

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
6. Dezember 2012 (06.12.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/163628 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C21B 5/06 (2006.01) **C21B 13/00** (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/058360
- (22) Internationales Anmeldedatum:
7. Mai 2012 (07.05.2012)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
A785/2011 30. Mai 2011 (30.05.2011) AT
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **SIEMENS VAI METALS TECHNOLOGIES GMBH** [AT/AT]; Turmstraße 44, A-4031 Linz (AT).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MILLNER, Robert** [AT/AT]; Porschestraße 1, A-3382 Loosdorf (AT).
BOEHM, Christian [AT/AT]; Ascheterstraße 2a, A-4600 Thalheim (AT).
- (74) Anwalt: **MAIER, Daniel**; Postfach 22 16 34, 80506 München (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

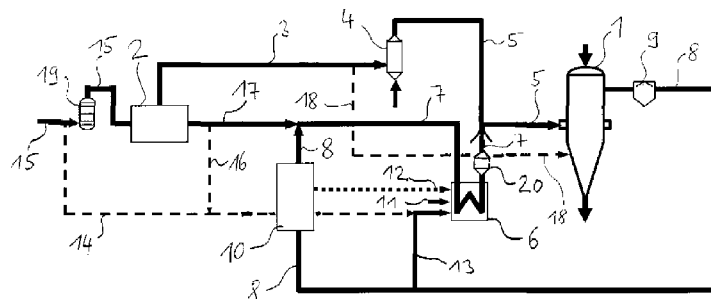
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: REDUCTION OF METAL OXIDES USING A GAS STREAM CONTAINING BOTH HYDROCARBON AND HYDROGEN

(54) Bezeichnung : REDUKTION VON METALLOXIDEN UNTER VERWENDUNG EINES SOWOHL KOHLENWASSERSTOFF ALS AUCH WASSERSTOFF ENTHALTENDEN GASSTROMES

Figur 1



(57) Abstract: The invention relates to a process for reducing metal oxides using a gas stream containing both hydrocarbon and hydrogen. In the process the gas stream containing both hydrocarbon and hydrogen is separated into a hydrogen-rich fraction and a hydrocarbon-rich fraction. Then at least one sub-quantity of the hydrocarbon-rich fraction is subjected to at least one operation from the group - oxidation using technically pure oxygen, - reforming using CO₂ and H₂O. Then, it is introduced at least as a component of a reduction gas into a reduction unit containing the metal oxides. In this process the hydrocarbon content is set by the at least one operation from said group in such a manner that the hydrocarbon content in the reduction gas on entry into the reduction unit is below 12% by volume. The invention also relates to a device for carrying out such a process.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reduktion von Metalloxiden unter Verwendung eines sowohl Kohlenwasserstoff als auch Wasserstoff enthaltenden Gasstromes. Dabei wird der sowohl Kohlenwasserstoff als auch Wasserstoff enthaltende Gasstrom in eine wasserstoffreiche Fraktion und in eine Kohlenwasserstoff - reiche Fraktion aufgetrennt. Nachfolgend wird zumindest eine Teilmenge der Kohlenwasserstoff - reichen Fraktion zumindest einer Operation aus der Gruppe - Oxidation mit technisch reinem Sauerstoff, - Reformierung mittels CO_2 und H_2O unterworfen. Dann wird sie zumindest als Bestandteil eines Reduktionsgases in ein die Metalloxide enthaltendes Reduktionsaggregat eingeleitet. Dabei wird der Kohlenwasserstoff Gehalt durch die zumindest eine Operation aus der genannten Gruppe so eingestellt, dass der Kohlenwasserstoff Gehalt in dem Reduktionsgas bei Eintritt in das Reduktionsaggregat unter 12 Vol% beträgt. Die Erfindung betrifft auch eine Vorrichtung zur Durchführung eines solchen Verfahrens.

Reduktion von Metalloxiden unter Verwendung eines sowohl Kohlenwasserstoff als auch Wasserstoff enthaltenden Gasstromes

Gebiet der Technik

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reduktion von Metalloxiden, bevorzugt von Eisenoxiden, unter Verwendung eines sowohl Kohlenwasserstoff als auch Wasserstoff enthaltenden Gasstromes. Sie betrifft auch eine Vorrichtung zur Durchführung eines solchen Verfahrens.

10

Stand der Technik

Koksofengas fällt bei der Erzeugung von Koks in integrierten Hüttenwerken oder Stand-alone Produktionsanlagen an und wird bisher beispielsweise zur Stützung des Heizwertes der Hochofen-Gichtgase vor deren Nutzung in Winderhitzern, als Brenngas in Brammenstoss- oder Rollenherdöfen, und zur Stromerzeugung in Kraftwerken verwendet. Es enthält als Hauptbestandteile sowohl Kohlenwasserstoff – beispielsweise einen oder mehrere Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} , wobei $n = 1$ oder 2 oder 3 oder 4 sein kann; hauptsächlich jedoch Methan, also $n=1$ - als auch Wasserstoff. In manchen integrierten Hüttenwerken wird Koksofengas auch zur Erzeugung von technisch reinem Wasserstoff, beispielweise für die Nutzung in Glühöfen, verwendet. Typische anfallende Zusammensetzungen von Koksofengas in integrierten Hüttenwerken sind wie folgt

5	KOG Analyse (trocken):		
	H ₂	[vol%]	65
	N ₂	[vol%]	2,5
	CO	[vol%]	6
	CH ₄	[vol%]	22
10	C _n H _m	[vol%]	3
	CO ₂	[vol%]	1,5
	H ₂ O	[vol%]	gesättigt
	H ₂ S	[g/Nm ³]	0,35
	Teer	[g/Nm ³]	5
10	Staub	[g/Nm ³]	5
	Rest	[vol%]	-

Das Koksofengas enthält zwar für eine Reduktion von Metalloxiden im Allgemeinen und Eisenoxiden im Speziellen gut nutzbare Komponenten wie Wasserstoff und Kohlenmonoxid, kann jedoch aufgrund des Kohlenwasserstoff-Gehaltes nur beschränkt zur Reduktion von Metalloxiden, speziell Eisenoxiden, in einem Reduktionsaggregat eingesetzt werden, da infolge von bei Einleitung von Koksofengas in das Reduktionsaggregat ablaufenden stark endothermen Reaktionen der Kohlenwasserstoffe.

beispielsweise Kohlenwasserstoff CH₄



die Reduktionstemperatur zu stark absinken würde, was wiederum die Produktivität des Reduktionsaggregates stark einschränken würde.

Zusammenfassung der Erfindung

Technische Aufgabe

Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren bereitzustellen, welches die Nutzung eines Kohlenwasserstoff als auch Wasserstoff

enthaltenden Gasstromes zur Reduktion von Metalloxiden erlaubt. Ebenso ist es eine Aufgabe, eine Vorrichtung zur Durchführung eines solchen Verfahrens bereitzustellen.

5 Technische Lösung

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Reduktion von Metalloxiden unter Verwendung eines sowohl Kohlenwasserstoff als auch Wasserstoff enthaltenden Gasstromes,

10 welches dadurch gekennzeichnet ist, dass

der sowohl Kohlenwasserstoff als auch Wasserstoff enthaltende Gasstrom in eine wasserstoffreiche Fraktion und in eine Kohlenwasserstoff - reiche Fraktion aufgetrennt wird,

15 und nachfolgend

zumindest eine Teilmenge der Kohlenwasserstoff - reichen Fraktion zumindest einer Operation aus der Gruppe
- Oxidation mit technisch reinem Sauerstoff,
- Reformierung mittels CO_2 und H_2O

20 unterworfen wird,

und dann zumindest als Bestandteil eines Reduktionsgases in ein die Metalloxide enthaltendes Reduktionsaggregat eingeleitet wird, wobei der Kohlenwasserstoff – Gehalt durch die zumindest eine Operation aus der genannten Gruppe so eingestellt wird,

25 dass der Kohlenwasserstoff – Gehalt in dem Reduktionsgas bei Eintritt in das Reduktionsaggregat unter 12 Vol%, bevorzugt unter 10 Vol%, besonders bevorzugt unter 8 Vol%, beträgt.

30 Metalloxide können dabei beispielsweise Eisenoxide, oder Oxide von Nickel, Kupfer, Blei, Kobalt sein.

Die Reduktion der Metalloxide erfolgt bevorzugt zu weitgehend metallisiertem Metall – das heißt, dass ein Metallisierungsgrad von größer gleich 90% vorliegt, bevorzugt größer gleich 92% - , beispielsweise Eisenschwamm.

