserstoff PSA genannt - zugeführt. Dort wird es einer weiteren Gasreinigung mittels PSA unterzogen. Die Rohgasleitung 9 geht von der Membrantrennvorrichtung 8 zur Abtrennung von  
20 Wasserstoff aus und mündet in die zweite Gasreinigungsvorrichtung 10 zur Durchführung von PSA.

Der Offgas führende Ast der Gaszufuhrleitung 3a geht von einer Entstaubungsvorrichtung 11 zur Entstaubung des Offgas – dargestellt ist ein Nasswäscher - aus. Der Überschussgas führende Ast der Gaszufuhrleitung 3b geht von einer  
25 Entstaubungsvorrichtung 12 zur Entstaubung von Überschussgas – dargestellt ist ein Nasswäscher - aus.

Die Gaszufuhrleitung 3 enthält eine Vorrichtung zur Durchführung einer CO-Shift-Konvertierung 13 sowie in Richtung Wasserstoff-PSA gesehen dahinter einen Wärmetauscher 14 und einen Kühler 15. Damit kann nach der Durchführung der CO-  
30 Shift-Konvertierung einer Nachkühlung und gegebenenfalls auch eine Wasserdampfentfernung stattfinden, bevor die Gasreinigung mittels VPSA durchgeführt wird.

In Richtung Wasserstoff-PSA gesehen vor der Vorrichtung zur Durchführung einer CO-Shift-Konvertierung 13 mündet eine Dampfzufuhrleitung 16 in die Gaszufuhrleitung 3.  
35

**NACHGEREICHT**



Eine von der Membrantrennvorrichtung 8 ausgehende Ventgasleitung 17 mündet in die Rohreduktionsgas aus dem Einschmelzvergaser ableitende Rohreduktionsgasleitung 22. Dadurch kann das Reduktionspotential des Ventgases genutzt werden.

5

Nach einer anderen bevorzugten Ausführungsform mündet eine von der Wasserstoff-PSA 10 ausgehende Tailgasleitung 18 in eine entstaubtes Offgas von der Wirbelschichtkaskade 1 ableitende Exportgasableitung 19. Dadurch kann der Energieinhalt des Tailgases bei einer thermischen Verwertung eines solchen Exportgases genutzt werden.

10

In der Rohgasleitung 9 ist zwischen Membrantrennvorrichtung 8 und Wasserstoff-PSA ein Kompressor 20 vorhanden.

In der Gaszufuhrleitung 3 ist ein Kompressor 21 vorhanden, so dass der PSA der ersten Gasreinigungsvorrichtung 4 komprimiertes Gas zugeführt wird.

15

Die beiden Kompressoren 20 und 7 sind optional vorhanden; sie werden je nach dem an der Membrantrennvorrichtung 8 herrschenden Druck gewählt.

Produktgas aus der PSA der ersten Gasreinigungsvorrichtung 4 kann bei Bedarf in die Ventgasleitung 17 eingespeist und damit dem Reduktionsgassystem zugegeben werden.

20

Figur 2 zeigt ein analoges System, bei dem in der Gaszufuhrleitung allerdings keine Vorrichtung zur Durchführung einer CO-Shift-Konvertierung 13 sowie entsprechend kein Wärmetauscher 14, kein Kühler 15, keine Dampfzufuhrleitung 16 vorhanden sind. Auf die Einfügung von Bezugszeichen für Teile, die in Figur 1 schon beschrieben sind, wurde zur besseren Übersichtlichkeit verzichtet.

25

Obwohl die Erfindung im Detail durch die bevorzugte Ausführungsbeispiele näher illustriert und beschrieben wurde, so ist die Erfindung nicht durch die offenbarten Beispiele eingeschränkt und andere Variationen können vom Fachmann hieraus abgeleitet werden, ohne den Schutzzumfang der Erfindung zu verlassen.

