

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 991 405**

51 Int. Cl.:

C21B 13/00	(2006.01)
C21B 13/02	(2006.01)
C25B 1/04	(2011.01)
C25B 1/23	(2011.01)
C25B 15/08	(2006.01)
C21B 5/06	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.03.2021 PCT/SE2021/050187**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.09.2021 WO21183022**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.03.2021 E 21712262 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.10.2024 EP 4118244**

54 Título: **Proceso para la producción de hierro esponjoso**

30 Prioridad:

10.03.2020 SE 2030072

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

03.12.2024

73 Titular/es:

**HYBRIT DEVELOPMENT AB (100.0%)
Klarabergsviadukten 70
111 64 Stockholm, SE**

72 Inventor/es:

**GRÖNKVIST, STEFAN y
ANDERSSON, JOAKIM**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 991 405 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso para la producción de hierro esponjoso

5 **Campo técnico**

La presente divulgación se refiere a un proceso para la producción de hierro esponjoso. La divulgación se refiere además a un sistema para la producción de hierro esponjoso.

10 **Antecedentes de la técnica**

El acero es el material de ingeniería y construcción más importante del mundo. Es difícil encontrar algún objeto en el mundo moderno que no contenga acero o dependa del acero para su fabricación y/o transporte. De esta manera, el acero está íntimamente ligado a casi todos los aspectos de nuestra vida moderna.

15 En 2018, la producción mundial total de acero bruto fue de 1810 millones de toneladas, superando con creces a cualquier otro metal, y se espera que alcance los 2.800 millones de toneladas en 2050, de los cuales se prevé que el 50 % proceda de mineral de hierro virgen. El acero es también el material más reciclado del mundo, con un grado de reciclado muy alto debido a su capacidad para ser utilizado una y otra vez tras su refundición, utilizando la electricidad como insumo energético.

Por tanto, el acero es una piedra angular de la sociedad moderna con un papel aún más importante en el futuro.

El acero se produce principalmente por tres vías:

25 i) producción integrada utilizando mineral de hierro virgen en un alto horno (BF, por sus siglas en inglés), donde el óxido de hierro del mineral es reducido por el carbono para producir hierro. El hierro se sigue procesando en la acería mediante soplado de oxígeno en un horno básico de oxígeno (BOF), seguido del refinado para producir acero. Este proceso también suele denominarse "siderurgia con oxígeno".

30 ii) producción a partir de chatarra utilizando acero reciclado, que se funde en un horno de arco eléctrico (EAF, por sus siglas en inglés) utilizando electricidad como insumo energético. Este proceso también suele denominarse "siderurgia eléctrica".

35 iii) producción por reducción directa a partir de mineral de hierro virgen, que se reduce en un proceso de reducción directa (RD) con un gas reductor carbonoso para producir hierro esponjoso. A continuación, se funde el hierro esponjoso, normalmente junto con la chatarra, en un EAF para producir acero.

40 Aunque estos procesos se han perfeccionado durante largos periodos de tiempo y se acercan al mínimo teórico de consumo energético, hay una cuestión fundamental que aún no se ha resuelto: la reducción del mineral de hierro mediante reductores carbonosos da lugar a la producción de CO₂ como subproducto. Por cada tonelada de acero producida en 2018, se produjo un promedio de 1,83 toneladas de CO₂. La industria siderúrgica es una de las que más CO₂ emite, que representa aproximadamente el 7 % de las emisiones de CO₂ a escala mundial. La generación excesiva de CO₂ no puede evitarse en el proceso de producción de acero mientras se utilicen reductores carbonosos.

45 La iniciativa HYBRIT se ha creado para abordar este problema. HYBRIT - abreviatura de HYdrogen BReakthrough Ironmaking Technology - es una empresa conjunta de SSAB, LKAB y Vattenfall, financiado en parte por la Agencia Sueca de la Energía, y su objetivo es reducir las emisiones de CO₂ y descarbonizar la industria siderúrgica.

50 El concepto HYBRIT se basa en la producción de hierro esponjoso por reducción directa a partir de mineral virgen. Sin embargo, en lugar de utilizar gases reductores carbonosos, tales como gas natural, como en los actuales procesos comerciales de reducción directa, HYBRIT propone utilizar gas hidrógeno como reductor, denominada reducción directa del hidrógeno (H-DR). El hidrógeno gaseoso puede producirse por electrólisis del agua utilizando principalmente fuentes de energía primaria no fósiles y/o renovables, como es el caso, por ejemplo, de la producción eléctrica sueca. Por tanto, la etapa crítica de reducir el mineral de hierro puede lograrse sin requerir combustible fósil como insumo, y con agua como subproducto en lugar de CO₂.