Vorteilhafte Wirkungen der Erfindung

Der sowohl Kohlenwasserstoff als auch Wasserstoff enthaltende Gasstrom kann eine oder zwei oder mehr Arten von Kohlenwasserstoff enthalten.

- 5 Beispielsweise enthält er niedere gesättigte Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} , wobei gilt $n=1$, also Methan, oder $n=2$, also Ethan, oder $n=3$, also Propan, oder $n=4$, also Butan oder Isobutan. Er kann auch niedere, einfach oder mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten, wobei beispielsweise gilt C_nH_{2n} , beispielsweise Ethen. Er kann auch aromatische Kohlenwasserstoffe enthalten
- 10 wie beispielsweise Benzen oder Toluol. Im dem sowohl Kohlenwasserstoff als auch Wasserstoff enthaltenden Gasstrom können auch eine oder mehrere Arten von Kohlenwasserstoff mit der allgemeinen Formel C_nH_m enthalten sein, wobei m sein kann
- $m = n$,
- 15 $m = 2n$,
- $m = 2n+2$.

- Erfindungsgemäß wird der sowohl Kohlenwasserstoff als auch Wasserstoff enthaltende Gasstrom in eine wasserstoffreiche Fraktion und in eine
- 20 Kohlenwasserstoff - reiche Fraktion aufgetrennt. Dabei enthält die Kohlenwasserstoff - reiche Fraktion nicht nur Kohlenwasserstoffe, sondern auch noch weitere Komponenten wie Argon, Stickstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasserdampf. Die Bezeichnung Kohlenwasserstoff - reich bezieht sich darauf, dass diese Fraktion im Vergleich zum sowohl Kohlenwasserstoff als auch
- 25 Wasserstoff enthaltenden Gasstrom einen höheren Gehalt an Kohlenwasserstoff aufweist.

Die wasserstoffreiche Fraktion enthält nicht nur Wasserstoff.

- Die Bezeichnung wasserstoffreich bezieht sich darauf, dass diese Fraktion im Vergleich zum sowohl Kohlenwasserstoff als auch Wasserstoff enthaltenden
- 30 Gasstrom einen höheren Gehalt an Wasserstoff aufweist.

Nachfolgend zur Auftrennung wird zumindest eine Teilmenge der bei der Auftrennung erhaltenen Kohlenwasserstoff - reichen Fraktion zumindest einer Operation aus der Gruppe

- Oxidation mit technisch reinem Sauerstoff,
- Reformierung mittels CO_2 und H_2O

unterworfen. Sie kann auch einer Kombination dieser beiden Operationen unterworfen werden.

- 5 Bei einer Kombination wird vorzugsweise zuerst mit technisch reinem Sauerstoff partiell oxidiert zwecks Temperaturerhöhung und anschließend mit CO_2 und H_2O reformiert, beispielsweise in einem autothermen Reformers. In einem autothermen Reformers wird keine Befeuerung des Reformers benötigt, weshalb keine Zuleitung von Brenngas zum autothermen Reformers nötig ist. Das spart
- 10 baulichen Aufwand ein und reduziert die Abgase des Reformers. Dabei wird bei der Oxidation nicht die gesamte Stoffmenge der Kohlenwasserstoffe oxidiert, sondern nur ein Teil der Stoffmenge der Kohlenwasserstoffe – das wird im Rahmen dieser Anmeldung auch als partielle Oxidation bezeichnet.
- 15 Dabei wird bei der Reformierung nicht die gesamte Stoffmenge der Kohlenwasserstoffe reformiert, sondern ein überwiegender Teil der Stoffmenge der Kohlenwasserstoffe.
- Durch die genannten Operationen alleine oder in Kombination sinkt der Gehalt der Kohlenwasserstoffe.
- 20 Nachdem zumindest eine Teilmenge der bei der Auftrennung erhaltenen Kohlenwasserstoff - reichen Fraktion zumindest einer Operation aus der genannten Gruppe unterworfen wurde, wird sie zumindest als Bestandteil eines Reduktionsgases in ein die Metalloxide enthaltendes Reduktionsaggregat
- 25 eingeleitet - damit ist selbstverständlich gemeint, dass das bei der oder den Operationen erhaltene Produkt eingeleitet wird.
- Zumindest als Bestandteil eines Reduktionsgases bedeutet, dass das Reduktionsgas auch andere Bestandteile enthalten kann, welche gegebenenfalls zugemischt werden, bevor eine bei der Zumischung erhaltene Mischung als
- 30 Reduktionsgas in das Reduktionsaggregat eingeleitet wird.

Erfindungsgemäß wird der Kohlenwasserstoff – Gehalt der Teilmenge durch die zumindest eine Operation aus der genannten Gruppe so eingestellt, dass der Kohlenwasserstoff – Gehalt in dem Reduktionsgas bei Eintritt in das

Reduktionsaggregat unter 12 Vol%, bevorzugt unter 10 Vol%, besonders bevorzugt unter 8 Vol%, aber über 1 Vol%, bevorzugt über 2 Vol%, besonders bevorzugt über 3 Vol% beträgt. Die genannten Grenzen sind dabei mit umfasst. Je höher der Kohlenwasserstoff – Gehalt im Reduktionsgas bei Eintritt in das

5 Reduktionsaggregat ist, umso höher muss die Reduktionstemperatur – bei Reduktionsschächten als Reduktionsaggregat auch Bustlegastemperatur genannt - eingestellt werden, beziehungsweise umso geringer ist die Produktivität der Anlage. Bei einem erfindungsgemäß eingestellten Kohlenwasserstoff – Gehalt sinkt die Reduktionstemperatur infolge geringerer

10 endothermer Reaktionen der Kohlenwasserstoffe nicht so stark ab, dass die Produktivität des Reduktionsaggregates unter ein wirtschaftlich akzeptables Maß hinaus abnimmt.

Die untere Grenze für den Kohlenwasserstoff – Gehalt wird beispielsweise bei der Reduktion von Eisenoxiden durch den erforderlichen Kohlenstoffgehalt –

15 Kohlenstoff gebunden als Fe_3C oder elementarer Kohlenstoff - im reduzierten Produkt für das Stahlwerk – dort beispielsweise einen Lichtbogenofen - bestimmt. Mit steigendem Kohlenstoffgehalt im reduzierten Produkt sinkt der Energiebedarf bei der nachfolgenden Behandlung im Lichtbogenofen. Ein Kohlenwasserstoff – Gehalt in dem Reduktionsgas bei Eintritt in das Reduktionsaggregat im Bereich

20 der Untergrenze wird beispielsweise zur Erzeugung eines Mindestgehaltes an Kohlenstoff in einem Eisenschwamm, insbesondere in Form von Fe_3C , eingesetzt, beziehungsweise ist ein solcher Kohlenwasserstoff – Gehalt gegebenenfalls zur Temperaturführung im Reduktionsaggregat erforderlich.

Darüber hinaus benötigen beispielsweise bei der Herstellung von Eisenschwamm

25 Heißbrikkettieranlagen - HBI-Anlagen, HBI steht für hot briquetted iron - wie sie bei DR-Anlagen üblich sind – DR steht für Direktreduktion - auch bestimmte minimale Brikkettiertemperaturen – bevorzugt $>650^\circ\text{C}$ zur Vermeidung von erhöhten Wartungskosten und zur Erlangung von Produktdichten $> 5\text{g/cm}^3$ -, welche bei zu starker Abkühlung des DRI im Reduktionsaggregat aufgrund

30 endothermer Reaktionen nicht erreicht werden können.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform ist der sowohl Kohlenwasserstoff als auch Wasserstoff enthaltende Gasstrom Koksofengas.

Bevorzugt deshalb, weil Koksofengas in einem integrierten Hüttenwerk meist sowieso anfällt oder in einer Stand-alone Kokereianlage lediglich zur Stromerzeugung genutzt beziehungsweise ohne Nutzung abgefackelt wird. Durch das erfinderische Verfahren kann es zur effizienten Eisenerzeugung
5 genutzt werden; die dabei erfolgende stoffliche Nutzung der hat einen höheren Wirkungsgrad als beispielsweise eine Nutzung zur Stromerzeugung. Unter einem integrierten Hüttenwerk ist eine Stahlerzeugungsroute welche unter Anderem aus Kokerei, Sinteranlage und Hochofen besteht zu verstehen. Der sowohl Kohlenwasserstoff als auch Wasserstoff enthaltende Gasstrom kann
10 auch in einem Kohlevergaser erzeugtes Gas sein.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Auftrennung des sowohl Kohlenwasserstoff als auch Wasserstoff enthaltenden Gasstromes in eine wasserstoffreiche Fraktion
15 und in eine Kohlenwasserstoff - reiche Fraktion durch zumindest eine Operation aus der Gruppe
- Druckwechseladsorption,
- Membrantrennung.