30

NACHGEREICHT



## Liste der Bezugszeichen

1	Wirbelschichtkaskade
2	Einschmelzvergaser
3	Gaszufuhrleitung
3a	Offgas führende Ast der Gaszufuhrleitung
3b	Überschussgas führende Ast der Gaszufuhrleitung
4	ersten Gasreinigungsvorrichtung
5	Ventgasleitung
6	Produktgaszufuhrleitung
7	Kompressor
8	Membrantrennvorrichtung
9	Rohgasleitung
10	zweite Gasreinigungsvorrichtung
11	Entstaubungsvorrichtung
12	Entstaubungsvorrichtung
13	Vorrichtung zur Durchführung einer CO-Shift-Konvertierung
14	Wärmetauscher
15	Kühler
16	Dampfungzufuhrleitung
17	Ventgasleitung
18	Tailgasleitung
19	Exportgasableitung
20	Kompressor
21	Kompressor



## Ansprüche

1) Verfahren zur Herstellung von technisch reinem Wasserstoff, dadurch gekennzeichnet, dass

5 ein Gas

basierend auf

10 einem bei der Reduktion von oxidischen Eisenträgern anfallendem Gas aus der Gruppe

- Gichtgas aus einem sauerstoffblasenden Hochofen,
- Offgas aus einer Wirbelschichtkaskade, in welcher feinteilchenförmige oxidische Eisenträger im Gegenstrom durch ein Reduktionsgas reduziert werden,
- 15 - Topgas aus einem Reduktionsschacht, in welchem stückige oxidische Eisenträger durch ein Reduktionsgas reduziert werden,
- Überschussgas aus einem Einschmelzvergaser

oder basierend auf

20

einer Mischung von zwei oder mehreren der Gase aus dieser Gruppe

einer Gasreinigung mittels PSA oder VPSA unterzogen wird,

25 und das dabei anfallende Produktgas

zumindest zum Teil

zuerst einer Membrantrennung zur Abtrennung von Wasserstoff

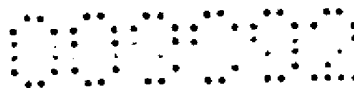
30

unterzogen wird

und danach das dabei anfallende wasserstoffreiche Gas einer weiteren Gasreinigung mittels PSA oder VPSA unterzogen wird.

35

**NACHGEREICHT**



2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Gas

basierend auf

5

einem bei der Reduktion von oxidischen Eisenträgern anfallendem Gas aus der Gruppe

- Gichtgas aus einem sauerstoffblasenden Hochofen,
- Offgas aus einer Wirbelschichtkaskade, in welcher feinteilchenförmige oxidische Eisenträger durch ein Reduktionsgas reduziert werden,
- 10 - Topgas aus einem Reduktionsschacht, in welchem stückige oxidische Eisenträger durch ein Reduktionsgas reduziert werden,
- Überschussgas aus einem Einschmelzvergaser

15 oder basierend auf

einer Mischung von zwei oder mehreren der Gase aus dieser Gruppe

ein entstaubtes Gas

20 aus dieser Gruppe ist oder eine entstaubte Mischung von zwei oder mehreren Gasen aus dieser Gruppe ist.

3) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Gas

25

basierend auf

einem bei der Reduktion von oxidischen Eisenträgern anfallendem Gas aus der Gruppe

30

- Gichtgas aus einem sauerstoffblasenden Hochofen,
- Offgas aus einer Wirbelschichtkaskade, in welcher feinteilchenförmige oxidische Eisenträger durch ein Reduktionsgas reduziert werden,
- Topgas aus einem Reduktionsschacht, in welchem stückige oxidische Eisenträger durch ein Reduktionsgas reduziert werden,
- 35

BEFREIET



- Überschussgas aus einem Einschmelzvergaser

oder basierend auf

- 5 einer Mischung von zwei oder mehreren der Gase aus dieser Gruppe

Gas ist, das nach Durchführung einer Entstaubung und einer Durchführung einer CO-Shift-Konvertierung an einem Gas aus dieser Gruppe oder an einer Mischung von zwei oder mehreren Gasen aus dieser Gruppe erhalten wird.