60 Dado que la electrólisis es un proceso que requiere mucha electricidad, la implantación a gran escala de la H-DR afectará significativamente a los sistemas energéticos. Por ejemplo, la implementación a gran escala del proceso H-DR en Suecia puede requerir hasta el 10 % de la producción eléctrica sueca actual. El coste de la electricidad utilizada será un determinante importante del precio final del acero producido y el aumento de la demanda de electricidad asociado a la implantación del H-DR corre el riesgo de hacer subir los precios de la electricidad. Por tanto, un factor clave para garantizar que el coste del acero procedente del proceso H-DR sea competitivo será gestionar la demanda de electricidad. Una instalación de almacenamiento de hidrógeno de dimensiones adecuadas permitiría la producción discontinua de hidrógeno manteniendo constante la producción de acero. Esta disociación entre la producción de hidrógeno y la de acero permite que el hidrógeno se produzca en momentos en que el suministro de energía es

relativamente abundante y barato, reduciendo así el coste de la producción de acero y la presión sobre la red eléctrica.

Hasta la fecha, el almacenamiento de hidrógeno a gran escala se ha basado en la disponibilidad de condiciones geológicas adecuadas para el almacenamiento del gas, tales como las cavernas de sal. También se ha sugerido el uso de acuíferos o yacimientos de gas natural agotados. Las localidades que carecen de tales condiciones geológicas deben recurrir a medios alternativos de almacenamiento de hidrógeno. HYBRIT, por ejemplo, está construyendo actualmente una instalación piloto de almacenamiento de hidrógeno basada en la tecnología de cavernas de roca revestidas. Sin embargo, esta tecnología es relativamente costosa y aún no está probada para el almacenamiento de hidrógeno.

Otras vías propuestas para el almacenamiento de hidrógeno consisten en convertirlo en una sustancia más fácil de almacenar, tal como un hidruro metálico, metanol, amoníaco o ácido fórmico. Esto permite altas densidades de almacenamiento de hidrógeno utilizando instalaciones de almacenamiento más sencillas, pero requiere etapas adicionales para la conversión y posterior liberación de hidrógeno.

En el documento DE 10 2011 112 093 A1 se describe un método para la reducción de óxido de hierro utilizando metanol como portador de energía. De acuerdo con este método, se proporciona gas de síntesis, por ejemplo, mediante la gasificación de carbón y/o biomasa. Se utiliza una reacción de cambio agua-gas para convertir el CO del gas de síntesis en CO₂. La relación entre H₂ y CO₂ se ajusta a 3:1 mediante la adición de más gas hidrógeno. A continuación, se produce metanol a partir de esta mezcla de gases. Durante la reducción del óxido de hierro, el metanol se convierte por descomposición en monóxido de carbono e hidrógeno. Esta mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno se introduce en el proceso de reducción del óxido de hierro como gas reductor. El documento CN 109 477 686 A divulga un grupo de instalaciones para la fabricación de materiales minerales de construcción. El grupo de instalaciones puede incluir una acería/fundición y una planta química para la producción de metanol.

Sigue siendo necesario mejorar los medios de producción de hierro esponjoso a partir de fuentes renovables.

Sumario de la invención

Los inventores de la presente invención, que se describe con más detalle en las reivindicaciones adjuntas 1-15, han detectado una serie de deficiencias en los medios del estado de la técnica para desvincular la producción de gas reductor del proceso de reducción del mineral de hierro. Uno de los inconvenientes del uso del gas hidrógeno es que su almacenamiento requiere unas condiciones geológicas adecuadas o la construcción de instalaciones de almacenamiento costosas y aún no probadas. Alternativas al uso del hidrógeno, tales como los medios propuestos para utilizar metanol como portador de energía en el proceso de reducción, tienen el inconveniente de que dependen de una fuente de gas de síntesis que requiere combustibles fósiles o grandes aportaciones de biomasa. Otra deficiencia de estas alternativas es que basan la conversión del metanol en un gas reductor en una reacción de descomposición altamente endotérmica para proporcionar monóxido de carbono e hidrógeno. Esta reacción de descomposición endotérmica hace que la etapa de reformado requiera mucha energía y complica el diseño del proceso. Más aún, la reposición del gas reductor (la llamada "recarga") utilizando una reacción de reformado de este tipo conduciría inevitablemente a una acumulación de carbono en el proceso, a menos que se elimine el carbono. Por tanto, un proceso de este tipo provocará inevitablemente emisiones de carbono o requerirá la captura y almacenamiento del CO₂ del gas superior. Adicionalmente, realizar la descomposición endotérmica en ausencia de agua puede dar lugar a una formación excesiva de subproductos tal como formiato de metilo, metano y éter dimetílico, y requiere un gran aporte de calor.