20 Die Druckwechseladsorption erfolgt beispielsweise in einer PSA oder VPSA Anlage, wobei PSA für Pressure Swing Adsorption steht, und VPSA für Vacuum Pressure Swing Adsorption. Bevorzugterweise erfolgt vor Druckwechseladsorption eine Vorreinigung des Gasstromes, beispielsweise in einer Vorreinigungseinrichtung zur Abtrennung von Teer und Staub mittels
25 Teerfiltern aus Fasern oder Adsorptionsmaterialien. Aufgrund der unterschiedlicher Adsorptionskräfte kann ein sowohl Kohlenwasserstoff als auch Wasserstoff enthaltender Gasstromes wie beispielsweise Koksofengas bei entsprechender Auslegung der Anlagengröße von Druckwechseladsorptions-Anlagen und durch Betrieb mit entsprechend ausgelegten Zykluszeiten mittels
30 einer PSA-Anlage oder eine VPSA-Anlage in eine wasserstoffreiche Fraktion und in eine Kohlenwasserstoff - reiche Fraktion aufgetrennt werden. Der Wasserstoff fällt auf der Produktseite ohne praktisch nennenswerten Druckverlust an. Die Kohlenwasserstoff - reiche Fraktion fällt unter sehr niedrigem Druck oder unter

Vakuum an und wird anschließend auf den in den folgenden Verfahrensschritten erforderlichen Druck verdichtet.

- 5 Bei Membrantrennung erfolgt die Auftrennung aufgrund der unterschiedlichen Permeabilität einer Membran. Wasserstoff fällt dabei auf der Niederdruckseite der Membran konzentriert an.

- 10 Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird zumindest ein Anteil der zumindest einen Teilmenge der Kohlenwasserstoff - reichen Fraktion die zumindest einer Operation aus der Gruppe
- Oxidation mit technisch reinem Sauerstoff,
 - Reformierung mittels CO_2 und H_2O ,
- unterworfen wurde,
mit einem Zusatz-Reduktionsgas
- 15 vermischt,
bevor die dabei erhaltene Mischung dieser beiden Komponenten als Reduktionsgas in das die Metalloxide enthaltende Reduktionsaggregat eingeleitet wird.
- 20 Dabei wird das in das die Metalloxide enthaltende Reduktionsaggregat eingeleitete Reduktionsgas durch die Vermischung von zwei Komponenten generiert, wobei die eine Komponente durch Oxidation und/oder Reformierung zumindest einer Teilmenge der Kohlenwasserstoff - reichen Fraktion gewonnen wird.

- 25 Bei einer derartigen Verfahrensweise können auch andere Gase mit Reduktionspotential stofflich für die Reduktion der Metalloxide genutzt werden, indem sie als Zusatz-Reduktionsgas zugemischt werden.

- 30 In einer Vorrichtung zur Durchführung eines solchen erfindungsgemäßen Verfahrens sind entsprechende Zuleitungen zur Heranführung von Zusatz-Reduktionsgasen zu dem Anteil oder gegebenenfalls der gesamten Menge der Kohlenwasserstoff - reichen Fraktion, die zumindest einer Operation aus der Gruppe

- Oxidation mit technisch reinem Sauerstoff,
 - Reformierung mittels CO_2 und H_2O ,
- unterworfen wurde, vorhanden.

- 5 Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird das Mischungsverhältnis der beiden Komponenten in Abhängigkeit von einer Temperaturvorgabe für die Mischung eingestellt. Auf diese Weise wird sichergestellt, dass das Reduktionsgas sich in dem für die Reduktion der Metalloxide verfahrenstechnisch und wirtschaftlich günstigen Temperaturbereich befindet. Durch die Einstellung
- 10 der Temperatur kann die Reaktionsgeschwindigkeit im Reduktionsreaktor - Kinetik - optimal eingestellt werden. Weiters kann der Wirkungsgrad der Reduktionsgasvorwärmung optimiert werden.

- Entsprechende Vorrichtungen zur Regelung des Mischungsverhältnisses sowie
- 15 Temperaturmessvorrichtungen zur Messung der Temperatur der Mischung und/oder zur Messung der Temperaturen der Komponenten sind in einer Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens vorhanden.

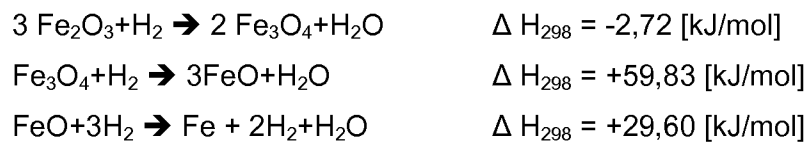
- Nach einer bevorzugten Ausführungsform werden die beiden Komponenten
- 20 vermischt, nachdem das Zusatz-Reduktionsgas in einem Gasofen erhitzt wurde. Das ermöglicht eine verbesserte Temperatureinstellung für das Reduktionsgas. Die Temperatur für das Reduktionsgas soll bevorzugt im Bereich $780 - 1050^\circ\text{C}$, je nach dem H_2/CO Verhältnis im Reduktionsgas, liegen.

- 25 Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird aus dem Reduktionsaggregat Topgas abgezogen, und das Zusatz-Reduktionsgas zumindest teilweise durch Mischung von entstaubten und weitgehend von CO_2 befreiten Topgas und zumindest einem weiteren Gases gewonnen. Auf diese Weise werden die im Topgas noch enthaltenen Reduktanten (CO und H_2) für die Reduktion der
- 30 Metalloxide nochmals ausgenutzt.

Vorteilhafterweise umfasst dabei das zumindest eine weitere Gas die bei der Auftrennung von dem sowohl Kohlenwasserstoff als auch Wasserstoff enthaltenden Gasstrom, bevorzugt von Koksofengas, erhaltene wasserstoffreiche

Fraktion. Auf diese Weise wird auch das in dieser Fraktion enthaltene Reduktionspotential für die Reduktion der Metalloxide ausgenutzt; ausgenutzt vor allem dadurch, da die Reduktionsgeschwindigkeit - Kinetik - über Wasserstoff in der Regel schneller ist:

5



- 10 Vorteilhafterweise wird der Gasofen mit einem Brenngas betrieben das zumindest zum Teil aus zumindest einem Gas aus der Gruppe
- bei der Entfernung von CO_2 aus dem Topgases anfallendes Tailgas,
 - Topgas,
 - sowohl Kohlenwasserstoff als auch Wasserstoff enthaltender Gasstrom,
- 15 bevorzugt Koksofengas,
- durch Auftrennung von dem sowohl Kohlenwasserstoff als auch Wasserstoff enthaltenden Gasstrom, bevorzugt von Koksofengas, erhaltene wasserstoffreiche Fraktion,
 - durch Auftrennung von dem sowohl Kohlenwasserstoff als auch Wasserstoff
- 20 enthaltenden Gasstrom, bevorzugt von Koksofengas, erhaltene Kohlenwasserstoff - reiche Fraktion, besteht.

- Auf diese Weise werden diese Gase im Verfahren zur Reduktion der Metalloxide
- 25 genutzt, was dessen Wirtschaftlichkeit steigert. Bei Verwendung von wasserstoffreichen Gasen zur Unterfeuerung des Gasofens kann der CO_2 Ausstoß entsprechend niedrig gehalten werden.

- Einzelne, mehrere oder alle der entsprechenden Brenngas-Zuleitungen zu dem
- 30 Gasofen sind in einer Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens vorhanden:
- eine Tailgaszuleitung zur Zuleitung von bei der Entfernung von CO_2 aus dem Topgas anfallendem Tailgas, die von der CO_2 -Entfernungsanlage ausgeht.