10

4) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Membrantrennung zur Abtrennung von Wasserstoff an der Membran anfallendes Ventgas dem Reduktionsgas einer Wirbelschichtkaskade oder eines Reduktionsschachtes – bevorzugt der Wirbelschichtkaskade oder dem Reduktionsschacht, aus dem das erfindungsgemäß zur Herstellung von technisch reinem Wasserstoff herangezogene Gas stammt – zugeführt wird.

15

5) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass an der Wasserstoff-PSA anfallendes Tailgas dem Exportgas einer Wirbelschichtkaskade oder eines Reduktionsschachtes zur Reduktion von oxidischen Eisenträgern – bevorzugt dem Exportgas der Wirbelschichtkaskade oder dem Exportgas des Reduktionsschachtes zur Reduktion von oxidischen Eisenträgern, aus dem das erfindungsgemäß zur Herstellung von technisch reinem Wasserstoff herangezogene Gas stammt – zugeführt.

20

- 25 6) System zur Durchführung eines Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

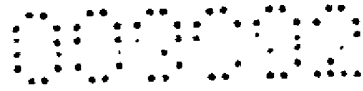
es umfasst

- 30 - zumindest ein Mitglied aus der Gruppe

- sauerstoffblasender Hochofen
- Wirbelschichtkaskade (1) zur Reduktion feinteilchenförmiger oxidischer Eisenträger durch ein Reduktionsgas,
- Reduktionsschacht zur Reduktion stückiger oxidische Eisenträger durch ein

35

**NACHGEREICHT**



- Einschmelzvergaser (2),

- eine erste Gasreinigungsvorrichtung zur Durchführung von VPSA oder von PSA,

5 - eine Gaszufuhrleitung (3) zur Zufuhr

- eines Gases

basierend auf einem

10 bei der Reduktion von oxidischen Eisenträgern anfallendem Gas aus der Gruppe

- Gichtgas aus dem sauerstoffblasenden Hochofen,

- Offgas aus der Wirbelschichtkaskade,

- Topgas aus dem Reduktionsschacht,

- Überschussgas aus einem Einschmelzvergaser,

15

oder basierend auf

einer Mischung von zwei oder mehreren der Gase aus dieser Gruppe

20 in die erste Gasreinigungsvorrichtung (4) zur Durchführung von VPSA oder von PSA,

- eine Membrantrennvorrichtung (8) zur Abtrennung von Wasserstoff,

25 - eine Produktgaszufuhrleitung (6) zur Zufuhr von Produktgas aus der ersten Gasreinigungsvorrichtung (4) zur Durchführung von VPSA oder von PSA in die Membrantrennvorrichtung (8) zur Abtrennung von Wasserstoff,

- eine zweite Gasreinigungsvorrichtung (10) zur Durchführung von PSA oder VPSA,

30 - sowie eine Rohgasleitung (9) zur Leitung von

in der Membrantrennvorrichtung (8) zur Abtrennung von Wasserstoff anfallendem wasserstoffreichem Gas

35 in die zweite Gasreinigungsvorrichtung (10) zur Durchführung von PSA oder VPSA,

**NACHGEREICHT**



welche Rohgasleitung (9) von der Membrantrennvorrichtung (8) zur Abtrennung von Wasserstoff ausgeht und in die zweite Gasreinigungsvorrichtung (10) zur Durchführung von PSA oder VPSA mündet.

5

7) System nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Gaszufuhrleitung (3) von einer Entstaubungsvorrichtung (11,12) zur Entstaubung

10 von bei der Reduktion von oxidischen Eisenträgern anfallendem Gas aus der Gruppe

- Gichtgas aus einem sauerstoffblasenden Hochofen,
- Offgas aus einer Wirbelschichtkaskade, in welcher feinteilchenförmige oxidische Eisenträger durch ein Reduktionsgas reduziert werden,
- Topgas aus einem Reduktionsschacht, in welchem stückige oxidische
- 15 Eisenträger durch ein Reduktionsgas reduziert werden,
- Überschussgas aus einem Einschmelzvergaser,

oder

20 von einer Mischung von zwei oder mehreren der Gase aus dieser Gruppe

ausgeht.