Sería ventajoso lograr un medio para superar, o al menos aliviar, al menos algunas de las deficiencias mencionadas anteriormente. En particular, sería deseable proporcionar un medio de producir un hierro esponjoso que sea ampliamente aplicable, no requiere el uso de combustibles fósiles, puede realizarse con emisiones de CO₂ relativamente bajas, y es relativamente rentable y eficiente desde el punto de vista energético. Para abordar mejor una o varias de estas preocupaciones, se proporciona un procedimiento para la producción de hierro esponjoso con las características definidas en las reivindicaciones independientes adjuntas.

El proceso comprende las siguientes etapas, como se divulga en la reivindicación 1 adjunta. El hidrógeno y el oxígeno electrolíticos se producen por electrólisis del agua. El metanol se produce haciendo reaccionar al menos una parte del hidrógeno electrolítico con dióxido de carbono. A continuación, el metanol se almacena. En caso necesario, el metanol se reformará mediante reformado con vapor y/u oxidación parcial utilizando agua y/u oxígeno para obtener dióxido de carbono e hidrógeno liberado. A continuación, el hidrógeno liberado se suministra como parte componente de un gas reductor a un eje de reducción directa. El mineral de hierro en el pozo de reducción directa es reducido por el gas reductor para producir el hierro esponjoso.

El proceso utiliza la producción de metanol como medio para almacenar de forma reversible el hidrógeno producido por electrólisis. El metanol es un líquido fácil de manipular que puede almacenarse de forma relativamente barata y fácil de aplicar. Por tanto, la producción de hidrógeno para el gas reductor puede desacoplarse de su uso en la reducción, permitiendo optimizar el coste de producción. Cuando el coste de la electricidad es barato y/o hay un suministro abundante de electricidad, una parte del hidrógeno electrolítico puede utilizarse directamente como gas

reductor y el hidrógeno electrolítico sobrante puede almacenarse mediante su conversión en metanol. Cuando se necesita el hidrógeno almacenado para utilizarlo como gas reductor, por ejemplo, cuando el coste de la electricidad es elevado y/o cuando el suministro eléctrico es insuficiente, el metanol puede reformarse para liberar hidrógeno. La etapa de reformado utiliza el reformado con vapor y/o la oxidación parcial para obtener un gas compuesto principalmente por dióxido de carbono e hidrógeno. Dicha etapa de reformado puede realizarse en condiciones térmicamente neutras o, al menos, significativamente menos endotérmicas que la descomposición del metanol en CO y H₂, y la etapa de reformado puede incluso realizarse exotérmicamente, en función del grado de oxidación parcial utilizado. Esto simplifica el diseño del proceso, ya que reduce significativamente la demanda de calor de la etapa de reformado. Más aún, ya que el dióxido de carbono producido en la etapa de reformado puede utilizarse como insumo en la síntesis de metanol, es posible realizar el proceso de forma neutra en carbono. Si por alguna razón se desea añadir carbono adicional al proceso, las cantidades necesarias son lo suficientemente bajas como para que pueda utilizarse exclusivamente biomasa para satisfacer la demanda. Por tanto, el proceso puede ser neutro en CO₂ neto aunque se requiera carbono adicional.

Una proporción del hidrógeno electrolítico puede utilizarse directamente como proporción del gas reductor. Por tanto, el gas reductor puede variar dinámicamente entre hidrógeno electrolítico e hidrógeno liberado, según sea adecuado, manteniendo constante el suministro global de hidrógeno al eje reductor.