- eine Topgaszuleitung zur Zuleitung von Topgas, die von einer Topgas aus dem Reduktionsaggregat ableitenden Topgasableitung ausgeht.
- eine Brenngaszuleitung zur Zuleitung von sowohl Kohlenwasserstoff als auch Wasserstoff enthaltendem Gasstrom, die von einer Zuführungsleitung für einen sowohl Kohlenwasserstoff als auch Wasserstoff enthaltenden Gasstrom ausgeht, welche selber in eine Vorrichtung zur Auftrennung von einem sowohl Kohlenwasserstoff als auch Wasserstoff enthaltenden Gasstrom in eine wasserstoffreiche Fraktion und in eine Kohlenwasserstoff-arme Fraktion mündet.
- eine Brenngaszuleitung zur Zuleitung von durch Auftrennung von dem sowohl Kohlenwasserstoff als auch Wasserstoff enthaltenden Gasstrom, bevorzugt von Koksofengas, erhaltener wasserstoffreicher Fraktion, die ausgeht
 - von einer Vorrichtung zur Auftrennung von einem sowohl Kohlenwasserstoff als auch Wasserstoff enthaltenden Gasstrom in eine wasserstoffreiche Fraktion und in eine Kohlenwasserstoff-arme Fraktion,
 - oder von einer Ausleitung für die wasserstoffreiche Fraktion, welche selber aus
 - einer Vorrichtung zur Auftrennung von einem sowohl Kohlenwasserstoff als auch Wasserstoff enthaltenden Gasstrom in eine wasserstoffreiche Fraktion und in eine Kohlenwasserstoff-arme Fraktion entspringt,
- eine Brenngaszuleitung zur Zuleitung von durch Auftrennung von dem sowohl Kohlenwasserstoff als auch Wasserstoff enthaltenden Gasstrom, bevorzugt von Koksofengas, erhaltener Kohlenwasserstoff - reiche wasserstoffreicher Fraktion die ausgeht
 - von einer Zuleitung für die Kohlenwasserstoff - reiche wasserstoffreiche Fraktion, welche selber aus
 - einer Vorrichtung zur Auftrennung von einem sowohl Kohlenwasserstoff als auch Wasserstoff enthaltenden Gasstrom in

eine wasserstoffreiche Fraktion und in eine Kohlenwasserstoff-reiche Fraktion entspringt,

5 oder von einer Vorrichtung zur Auftrennung von einem sowohl Kohlenwasserstoff als auch Wasserstoff enthaltenden Gasstrom in eine wasserstoffreiche Fraktion und in eine Kohlenwasserstoff-reiche Fraktion.

Vorteilhafterweise ist
das Reduktionsaggregat ein Reduktionsschacht,
10 und wird
eine erste Teilmenge
der Kohlenwasserstoff - reichen Fraktion
direkt in den Reduktionsschacht eingeleitet,
und wird
15 eine zweite Teilmenge
der Kohlenwasserstoff - reichen Fraktion
vor ihrer Einleitung in den Reduktionsschacht
zumindest einer Operation aus der Gruppe
- Oxidation mit technisch reinem Sauerstoff,
20 - Reformierung mittels CO_2 und H_2O ,
unterworfen,
und dann zumindest als Bestandteil eines Reduktionsgases in ein die Metalloxide
enthaltendes Reduktionsaggregat eingeleitet,
wobei der Kohlenwasserstoff – Gehalt
25 durch die zumindest eine Operation aus der genannten Gruppe so eingestellt
wird,
dass der Kohlenwasserstoff – Gehalt in dem Reduktionsgas bei Eintritt in das
Reduktionsaggregat unter 12 Vol%, bevorzugt unter 10 Vol%, besonders
bevorzugt unter 8 Vol%, beträgt.

30

Die erste Teilmenge kann so zur Aufkohlung des im Reduktionsaggregat
erzeugten Metalls genutzt werden; beispielsweise kann es zur Aufkohlung von
metallischem Eisen genutzt werden.

Vorteilhafterweise wird der Kohlenwasserstoff - reichen Fraktion vor der Reformierung mittels CO_2 und H_2O zumindest ein CO_2 und/oder H_2O haltiger Gasstrom zugemischt. Dabei kann es sich beispielsweise um Dampf, Tailgas aus einem CO_2 Entfernung Verfahren – beispielsweise aus der Entfernung von CO_2 aus dem Topgas -, Topgas aus Reduktionsschacht, oder Tiegelgas handeln. Es kann auch Wasser zugegeben werden.

Auf diese Weise werden diese Gase im Verfahren zur Reduktion der Metalloxide genutzt, was dessen Wirtschaftlichkeit steigert und die Umweltemissionen reduziert, da CO_2 wieder in CO umgewandelt wird.

Entsprechende Zuleitungen zur Zuleitung eines oder mehrerer dieser Gase, die von solche Gase produzierenden Vorrichtungen beziehungsweise solche Gase führenden Leitungen ausgehen, sind in einer Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens vorhanden.

In der Kohlenwasserstoff - reichen Fraktion wird auch H_2S angereichert. Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird daher eine Entschwefelung der Kohlenwasserstoff - reichen Fraktion durchgeführt, bevor sie zumindest einer Operation aus der Gruppe

- Oxidation mit technisch reinem Sauerstoff,
- Reformierung mittels CO_2 und H_2O , oder

unterworfen wird. Dadurch kann der Schwefelgehalt im weitgehend metallisiertem Metall reduziert werden.

In einer Vorrichtung zur Durchführung eines erfindungsgemäßen Verfahrens ist dann in einer Zuleitung für die Kohlenwasserstoff - reiche Fraktion 3 eine Entschwefelungsvorrichtung vorhanden, bevor – in Strömungsrichtung gesehen - diese in ein Aggregat zur Durchführung einer Operation aus der Gruppe

- Oxidation mit technisch reinem Sauerstoff,
- Reformierung mittels CO_2 und H_2O ,

mündet.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat die folgenden Vorteile:

- effiziente stoffliche Nutzung von Koksofengas für die Reduktion von Metalloxiden, speziell für die Reduktion von Eisenoxiden zur Eisenschwammproduktion – Vorteil gegenüber der bisher nach dem Stand der Technik erfolgenden thermischen Nutzung von Koksofengas
 - gegenüber Nutzung von Erdgas zur Reduktion von Metalloxiden, speziell für die Reduktion von Eisenoxiden zur Eisenschwammproduktion, hohe wirtschaftliche Vorteile gegenüber Erdgas, da das Koksofengas zu niedrigeren Preisen anfällt
 - sehr umweltfreundliches Verfahren, insbesondere durch geringe CO₂ und NO_x-Emissionen, da einerseits bei einigen Ausführungsformen ein sehr wasserstoffreiches Gas zur Reduktion verwendet werden kann, und andererseits durch Nutzung von kohlenstoffarmen Gasen im Reformier und/oder Gasofen deren Emissionen weiter reduziert werden können.
 - darüber hinaus kann im Reformier auch ein Teil der CO₂ Emissionen wieder in CO umgewandelt und darauffolgend zur Reduktion genutzt werden.
- Der spezifische Kohlenstoffemissionsfaktor ist bei Koksofengas 43,7 kg CO₂/GJ Brennstoff, während er bei Erdgas bei 55,7 kg CO₂/GJ Brennstoff liegt. Die Verwendung von Koksofengas ist somit wesentlich umweltfreundlicher als die Verwendung von Erdgas.
- Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens mit einem Reduktionsaggregat zur Reduktion von Metalloxiden, mit einer Vorrichtung zur Auftrennung von einem sowohl Kohlenwasserstoff als auch Wasserstoff enthaltenden Gasstrom in eine wasserstoffreiche Fraktion und in eine Kohlenwasserstoff - reiche Fraktion, mit einer aus dieser entspringenden Zuleitung für die Kohlenwasserstoff - reiche Fraktion, die in ein Aggregat zur Durchführung einer Operation aus der Gruppe
- Oxidation mit technisch reinem Sauerstoff,
 - Reformierung mittels CO₂ und H₂O,
- mündet, und mit einer oder mehreren Einleitungsleitungen zur Einleitung von zumindest einem Gasstrom aus der Gruppe

- Kohlenwasserstoff - reiche Fraktion,
 - in dem Aggregat zur Durchführung von Oxidation mit technisch reinem Sauerstoff erhaltener Gasstrom,
 - in dem Aggregat zur Durchführung von Reformierung mittels CO_2 und H_2O
- 5 erhaltener Gasstrom,
in das Reduktionsaggregat.

Bevorzugterweise ist die Vorrichtung zur Auftrennung von einem sowohl Kohlenwasserstoff als auch Wasserstoff enthaltenden Gasstrom in eine

10 wasserstoffreiche Fraktion und in eine Kohlenwasserstoff -reiche wasserstoffreiche Fraktion

eine Vorrichtung zur Auftrennung von Koksofengas in eine wasserstoffreiche Fraktion und in eine Kohlenwasserstoff -reiche wasserstoffreiche Fraktion.

- 15 Bevorzugterweise ist die Vorrichtung zur Auftrennung von einem sowohl Kohlenwasserstoff als auch Wasserstoff enthaltenden Gasstrom in eine wasserstoffreiche Fraktion und in eine Kohlenwasserstoff reiche Fraktion eine Vorrichtung aus der Gruppe
- Vorrichtung zur Druckwechseladsorption,
- 20 - Vorrichtung zur Membrantrennung.