8) System nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Gaszufuhrleitung  
25 (3) eine Vorrichtung zur Durchführung einer CO-Shift-Konvertierung (13)

- an einem zuvor entstaubten

bei der Reduktion von oxidischen Eisenträgern anfallendem Gas aus der Gruppe

- Gichtgas aus einem sauerstoffblasenden Hochofen,
- 30 - Offgas aus einer Wirbelschichtkaskade (1), in welcher feinteilchenförmige oxidische Eisenträger durch ein Reduktionsgas reduziert werden,
- Topgas aus einem Reduktionsschacht, in welchem stückige oxidische Eisenträger durch ein Reduktionsgas reduziert werden,
- Überschussgas aus einem Einschmelzvergaser (2),

35

NACHGEREICHT

200814764

19



oder

- an einer zuvor entstaubten

Mischung von zwei oder mehreren der Gase aus dieser Gruppe,

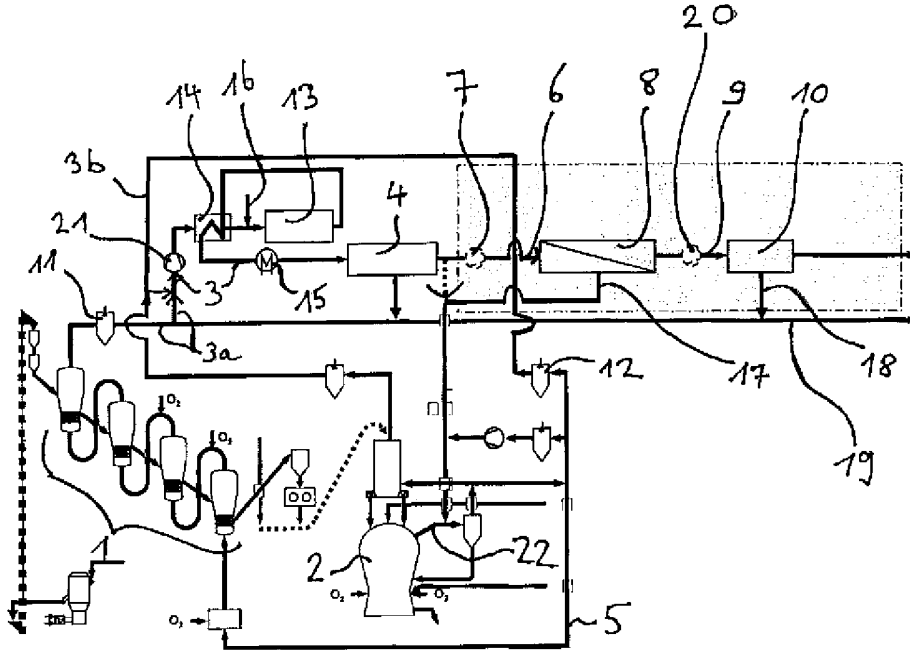
5

enthält.