El proceso puede comprender además etapas de producción de gas de síntesis y oxígeno mediante coelectrólisis de agua y dióxido de carbono; y proporcionando el gas de síntesis como una porción componente del gas reductor. Por tanto, se prevé que puedan utilizarse dos reacciones de electrólisis separadas: electrólisis del agua para obtener hidrógeno y oxígeno, y coelectrólisis del agua y CO₂ para obtener hidrógeno, monóxido de carbono y oxígeno. Esto permite suministrar un gas reductor que contiene carbono al eje de reducción directa. Un gas reductor que contenga carbono puede ser ventajoso por varias razones. Las necesidades energéticas globales de la producción de acero pueden reducirse utilizando un gas reductor que contenga carbono. Esto puede deberse en parte a la incorporación de carbono en el producto de hierro esponjoso, lo que reduce las necesidades energéticas en una fase posterior de tratamiento en horno de arco eléctrico. Otra razón para la reducción de la demanda de energía puede ser una menor necesidad de calentamiento del eje de reducción directa, ya que la reducción del mineral de hierro con monóxido de carbono es exotérmica, mientras que la reducción con hidrógeno es endotérmica. Otra ventaja de obtener un hierro esponjoso que contiene carbono es que la posterior práctica de procesamiento EAF se basa normalmente en tener una alimentación de hierro que contiene carbono. La evolución del CO₂ en el EAF proporciona una escoria espumosa que aísla térmicamente la masa fundida de hierro y ayuda a purgar impurezas gaseosas como el nitrógeno de la masa fundida. Por consiguiente, un hierro esponjoso que contenga carbono puede ser más aceptable para los productores de acero.

Las etapas de coelectrólisis y reducción del mineral de hierro pueden realizarse en estado estacionario. Las etapas de la electrólisis del agua, la producción de metanol y el reformado del metanol pueden realizarse de forma dinámica. Por tanto, se prevé que la reacción de reducción y las etapas del proceso necesarias para proporcionar gas reductor que contenga monóxido de carbono se realicen con una carga más o menos constante, y la proporción restante de gas hidrógeno para el gas reductor puede obtenerse directamente de la electrólisis del agua o del reformado del metanol, dependiendo de qué fuente sea óptima en ese momento. Esto significa que en épocas de alto coste de la electricidad y/o bajo suministro de electricidad renovable, el hidrógeno puede obtenerse por reformado del metanol. En épocas de bajo coste de la electricidad y/o abundante suministro de electricidad renovable, el hidrógeno puede obtenerse directamente por electrólisis. En estas épocas de bajo coste de la electricidad y/o abundante suministro de electricidad renovable, puede producirse un exceso de hidrógeno a partir de la electrólisis con el fin de proporcionar hidrógeno para su conversión en metanol y su almacenamiento. Esto permite realizar el proceso a menor coste y/o con un mayor grado de aprovechamiento renovable.

El proceso puede comprender además una etapa de precalentamiento del gas reductor mediante intercambio de calor con un gas superior procedente del eje de reducción directa. Esto calienta simultáneamente el gas reductor, disminuyendo la energía adicional necesaria para llevar el gas a la temperatura requerida y enfría el gas superior, permitiendo la condensación y la eliminación del agua en el gas superior. Por tanto, esta etapa aumenta aún más la eficiencia energética de todo el proceso.

El proceso puede comprender además una etapa de precalentamiento del gas reductor mediante su paso por un precalentador de oxcombustible, en donde el precalentador de oxcombustible se calienta mediante la combustión de biomasa en oxígeno, preferentemente el oxígeno de la etapa de coelectrólisis. Esta etapa permite calentar el gas de reducción y, al mismo tiempo, proporcionar una fuente convenientemente pura de CO₂ libre de fósiles para la producción de metanol y/o la coelectrólisis. Como subproducto de la electrólisis se produce una corriente de oxígeno puro. El acceso a este suministro inmediato de oxígeno hace que el precalentamiento con oxcombustible sea económicamente viable.

El proceso puede comprender además una etapa de precalentamiento del gas reductor mediante su paso por un precalentador eléctrico. Si se realiza en combinación con el precalentamiento con oxcombustible descrito anteriormente, esta etapa se realiza preferentemente después del precalentamiento con oxcombustible. Las limitaciones de material pueden impedir el calentamiento del gas reductor a la temperatura deseada utilizando

únicamente el precalentador de oxcombustible. El calentamiento eléctrico proporciona un medio muy eficaz y flexible de calentar gases a las altas temperaturas requeridas.