Bevorzugterweise münden

die eine oder mehreren Einleitungsleitungen

in das Reduktionsaggregat,

25 wobei

vor der Mündung zumindest einer der Einleitungsleitungen in das Reduktionsaggregat eine

Zusatz-Reduktionsgasleitung zur Zuführung von Zusatz-Reduktionsgas zum Reduktionsaggregat

30 in diese Einleitungsleitung mündet.

Bevorzugterweise ist vor der Mündung der Zusatz-Reduktionsgasleitung in die Einleitungsleitung ein Gasofen in der Zusatz-Reduktionsgasleitung vorhanden.

Bevorzugterweise sind x Einleitungsleitungen vorhanden, wobei x größer 2 oder gleich 2 ist, von denen bei maximal x-1 Einleitungsleitungen gilt, dass vor der Mündung zumindest einer der Einleitungsleitungen in das Reduktionsaggregat eine

- 5 Zusatz-Reduktionsgasleitung zur Zuführung von Zusatz-Reduktionsgas zum Reduktionsaggregat in diese Einleitungsleitung mündet.

Auf diese Weise ist zumindest eine Einleitungsleitung vorhanden, in die keine Zusatz-Reduktionsgasleitung mündet. Somit kann eine Teilmenge der Kohlenwasserstoff - reichen Fraktion direkt in den Reduktionsschacht eingeleitet

- 10 werden, ohne mit Zusatz-Reduktionsgas vermischt zu werden; diese Teilmenge kann beispielsweise zur Aufkohlung des im Reduktionsaggregat erzeugten Metalls genutzt werden; beispielsweise kann es zur Aufkohlung von metallischem Eisen genutzt werden.

- 15 Nach einer Ausführungsform ist das Reduktionsaggregat ein Reduktionsschacht, beispielsweise ein Festbettreduktionsschacht zur Durchführung eines MIDREX® oder HYL® Reduktionsverfahrens.

Nach einer Ausführungsform ist das Reduktionsaggregat eine

- 20 Wirbelschichtkaskade.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

Anhand der folgenden schematischen und beispielhaften Figuren wird die

- 25 Erfindung anhand von Ausführungsformen erläutert.

Figur 1 zeigt eine Vorrichtung zur Durchführung eines erfindungsgemäßen Verfahrens, bei dem Koksofengas in eine wasserstoffreiche Fraktion und in eine Kohlenwasserstoff - reiche Fraktion aufgetrennt wird, und die letztere einer

30 Oxidation unterworfen wird, bevor es als Teil eines Reduktionsgases in einen Reduktionsschacht eingeleitet wird.

Figur 2 zeigt eine zu Figur 1 analoge Vorrichtung und Verfahrensführung, mit dem Unterschied, dass die Kohlenwasserstoff - reiche Fraktion einer

Reformierung mittels CO_2 und H_2O unterworfen wird, bevor es als Teil eines Reduktionsgases in einen Reduktionsschacht eingeleitet wird.

Figur 3 zeigt eine erfindungsgemäße Vorrichtung und Verfahrensführung, die sich von Figur 1 hauptsächlich dadurch unterscheidet, dass eine Wirbelschichtkaskade als Reduktionsaggregat vorliegt, und als Vorrichtung zur Auftrennung von Koksofengas statt einer Vorrichtung zur Druckwechseladsorption eine Vorrichtung zur Membrantrennung vorliegt.

Figur 4 zeigt eine erfindungsgemäße Vorrichtung und Verfahrensführung, die sich von Figur 1 hauptsächlich dadurch unterscheidet, dass eine Wirbelschichtkaskade als Reduktionsaggregat vorliegt, und als Vorrichtung zur Auftrennung von Koksofengas statt einer Vorrichtung zur Druckwechseladsorption eine Vorrichtung zur Membrantrennung vorliegt.

Beschreibung der Ausführungsformen

Figur 1 zeigt eine Vorrichtung zur Durchführung eines erfindungsgemäßen Verfahrens. Dieses umfasst als Reduktionsaggregat zur Reduktion von Metalloxiden einen Reduktionsschacht 1, der Eisenerz, also Eisenoxide, enthält. Sie umfasst ebenso eine Vorrichtung zur Auftrennung von einem sowohl Kohlenwasserstoff als auch Wasserstoff enthaltenden Gasstrom, in diesem Fall eine PSA- oder eine VPSA-Anlage 2 mittels Druckwechseladsorption, in eine wasserstoffreiche Fraktion und in eine Kohlenwasserstoff-reiche Fraktion. Im vorliegenden Beispiel ist der sowohl Kohlenwasserstoff als auch Wasserstoff enthaltende Gasstrom Koksofengas. Aus der PSA- oder VPSA-Anlage 2 entspringt eine Zuleitung für die Kohlenwasserstoff - reiche Fraktion 3, die in ein Aggregat zur Durchführung einer Oxidation mit technisch reinem Sauerstoff 4 mündet. In diesem Aggregat zur Durchführung einer Oxidation mit technisch reinem Sauerstoff 4 wird die Kohlenwasserstoff - reiche Fraktion partiell oxidiert; das heißt, es wird nicht die gesamte Stoffmenge oxidiert, sondern nur ein Teil der Stoffmenge der Kohlenwasserstoff - reichen Fraktion. Über eine Einleitungsleitung 5 zur Einleitung von dem in dem Aggregat zur Durchführung von Oxidation mit technisch reinem Sauerstoff 4 erhaltenen Gasstrom, wird

dieser als Bestandteil eines Reduktionsgases in den Reduktionsschacht 1 eingeleitet. Bei der partiellen Oxidation wird der Kohlenwasserstoff – Gehalt so eingestellt, dass der Kohlenwasserstoff – Gehalt in dem Reduktionsgas bei Eintritt in den Reduktionsschacht unter 12 Vol% beträgt.

5

Der in dem Aggregat zur Durchführung von Oxidation mit technisch reinem Sauerstoff 4 erhaltenen Gasstrom wird mit einem Zusatz-Reduktionsgas vermischt, die dabei erhaltene Mischung wird als Reduktionsgas in den Reduktionsschacht 1 eingeleitet. Die beiden Komponenten des Reduktionsgases werden vermischt, nachdem das Zusatz-Reduktionsgas in einem Gasofen 6 erhitzt wurde. Das Zusatz-Reduktionsgas wird über eine Zusatz-Reduktionsgasleitung 7 zur Zuführung von Zusatz-Reduktionsgas zum Reduktionsaggregat 1, welche Reduktionsgasleitung 7 in die Einleitungsleitung 5 mündet, zugemischt. Über die Einleitungsleitung 5 wird also sowohl der in dem Aggregat zur Durchführung von Oxidation mit technisch reinem Sauerstoff 4 erhaltene Gasstrom als auch das Zusatz-Reduktionsgas in den Reduktionsschacht 1 eingeleitet, und zwar als Mischung, die Reduktionsgas genannt wird. Die Temperaturvorgabe des Zusatz-Reduktionsgases, welches im Gasofen 6 erhitzt wird, wird in Abhängigkeit von einer Temperaturvorgabe für die Mischung eingestellt. Der Gasofen 6 ist in der Zusatz-Reduktionsgasleitung 7 angeordnet.

Aus dem Reduktionsschacht 1 wird Topgas über eine Topgasableitung 8 abgeleitet. Das Zusatz-Reduktionsgas wird im dargestellten Beispiel durch Mischung von entstaubten – ein Gaswäscher 9 ist in der Topgasableitung 8 vorhanden - und weitgehend von CO₂ befreiten – eine CO₂-Entfernungsanlage 10 ist in der Topgasableitung 8 vorhanden - Topgas und einem weiteren Gas gewonnen. Das weitere Gas ist die bei der Auftrennung von dem Koksofengas erhaltene wasserstoffreiche Fraktion.

30

Der Gasofen 6 wird mit einem Brenngas betrieben. Das Brenngas wird unter Zuleitung von Luft durch eine in den Gasbrenner mündende Luftzuleitung 11 verbrannt. Das Brenngas besteht aus den Gasen aus der Gruppe - bei der Entfernung von CO₂ aus dem Topgases anfallendes Tailgas,

- Topgas,
- Koksofengas,
- durch Auftrennung von Koksofengas erhaltene wasserstoffreiche Fraktion.