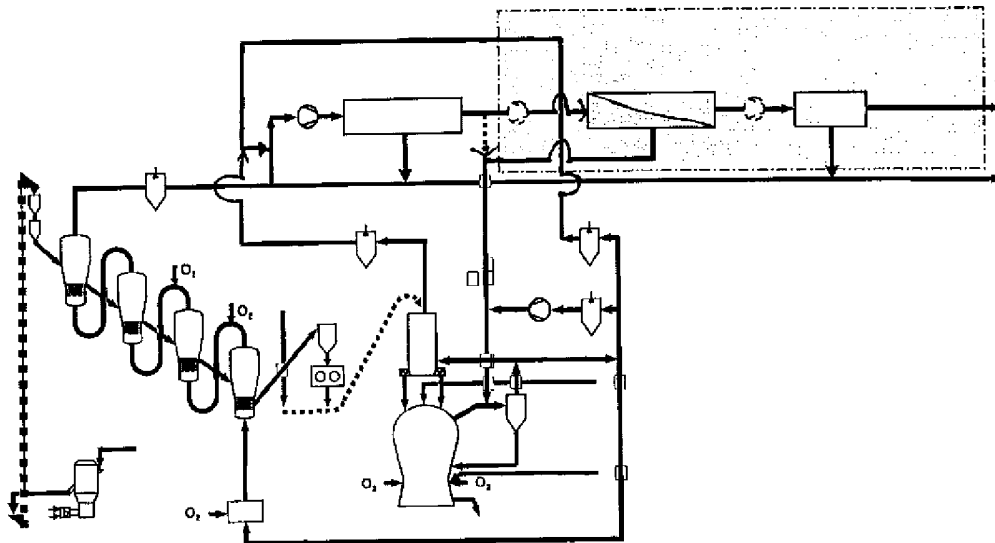
NACHGEREICHT



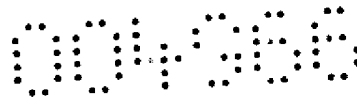
Figur 1



Figur 2



NACHGEREICHT



## Ansprüche

1) Verfahren zur Herstellung von technisch reinem Wasserstoff, dadurch gekennzeichnet, dass

5 ein Gas

basierend auf

10 einem bei der Reduktion von oxidischen Eisenträgern anfallendem Gas aus der Gruppe

- Gichtgas aus einem sauerstoffblasenden Hochofen,
- Offgas aus einer Wirbelschichtkaskade, in welcher feinteilchenförmige oxidische Eisenträger im Gegenstrom durch ein Reduktionsgas reduziert werden,
- 15 - Topgas aus einem Reduktionsschacht, in welchem stückige oxidische Eisenträger durch ein Reduktionsgas reduziert werden,
- Überschussgas aus einem Einschmelzvergaser

oder basierend auf

20

einer Mischung von zwei oder mehreren der Gase aus dieser Gruppe

einer Gasreinigung mittels PSA oder VPSA unterzogen wird,

25 und das dabei anfallende Produktgas

zumindest zum Teil

zuerst einer Membrantrennung zur Abtrennung von Wasserstoff

30

unterzogen wird

und danach das dabei anfallende wasserstoffreiche Gas einer weiteren Gasreinigung mittels PSA oder VPSA unterzogen wird.

35

**NACHGEREICHT**



2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Gas

basierend auf

5

einem bei der Reduktion von oxidischen Eisenträgern anfallendem Gas aus der Gruppe

10

- Gichtgas aus einem sauerstoffblasenden Hochofen,
- Offgas aus einer Wirbelschichtkaskade, in welcher feinteilchenförmige oxidische Eisenträger durch ein Reduktionsgas reduziert werden,
- Topgas aus einem Reduktionsschacht, in welchem stückige oxidische Eisenträger durch ein Reduktionsgas reduziert werden,
- Überschussgas aus einem Einschmelzvergaser

15

oder basierend auf

einer Mischung von zwei oder mehreren der Gase aus dieser Gruppe

ein entstaubtes Gas

20

aus dieser Gruppe ist oder eine entstaubte Mischung von zwei oder mehreren Gasen aus dieser Gruppe ist.

3) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Gas

25

basierend auf

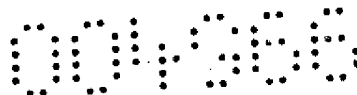
30

einem bei der Reduktion von oxidischen Eisenträgern anfallendem Gas aus der Gruppe

35

- Gichtgas aus einem sauerstoffblasenden Hochofen,
- Offgas aus einer Wirbelschichtkaskade, in welcher feinteilchenförmige oxidische Eisenträger durch ein Reduktionsgas reduziert werden,
- Topgas aus einem Reduktionsschacht, in welchem stückige oxidische Eisenträger durch ein Reduktionsgas reduziert werden,

**NACHGEREICHT**



- Überschussgas aus einem Einschmelzvergaser

oder basierend auf

- 5 einer Mischung von zwei oder mehreren der Gase aus dieser Gruppe

Gas ist, das nach Durchführung einer Entstaubung und einer Durchführung einer CO-Shift-Konvertierung an einem Gas aus dieser Gruppe oder an einer Mischung von zwei oder mehreren Gasen aus dieser Gruppe erhalten wird.