5 El proceso puede comprender además una etapa de separación de agua y/o dióxido de carbono de un gas superior del eje de reducción directa. El gas superior restante puede entonces reciclarse como parte componente del gas reductor. Esto permite una utilización óptima de los componentes reductores del gas reductor, manteniendo al mismo tiempo una composición adecuada del gas reductor. El dióxido de carbono separado puede utilizarse en la síntesis de metanol y/o en la producción de gas de síntesis por coelectrólisis.

10 El dióxido de carbono utilizado en la producción de metanol y/o utilizado en la coelectrólisis puede ser dióxido de carbono obtenido en la etapa de reformado catalítico del metanol, y/o dióxido de carbono obtenido del precalentador de oxcombustible, y/o dióxido de carbono separado del gas superior del eje de reducción directa. Por tanto, el dióxido de carbono obtenido y/o producido en el proceso puede reciclarse para producir metanol y/o gas de síntesis, y no es necesario un suministro separado de dióxido de carbono.

15 El metanol puede reformarse mediante reformado endotérmico con vapor, oxidación parcial exotérmica o combinaciones de las mismas, es decir, reformado oxidativo con vapor. Se trata de medios bien establecidos para reformar el metanol y obtener mezclas de hidrógeno y dióxido de carbono.

20 El gas reductor puede comprender de aproximadamente 0 % molar a aproximadamente 50 % molar de monóxido de carbono, por ejemplo, de aproximadamente 10 % molar a aproximadamente 30 % molar. Dado que la relación entre hidrógeno y monóxido de carbono puede controlarse independientemente mediante la combinación de la electrólisis del agua y la coelectrólisis, el proceso ofrece flexibilidad en la composición del gas reductor. Como se describe en el presente documento, existen ventajas específicas asociadas a las diversas composiciones de gas reductor. El H-DR
25 puro (es decir, sin monóxido de carbono) puede proporcionar la carga eléctrica mínima más baja y la mayor flexibilidad en la demanda de electricidad, mientras que un alto contenido de CO puede proporcionar la menor demanda total de electricidad, así como la menor demanda global de energía para la producción de acero.

30 El proceso puede utilizar electricidad esencialmente libre de combustibles fósiles, preferentemente electricidad esencialmente renovable. Por tanto, las emisiones netas de CO₂ del proceso de fabricación del acero pueden ser muy bajas o incluso nulas.

35 Según otro aspecto de la invención, los objetos de la invención se consiguen mediante un sistema para la producción de hierro esponjoso según las reivindicaciones independientes adjuntas. El sistema comprende:

- un primer electrolizador dispuesto para producir hidrógeno (electrolítico) a partir de la electrólisis del agua;
- una unidad de producción de metanol dispuesta para producir metanol a partir del hidrógeno (electrolítico) y dióxido de carbono;
- 40 - una unidad de almacenamiento de metanol, dispuesta para almacenar el metanol producido por la unidad de producción de metanol;
- una unidad de reformado de metanol dispuesta para reformar el metanol de la unidad de almacenamiento utilizando agua y/u oxígeno para proporcionar hidrógeno y dióxido de carbono (liberados); y
- 45 - un eje de reducción directa. El eje de reducción directa está dispuesto para recibir hidrógeno liberado y/o hidrógeno electrolítico y opcionalmente gas de síntesis si se utiliza un segundo electrolizador.

50 Dicho sistema permite una producción beneficiosa de hierro esponjoso, tal como se describe en el presente documento.

55 El sistema puede comprender además un segundo electrolizador dispuesto para producir gas de síntesis a partir de la coelectrólisis de agua y dióxido de carbono.

El sistema puede comprender además un intercambiador de calor dispuesto para intercambiar calor entre un gas superior del eje de reducción directa y un gas reductor.

60 El sistema puede comprender además un precalentador de oxcombustible dispuesto para precalentar un gas reductor para su introducción en el eje de reducción directa.

El primer electrolizador puede ser de baja temperatura, tal como un electrolizador alcalino o un electrolizador de membrana de intercambio protónico.

65 El segundo electrolizador puede ser un electrolizador de alta temperatura, tal como un electrolizador de óxido sólido.

El sistema puede comprender además una unidad de adsorción por cambio de presión para la separación del hidrógeno y el dióxido de carbono liberados.

5 Otros objetos, ventajas y características novedosas de la presente invención resultarán evidentes para un experto en la materia a partir de la siguiente descripción detallada.