Zur Zuführung dieser Gase in den Gasbrenner 6 sind

- 5 - eine Tailgaszuleitung 12 zur Zuleitung von bei der Entfernung von CO₂ aus dem Topgas anfallendem Tailgas vorhanden, die von der CO₂-Entfernungsanlage 10 ausgeht und in den Gasbrenner mündet,
- eine Topgaszuleitung 13 zur Zuleitung von Topgas vorhanden, die von der Topgas aus dem Reduktionsaggregat ableitenden Topgasableitung 8 ausgeht
- 10 und in den Gasbrenner mündet,
- eine Koksofengaszuleitung 14 zur Zuleitung von Koksofengas vorhanden, die von einer Zuführungsleitung für Koksofengas 15 ausgeht und in die Topgaszuleitung 13 mündet,
- eine Wasserstofffraktions-Zuleitung 16 vorhanden, die von einer von der PSA
- 15 oder VPSA-Anlage 2 ausgehenden Wasserstofffraktions-Ausleitung 17 abzweigt und in die Koksofengaszuleitung 14 mündet.

Damit Zusatz-Reduktionsgas durch Mischung von entstaubten und weitgehend von CO₂ befreiten Topgas und der bei der Auftrennung von dem Koksofengas erhaltene wasserstoffreichen Fraktion gewonnen werden kann, münden sowohl

20 die Wasserstofffraktions-Ausleitung 17 als auch die Topgasableitung 8 in die Zusatz-Reduktionsgasleitung 7.

Die Zuführungsleitung für Koksofengas 15 geht von einer nicht dargestellten Quelle für Koksofengas aus und mündet in die PSA- oder VPSA-Anlage 2.

- 25 In der in Figur 1 dargestellten Vorrichtung sind zwei in den Reduktionsschacht 1 mündende Einleitungsleitungen vorhanden. Die Einleitungsleitung 5, genannt erste Einleitungsleitung, wurde bereits besprochen. Eine weitere Einleitungsleitung, genannt zweite Einleitungsleitung 18, zweigt von der Zuleitung für die Kohlenwasserstoff - reiche Fraktion 3 ab und mündet in den
- 30 Reduktionsschacht. Durch diese zweite Einleitungsleitung 18 kann eine Teilmenge der Kohlenwasserstoff - reichen Fraktion direkt in den Reduktionsschacht eingeleitet werden. Diese Teilmenge kann so zur Aufkohlung des im Reduktionsschacht 1 erzeugten metallischen Eisens, in diesem Fall Eisenschwamm, genutzt werden. Eine Kühlgasleitung zur Zufuhr von Kühlgas in

den Reduktionsschacht 1 ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt; grundsätzlich könnte zu dem Zweck der Aufkohlung auch eine Teilmenge der Kohlenwasserstoff-reichen Fraktion über eine entsprechende Abzweigung von der Zuleitung für die Kohlenwasserstoff-reiche Fraktion 3, die in die

5 Kühlgasleitung mündet, dem Kühlgas zugemischt werden.

In der in der Zuführungsleitung für Koksofengas 15 angeordneten Teerfiltereinrichtung 19 wird Teer aus dem Koksofengas entfernt.

10 In dem Brenner 20 kann das Zusatz-Reduktionsgas unter Zufuhr von technisch reinem Sauerstoff partiell oxidiert werden, falls dies zur Temperaturerhöhung gewünscht ist.

Auf die Darstellung von für die vorliegende Erfindung nicht wesentlichen

15 Vorrichtungsteilen wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet, beispielsweise auf die Darstellung diverser Kompressoren, Bypassleitungen, Gasometer, Gaskühler, Fackelkamine.

In Figur 2 wird bei sonst analoger Vorrichtung und Verfahrensführung die

20 Kohlenwasserstoff - reiche Fraktion statt einer partiellen Oxidation einer Reformierung mittels CO_2 und H_2O unterworfen, bevor es als Teil eines Reduktionsgases in einen Reduktionsschacht eingeleitet wird. Zu Figur 1 gleiche Anlagenteile und Verfahrensschritte werden hier großteils nicht erneut beschrieben, die Bezugszeichen für gleiche Anlagenteile werden zur besseren

25 Übersichtlichkeit nicht eingetragen. Die Reformierung findet in einem Aggregat zur Durchführung einer Reformierung mittels CO_2 und H_2O , hier einem Reformier 21 statt, in das die Zuleitung für die Kohlenwasserstoff - reiche Fraktion 3 mündet. Abgas aus dem Reformier 21 wird über einen Wärmetauscher 22 zur Erwärmung der Kohlenwasserstoff - reichen Fraktion vor Eintritt in den Reformier

30 21 genutzt.

Über mehrere Zuspeisleitungen 23a, 23b, die in die Zuleitung für die Kohlenwasserstoff - reiche Fraktion 3 münden, werden der Kohlenwasserstoff - reichen Fraktion vor Eintritt in den Reformier 21 mehrere CO_2 -haltige Gasströme zugemischt. Über Zuspeisleitung 23a wird Tailgas aus der CO_2 -

- Entfernungsanlage 10 zugemischt; die Zuspeisleitung 23a entspringt aus der Tailgaszuleitung 12. Über Zuspeisleitung 23b wird Topgas zugemischt. Über eine Wasser-Zuspeisleitung 24, die in die Zuleitung für die Kohlenwasserstoff - reiche Fraktion 3 mündet, wird der Kohlenwasserstoff - reichen Fraktion vor Eintritt in
- 5 den Reformer 21 Dampf und/oder Wasser zugemischt.
- Der Reformer 21 kann mit Topgas, Koksofengas oder mit der Kohlenwasserstoff - reichen Fraktion befeuert werden; entsprechende in den Reformer 21 mündende Leitungen sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.
- 10 Über eine Abzweigleitung 29, die von der zweite Einleitungsleitung 18 abzweigt und in die erste Einleitungsleitung 5 mündet, kann der Kohlenwasserstoff – Gehalt in dem Reduktionsgas bei Eintritt in den Reduktionsschacht 1 beeinflusst werden per Zuleitung von Kohlenwasserstoff-reicher Fraktion.
- 15 In Figur 3 ist das Reduktionsaggregat eine Wirbelschichtkaskade 25, aus deren in Strömungsrichtung des Reduktionsgases gesehen letzten Wirbelschichtreaktor 26 Topgas abgezogen wird; die Topgasleitung ist wie die Topgasleitung in Figur 1 mit dem Bezugszeichen 8 versehen. Die Einleitungsleitung 5, die in Figur 1 in den Reduktionsschacht 1 mündend dargestellt ist, ist in Figur 3 analog in den in
- 20 Strömungsrichtung des Reduktionsgases gesehen ersten Wirbelschichtreaktor 27 mündend dargestellt. Als Vorrichtung zur Auftrennung von Koksofengas liegt – statt wie in Figur 1 einer Vorrichtung zur Druckwechseladsorption - eine Vorrichtung zur Membrantrennung 28 vor. Über eine Abzweigung von der Zuleitung für die Kohlenwasserstoff-reiche Fraktion 3 kann Kohlenwasserstoff-
- 25 reiche Fraktion in die erste Einleitungsleitung 5 eingespeist werden, was eine Möglichkeit zur Beeinflussung des Kohlenwasserstoff-Gehaltes im Reduktionsgas bietet.
- Figur 4 unterscheidet sich von Figur 2 durch dieselben Änderungen, durch die
- 30 sich Figur 3 von Figur 1 unterscheidet. Außerdem ist in Figur 1 im Gegensatz zu Figur 2 kein Wärmetauscher 22 vorhanden.

Liste der Bezugszeichen

1	Reduktionsschacht
2	PSA- oder VPSA-Anlage
3	Zuleitung für die Kohlenwasserstoff- reiche Fraktion
4	Aggregat zur Durchführung einer Oxidation mit technisch reinem Sauerstoff
5	(erste) Einleitungsleitung
6	Gasofen
7	Zusatz-Reduktionsgasleitung zur Zuführung von Zusatz-Reduktionsgas zum Reduktionsaggregat 1
8	Topgasableitung
9	Gaswäscher
10	CO ₂ -Entfernungsanlage
11	Luftzuleitung
12	Tailgaszuleitung
13	Topgaszuleitung
14	Koksofengaszuleitung
15	Zuführungsleitung für Koksofengas
16	Wasserstofffraktions-Zuleitung
17	Wasserstofffraktions-Ausleitung
18	zweite Einleitungsleitung
19	Teerfiltereinrichtung
20	Brenner
21	Reformer
22	Wärmetauscher
23a, 23b	Zuspeisleitung
24	Wasser-Zuspeisleitung
25	Wirbelschichtkaskade
26	Letzter Wirbelschichtreaktor