10

4) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Membrantrennung zur Abtrennung von Wasserstoff an der Membran anfallendes Ventgas dem Reduktionsgas einer Wirbelschichtkaskade oder eines Reduktionsschachtes – bevorzugt der Wirbelschichtkaskade oder dem Reduktionsschacht, aus dem das erfindungsgemäß zur Herstellung von technisch reinem Wasserstoff herangezogene Gas

15 stammt – zugeführt wird.

20

5) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass an der Wasserstoff-PSA anfallendes Tailgas dem Exportgas einer Wirbelschichtkaskade oder eines Reduktionsschachtes zur Reduktion von oxidischen Eisenträgern – bevorzugt dem Exportgas der Wirbelschichtkaskade oder dem Exportgas des Reduktionsschachtes zur Reduktion von oxidischen Eisenträgern, aus dem das erfindungsgemäß zur Herstellung von technisch reinem Wasserstoff herangezogene Gas stammt – zugeführt.

25

6) Vorrichtungssystem zur Durchführung eines Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

es umfasst

30

- zumindest ein Mitglied aus der Gruppe

- sauerstoffblasender Hochofen

- Wirbelschichtkaskade (1) zur Reduktion feinteilchenförmiger oxidischer Eisenträger durch ein Reduktionsgas,

- Reduktionsschacht zur Reduktion stückiger oxidische Eisenträger durch ein

35

- Reduktionsgas,

**NACHGEREICHT**



- Einschmelzvergaser (2),

- eine erste Gasreinigungsvorrichtung zur Durchführung von VPSA oder von PSA,

- 5 - eine Gaszufuhrleitung (3) zur Zufuhr  
- eines Gases

basierend auf einem

bei der Reduktion von oxidischen Eisenträgern anfallendem Gas aus der  
10 Gruppe

- Gichtgas aus dem sauerstoffblasenden Hochofen,
- Offgas aus der Wirbelschichtkaskade,
- Topgas aus dem Reduktionsschacht,
- Überschussgas aus einem Einschmelzvergaser,

15

oder basierend auf

einer Mischung von zwei oder mehreren der Gase aus dieser Gruppe

20 in die erste Gasreinigungsvorrichtung (4) zur Durchführung von VPSA oder von PSA,

- eine Membrantrennvorrichtung (8) zur Abtrennung von Wasserstoff,

25 - eine Produktgaszufuhrleitung (6) zur Zufuhr von Produktgas aus der ersten  
Gasreinigungsvorrichtung (4) zur Durchführung von VPSA oder von PSA in die  
Membrantrennvorrichtung (8) zur Abtrennung von Wasserstoff,

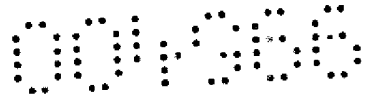
- eine zweite Gasreinigungsvorrichtung (10) zur Durchführung von PSA oder VPSA,

30 - sowie eine Rohgasleitung (9) zur Leitung von

in der Membrantrennvorrichtung (8) zur Abtrennung von Wasserstoff anfallendem  
wasserstoffreichem Gas

35 in die zweite Gasreinigungsvorrichtung (10) zur Durchführung von PSA oder  
VPSA,

**NACHGEREICHT**



welche Rohgasleitung (9) von der Membrantrennvorrichtung (8) zur Abtrennung von Wasserstoff ausgeht und in die zweite Gasreinigungsvorrichtung (10) zur Durchführung von PSA oder VPSA mündet.

5

7) Vorrichtungssystem nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Gaszufuhrleitung (3) von einer Entstaubungsvorrichtung (11,12) zur Entstaubung

10 von bei der Reduktion von oxidischen Eisenträgern anfallendem Gas aus der Gruppe

- Gichtgas aus einem sauerstoffblasenden Hochofen,
- Offgas aus einer Wirbelschichtkaskade, in welcher feinteilchenförmige oxidische Eisenträger durch ein Reduktionsgas reduziert werden,
- Topgas aus einem Reduktionsschacht, in welchem stückige oxidische
- 15 Eisenträger durch ein Reduktionsgas reduziert werden,
- Überschussgas aus einem Einschmelzvergaser,

oder

20 von einer Mischung von zwei oder mehreren der Gase aus dieser Gruppe

ausgeht.