Breve descripción de los dibujos

10 Para una comprensión más completa de la presente invención y otros objetos y ventajas de la misma, la descripción detallada que figura a continuación debe leerse junto con los dibujos que la acompañan, en los que las mismas notaciones de referencia denotan elementos similares en los distintos diagramas, y en los que:

- 15 la figura 1 ilustra esquemáticamente la cadena de valor de un proceso siderúrgico del estado de la técnica según el concepto Hybrit;
- la figura 2a ilustra esquemáticamente una realización de ejemplo de un sistema para la producción de hierro esponjoso;
- 20 la figura 2b ilustra esquemáticamente otra realización de ejemplo de un sistema para la producción de hierro esponjoso;
- la figura 2c ilustra esquemáticamente otra realización de ejemplo de un sistema para la producción de hierro esponjoso;
- 25 la figura 3 es un diagrama de flujo que ilustra esquemáticamente una realización de ejemplo de un proceso para la producción de hierro esponjoso;
- la figura 4 ilustra esquemáticamente el potencial máximo de sobrecapacidad del electrolizador de baja temperatura en función del % molar de CO en el gas reductor y del % en peso de carbono en el producto de hierro esponjoso; y
- 30 la figura 5 ilustra esquemáticamente los balances energéticos para una gama de composiciones de gas reductor para un hierro esponjoso que contiene 1 % en peso de carbono (a excepción de H-DR, que da un hierro esponjosa sin carbono).

Descripción detallada

40 El sistema para producir hierro esponjoso según la presente invención comprende al menos un primer electrolizador, una unidad de producción de metanol, una unidad de almacenamiento de metanol, una unidad de reformado de metanol y un eje de reducción directa. El primer electrolizador está dispuesto en conexión fluida con la unidad de producción de metanol. La unidad de producción de metanol está dispuesta en conexión fluida con la unidad de almacenamiento de metanol. La unidad de almacenamiento de metanol está dispuesta en conexión fluida con la unidad de reformado de metanol. La unidad de reformado de metanol está dispuesta en conexión fluida con el eje de reducción directa.

Electrólisis del agua

50 El primer electrolizador está dispuesto para producir hidrógeno a partir de la electrólisis del agua y puede ser cualquier electrolizador conocido en la técnica y capaz de realizar una reacción de este tipo. Aunque en el presente documento se hace referencia al primer electrolizador en singular, las cantidades de hidrógeno demandadas por el presente proceso requerirán muy probablemente una pluralidad de unidades electrolizadoras convenientemente dispuestas, por ejemplo, dispuestas en paralelo. El primer electrolizador puede ser un electrolizador de baja temperatura, es decir, que funciona con agua líquida, tal como un electrolizador alcalino (AEL, por sus siglas en inglés) o un electrolizador de membrana de intercambio protónico (PEMEL, por sus siglas en inglés). El AEL es actualmente la tecnología más consolidada, pero el PEMEL puede funcionar a densidades de corriente más altas y puede tener mejores tiempos de respuesta a cargas variables. Como alternativa, o además, el primer electrolizador puede comprender un electrolizador de alta temperatura (vapor), tal como un electrolizador de óxido sólido (SOEL, por sus siglas en inglés). El SOEL puede ser más eficiente que las tecnologías de baja temperatura, especialmente si se dispone de una fuente de vapor o calor.

Producción de metanol

60 La unidad de producción de metanol está dispuesta para producir metanol a partir de dióxido de carbono y del hidrógeno electrolítico de la primera unidad de electrólisis. La producción de metanol procede según la reacción siguiente:



La unidad de producción de metanol suele utilizar uno o varios catalizadores para catalizar la formación de metanol. Por ejemplo, se sabe que los catalizadores de Cu/ZnO/Al₂O₃ catalizan esta reacción. Pueden utilizarse compresores de alimentación y reciclado para proporcionar un flujo de reactivos sobre el lecho o lechos del reactor. Una sección de destilación, que comprende una o más columnas de destilación, normalmente está dispuesta para separar los productos metanol y agua. Como la reacción es exotérmica, puede ser deseable enfriar los lechos del reactor utilizando, por ejemplo, intercambiadores de calor o corrientes de enfriamiento para conseguir una conversión adecuada por pasada del reactor. Las condiciones típicas del reactor son 210-280 °C a 4-8 MPa (40-80 bares). Los procesos adecuados de producción de metanol se describen en Rikho-Struckmann *et al.* "Assessment of Methanol Synthesis Utilizing Exhaust CO₂ for Chemical Storage of Electrical Energy", *Ind. & Eng. Chem. Res.*, 2010, 49 (21), págs. 11073-11078, que se incorpora por referencia en el presente documento.