27	Erster Wirbelschichtreaktor
28	Vorrichtung zur Membrantrennung
29	Abzwegleitung

Ansprüche

1. Verfahren zur Reduktion von Metalloxiden unter Verwendung eines sowohl Kohlenwasserstoff als auch Wasserstoff enthaltenden Gasstromes,
- 5 **dadurch gekennzeichnet, dass**
- der sowohl Kohlenwasserstoff als auch Wasserstoff enthaltende Gasstrom in eine wasserstoffreiche Fraktion und in eine Kohlenwasserstoff - reiche Fraktion aufgetrennt wird,
- 10 und nachfolgend
- zumindest eine Teilmenge der Kohlenwasserstoff - reichen Fraktion
- zumindest einer Operation aus der Gruppe
- Oxidation mit technisch reinem Sauerstoff,
 - Reformierung mittels CO_2 und H_2O
- 15 unterworfen wird,
- und dann zumindest als Bestandteil eines Reduktionsgases in ein die Metalloxide enthaltendes Reduktionsaggregat eingeleitet wird,
- wobei der Kohlenwasserstoff - Gehalt durch die zumindest eine Operation aus der genannten Gruppe so eingestellt wird,
- 20 dass der Kohlenwasserstoff - Gehalt in dem Reduktionsgas bei Eintritt in das Reduktionsaggregat unter 12 Vol%, bevorzugt unter 10 Vol%, besonders bevorzugt unter 8 Vol%, beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der sowohl
- 25 Kohlenwasserstoff als auch Wasserstoff enthaltende Gasstrom Koksofengas ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der sowohl Kohlenwasserstoff als auch Wasserstoff enthaltende Gasstrom in einem Kohlevergaser erzeugtes Gas ist.
- 30
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Auftrennung des
- sowohl Kohlenwasserstoff als auch Wasserstoff enthaltenden Gasstromes in eine wasserstoffreiche Fraktion

und in eine Kohlenwasserstoff - reiche Fraktion
durch zumindest eine Operation aus der Gruppe
- Druckwechseladsorption,
- Membrantrennung

5 erfolgt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass**

zumindest ein Anteil der

10

zumindest einen Teilmenge der Kohlenwasserstoff - reichen Fraktion
die zumindest einer Operation aus der Gruppe
- Oxidation mit technisch reinem Sauerstoff,
- Reformierung mittels CO_2 und H_2O ,

15 unterworfen wurde,

mit einem Zusatz-Reduktionsgas

vermischt wird,

20

bevor die dabei erhaltene Mischung dieser beiden Komponenten als
Reduktionsgas in das die Metalloxide enthaltende Reduktionsaggregat
eingeleitet wird

25 6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die beiden
Komponenten vermischt werden, nachdem das Zusatz-Reduktionsgas in einem
Gasofen erhitzt wurde.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 6, wobei aus dem

30 Reduktionsaggregat Topgas abgezogen wird, **dadurch gekennzeichnet, dass**
das Zusatz-Reduktionsgas zumindest teilweise durch Mischung von entstaubten
und weitgehend von CO_2 befreiten Topgas und zumindest einem weiteren Gas
gewonnen wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das zumindest eine weitere Gas die bei der Auftrennung von dem sowohl Kohlenwasserstoff als auch Wasserstoff enthaltenden Gasstrom, bevorzugt von Koksofengas, erhaltene, wasserstoffreiche Fraktion umfasst.

5

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gasofen mit einem Brenngas betrieben wird, das zumindest zum Teil aus zumindest einem Gas aus der Gruppe

- bei der Entfernung von CO₂ aus dem Topgases anfallendes Tailgas,
 - 10 - Topgas,
 - sowohl Kohlenwasserstoff als auch Wasserstoff enthaltender Gasstrom, bevorzugt Koksofengas,
 - durch Auftrennung von dem sowohl Kohlenwasserstoff als auch Wasserstoff enthaltenden Gasstrom, bevorzugt von Koksofengas, erhaltene wasserstoffreiche
 - 15 Fraktion,
 - durch Auftrennung von dem sowohl Kohlenwasserstoff als auch Wasserstoff enthaltenden Gasstrom, bevorzugt von Koksofengas, erhaltene Kohlenwasserstoff - reiche Fraktion,
- besteht.

20

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei das Reduktionsaggregat ein Reduktionsschacht ist, **dadurch gekennzeichnet, dass**

- 25 das Reduktionsaggregat ein Reduktionsschacht ist, **dadurch gekennzeichnet, dass**

eine erste Teilmenge
der Kohlenwasserstoff - reichen Fraktion

- 30 direkt in den Reduktionsschacht eingeleitet wird,

und
eine zweite Teilmenge
der Kohlenwasserstoff - reichen Fraktion

- vor ihrer Einleitung in den Reduktionsschacht
zumindest einer Operation aus der Gruppe
- Oxidation mit technisch reinem Sauerstoff,
- Reformierung mittels CO_2 und H_2O ,
- 5 unterworfen wird,
und dann zumindest als Bestandteil eines Reduktionsgases in ein die Metalloxide
enthaltendes Reduktionsaggregat eingeleitet wird,
wobei der Kohlenwasserstoff – Gehalt
durch die zumindest eine Operation aus der genannten Gruppe so eingestellt
10 wird,
dass der Kohlenwasserstoff – Gehalt in dem Reduktionsgas bei Eintritt in das
Reduktionsaggregat unter 12 Vol%, bevorzugt unter 10 Vol%, besonders
bevorzugt unter 8 Vol%, beträgt.
- 15 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet,**
dass
der Kohlenwasserstoff - reichen Fraktion vor der Reformierung mittels CO_2 und
 H_2O zumindest ein CO_2 und/oder H_2O haltiger Gasstrom zugemischt wird.
- 20 12. Vorrichtung zur Durchführung eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 1
bis 11,
mit einem Reduktionsaggregat zur Reduktion von Metalloxiden,
mit einer Vorrichtung zur Auftrennung von einem sowohl Kohlenwasserstoff als
auch Wasserstoff enthaltenden Gasstrom in eine wasserstoffreiche Fraktion und
25 in eine Kohlenwasserstoff - reiche Fraktion,

mit einer aus dieser entspringenden
Zuleitung für die Kohlenwasserstoff - reiche Fraktion, die in ein Aggregat zur
Durchführung einer Operation aus der Gruppe
30 - Oxidation mit technisch reinem Sauerstoff,
- Reformierung mittels CO_2 und H_2O ,
mündet,

und mit einer oder mehreren Einleitungsleitungen zur Einleitung von zumindest einem Gasstrom aus der Gruppe

- Kohlenwasserstoff - reiche Fraktion,

- in dem Aggregat zur Durchführung von Oxidation mit technisch reinem

5 Sauerstoff erhaltener Gasstrom,

- in dem Aggregat zur Durchführung von Reformierung mittels CO_2 und H_2O erhaltener Gasstrom,

in das Reduktionsaggregat.

10 13. Vorrichtung nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Vorrichtung zur Auftrennung von einem sowohl Kohlenwasserstoff als auch Wasserstoff enthaltenden Gasstrom in eine wasserstoffreiche Fraktion und in eine Kohlenwasserstoff -reiche Fraktion

eine Vorrichtung zur Auftrennung von Koksofengas in eine wasserstoffreiche

15 Fraktion und in eine Kohlenwasserstoff-reiche Fraktion ist.

14. Vorrichtung nach Anspruch 12 oder 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Vorrichtung zur Auftrennung von einem sowohl Kohlenwasserstoff als auch Wasserstoff enthaltenden Gasstrom in eine wasserstoffreiche Fraktion und in

20 eine Kohlenwasserstoff Fraktion

eine Vorrichtung aus der Gruppe

- Vorrichtung zur Druckwechseladsorption,

- Vorrichtung zur Membrantrennung (28),

ist.