8) Vorrichtungssystem nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die

25 Gaszufuhrleitung (3) eine Vorrichtung zur Durchführung einer CO-Shift-Konvertierung (13)

- an einem zuvor entstaubten

bei der Reduktion von oxidischen Eisenträgern anfallendem Gas aus der Gruppe

- Gichtgas aus einem sauerstoffblasenden Hochofen,
- 30 - Offgas aus einer Wirbelschichtkaskade (1), in welcher feinteilchenförmige oxidische Eisenträger durch ein Reduktionsgas reduziert werden,
- Topgas aus einem Reduktionsschacht, in welchem stückige oxidische Eisenträger durch ein Reduktionsgas reduziert werden,
- Überschussgas aus einem Einschmelzvergaser (2),

35

NACHGEREICHT

200814764

19

004905

oder

- an einer zuvor entstaubten

Mischung von zwei oder mehreren der Gase aus dieser Gruppe,

5

enthält.

NACHGEREICHT

Klassifikation des Anmeldegegenstands gemäß IPC: C21B 5/06 (2012.01); C21B 11/02 (2012.01); C21B 13/02 (2012.01); C01B 3/50 (2012.01)		
Klassifikation des Anmeldegegenstands gemäß ECLA: C21B 5/06, C21B 11/02, C21B 13/02, C01B 3/50B		
Recherchiertes Prüfobjekt (Klassifikation): C21B, C01B		
Konsultierte Online-Datenbank: EPODOC, WPI, X-FULL		
Dieser Recherchenbericht wurde zu den am 29. September 2011 eingereichten Ansprüchen 1 - 8 erstellt.		
Kategorie <sup>1)</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
A	WO 2010020655 A1 (Shell International Reserch) 25. Februar 2010 (25.02.2010) Zusammenfassung; Beschreibung, S. 2, Z. 5- 24, S. 8, Z. 8 - 34, S. 9 - 13, S. 14, Z. 1 - 15; Fig. 1; Anspruch 1	1 - 8
A	WO 2011012964 A2 (Hyl Technologies) 03. Februar 2011 (03.02.2011) Zusammenfassung; Beschreibung, S. 3, Z. 26 - 34, S. 4, Z. 1 - 2, S. 8, Z. 6 - 19, S. 9, Z. 22 - 29; Fig. 5, Ansprüche 1 - 4	1 - 8
A	GB 2261224 A (The BOC Group) 12. Mai 1993 (12.05.1993) Zusammenfassung; Beschreibung, S. 2, Abs. 3, S. 4, Abs. 3; Fig. 1, 2; Ansprüche 1, 3, 5	1 - 8
Datum der Beendigung der Recherche: 29. März 2012		<input type="checkbox"/> Fortsetzung siehe Folgeblatt Prüfer(in): AIGNER M.
<sup>1)</sup> Kategorien der angeführten Dokumente: <b>X</b> Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: der Anmeldegegenstand kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden. <b>Y</b> Veröffentlichung von Bedeutung: der Anmeldegegenstand kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist. <b>A</b> Veröffentlichung, die den <b>allgemeinen Stand der Technik</b> definiert. <b>P</b> Dokument, das <b>von Bedeutung</b> ist (Kategorien X oder Y), jedoch <b>nach dem Prioritätstag</b> der Anmeldung veröffentlicht wurde. <b>E</b> Dokument, das <b>von besonderer Bedeutung</b> ist (Kategorie X), aus dem ein <b>älteres Recht</b> hervorgehen könnte (früheres Anmeldedatum, jedoch nachveröffentlicht, Schutz ist in Österreich möglich, würde Neuheit in Frage stellen). <b>&amp;</b> Veröffentlichung, die Mitglied der selben <b>Patentfamilie</b> ist.		