25

15. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 12 bis 14, wobei die eine oder mehreren Einleitungsleitungen (5) in das Reduktionsaggregat münden,

dadurch gekennzeichnet, dass

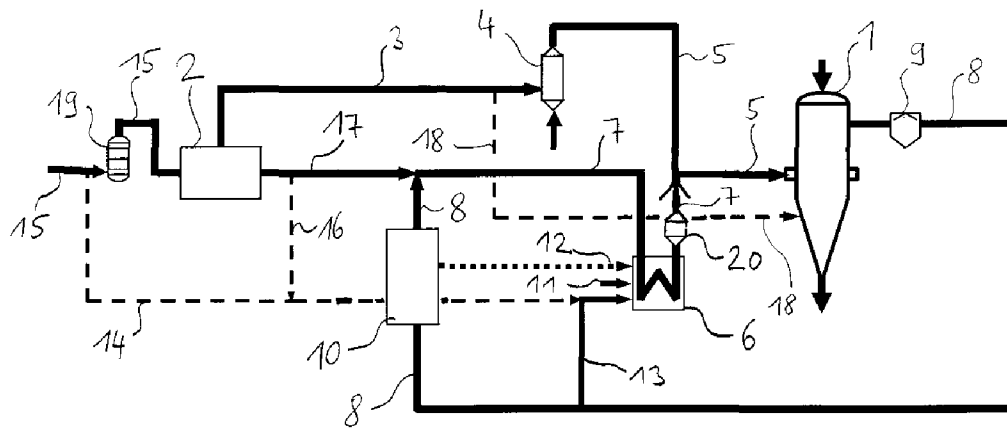
vor der Mündung zumindest einer der Einleitungsleitungen (5) in das

30 Reduktionsaggregat eine

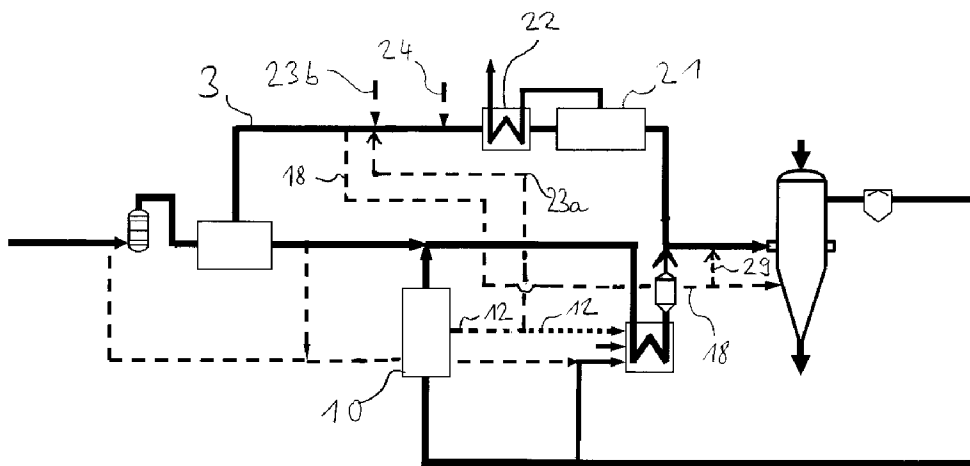
Zusatz-Reduktionsgasleitung (7) zur Zuführung von Zusatz-Reduktionsgas zum Reduktionsaggregat in diese Einleitungsleitung mündet.

16. Vorrichtung nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** vor der Mündung der Zusatz-Reduktionsgasleitung (7) in die Einleitungsleitung (5) ein Gasofen (6) in der Zusatz-Reduktionsgasleitung (7) vorhanden ist.
- 5 17. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 15 bis 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** x Einleitungsleitungen (5) vorhanden, wobei x größer 2 oder gleich 2 ist, von denen bei maximal x-1 Einleitungsleitungen (5) gilt, dass vor der Mündung zumindest einer der Einleitungsleitungen (5) in das Reduktionsaggregat eine Zusatz-Reduktionsgasleitung (7) zur Zuführung von Zusatz-Reduktionsgas zum
- 10 Reduktionsaggregat in diese Einleitungsleitung (5) mündet.
18. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 12 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Reduktionsaggregat ein Reduktionsschacht (1) ist.
- 15 19. Vorrichtung zur Durchführung eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 12 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Reduktionsaggregat eine Wirbelschichtkaskade (25) ist.

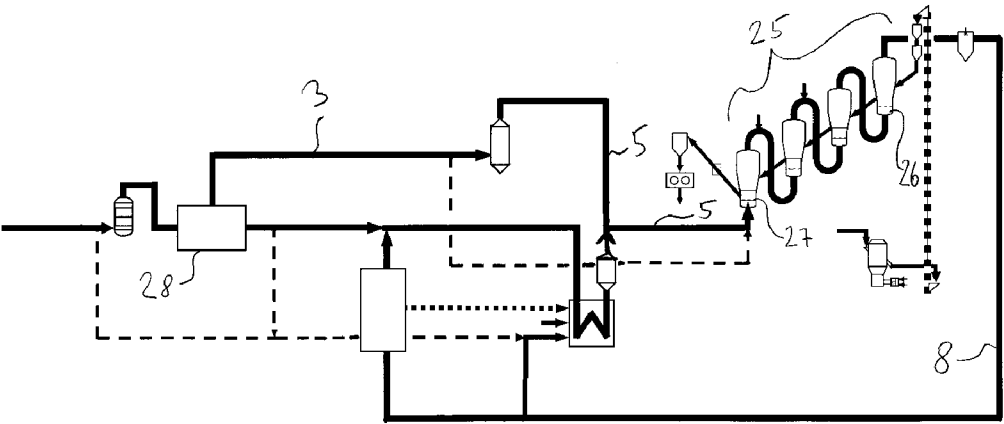
Figur 1



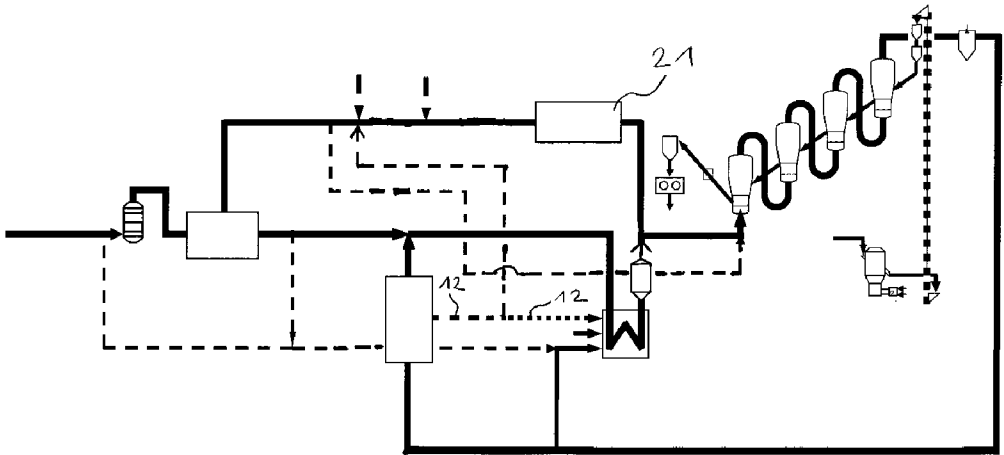
Figur 2



Figur 3



Figur 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/058360

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C21B5/06 C21B13/00
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C21B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011/012964 A2 (HYL TECHNOLOGIES S A DE C V [MX]; DANIELI & C OFFICINE MECCANICHE S P) 3 February 2011 (2011-02-03) figure 4 abstract page 6, line 4 - page 10, line 19 -----	1-19
A	WO 99/42624 A1 (HYLSA SA [MX]) 26 August 1999 (1999-08-26) Siehe Beispiel -----	1



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 September 2012

Date of mailing of the international search report

13/09/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gimeno-Fabra, Lluís

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/058360

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2011012964 A2	03-02-2011	EP 2459755 A2	06-06-2012
		KR 20120056262 A	01-06-2012
		US 2012125157 A1	24-05-2012
		WO 2011012964 A2	03-02-2011

WO 9942624 A1	26-08-1999	AR 014627 A1	28-03-2001
		AU 3270599 A	06-09-1999
		BR 9908069 A	15-01-2002
		EP 1073772 A1	07-02-2001
		US 6027545 A	22-02-2000
		WO 9942624 A1	26-08-1999

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C21B5/06 C21B13/00
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C21B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2011/012964 A2 (HYL TECHNOLOGIES S A DE C V [MX]; DANIELI & C OFFICINE MECCANICHE S P) 3. Februar 2011 (2011-02-03) Abbildung 4 Zusammenfassung Seite 6, Zeile 4 - Seite 10, Zeile 19 -----	1-19
A	WO 99/42624 A1 (HYLSA SA [MX]) 26. August 1999 (1999-08-26) Siehe Beispiel -----	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. September 2012

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

13/09/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gimeno-Fabra, Lluís

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/058360

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 2011012964	A2	03-02-2011	EP	2459755 A2	06-06-2012
			KR	20120056262 A	01-06-2012
			US	2012125157 A1	24-05-2012
			WO	2011012964 A2	03-02-2011

WO 9942624	A1	26-08-1999	AR	014627 A1	28-03-2001
			AU	3270599 A	06-09-1999
			BR	9908069 A	15-01-2002
			EP	1073772 A1	07-02-2001
			US	6027545 A	22-02-2000
			WO	9942624 A1	26-08-1999