Almacenamiento de metanol

La unidad de almacenamiento de metanol está dispuesta para recibir y almacenar el metanol producido por la unidad de producción de metanol. La unidad de almacenamiento de metanol puede ser cualquier medio adecuado para almacenar las cantidades de metanol aplicables en la presente invención. El metanol es un líquido inflamable con un punto de ebullición de 64,7 °C y tiene requisitos de almacenamiento similares a los de otros líquidos inflamables volátiles tales como gasolina. Entre los medios de almacenamiento adecuados se incluyen los tanques de almacenamiento sobre tierra, tales como los tanques de almacenamiento de techo flotante, o en tanques de almacenamiento subterráneos.

Reformado del metanol

La unidad de reformado de metanol está dispuesta para reformar el metanol almacenado en dióxido de carbono e hidrógeno cuando sea necesario. A fin de distinguir el hidrógeno producido por este proceso de reformado del hidrógeno producido por electrólisis o que participa de otro modo en los procesos descritos en el presente documento, el hidrógeno obtenido en la etapa de reformado del metanol se denomina "hidrógeno liberado". La liberación de H₂ a partir del metanol puede lograrse mediante cuatro reacciones: descomposición endotérmica (DM), oxidación parcial exotérmica (OXP), reformado endotérmico con vapor (RV) y reformado oxidativo con vapor (ROV). Sin embargo, como se analiza a continuación, la descomposición endotérmica es indeseable y la oxidación parcial presenta una serie de inconvenientes. Por consiguiente, se prefiere el reformado con vapor y el reformado oxidativo con vapor.

La descomposición endotérmica del metanol (MD) produce monóxido de carbono e hidrógeno mediante la siguiente reacción:



Si se utilizara la descomposición endotérmica como reacción de reformado, esto impediría el funcionamiento dinámico del electrolizador y del reformador. Esto se debe a que el gas producto de la descomposición endotérmica comprende monóxido de carbono además de hidrógeno. Si el gas producto se utiliza "tal cual" en funcionamiento dinámico, esto provocaría una fluctuación inaceptable en la composición (relación H₂:CO) del gas reductor al eje de reducción directa. Por consiguiente, las alternativas restantes son o bien utilizar siempre una proporción fija de reformado en el gas reductor, o bien eliminar el CO antes de utilizarlo como gas reductor, ninguna de las cuales es atractiva. Más aún, la alta endotermicidad de esta reacción haría que la etapa de reformado requiriera mucha energía y complicaría el diseño del proceso. Adicionalmente, la reposición del gas reductor utilizando dicha reacción de reformado conduciría inevitablemente a una acumulación de carbono en el proceso, a menos que se elimine el carbono. Por tanto, un proceso de este tipo provocará inevitablemente emisiones de carbono o requerirá la captura y el almacenamiento del CO₂ producido. Finalmente, realizar la descomposición endotérmica en ausencia de agua puede dar lugar a una formación excesiva de subproductos tal como formiato de metilo, metano y éter dimetílico. Al menos por estas razones, no se favorece el reformado del metanol por descomposición endotérmica.

La oxidación parcial del metanol (OXP) se produce mediante la siguiente reacción:

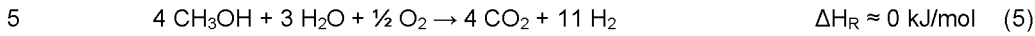


La oxidación parcial adolece del doble problema del bajo rendimiento de H₂ y de la producción intermitente de grandes cantidades de calor, por lo que no es el método preferido para la reformado del metanol. Sin embargo, la OXP continua de pequeñas cantidades de metanol podría ser atractiva para elevar la temperatura del gas antes de introducirlo en el eje reductor, en particular si el gas reductor introducido en el eje de reducción directa está destinado a comprender de todos modos gas que contiene carbono, tal como monóxido de carbono.

El reformado con vapor de metanol (RV) se produce mediante la siguiente reacción:



El reformado oxidativo con vapor de metanol (ROV) es una combinación de las reacciones RV y OXP, como ilustra el siguiente ejemplo de estequiometría:



Tanto para RV como para ROV, la evaporación del metanol y del agua de alimentación constituye la mayor parte de la demanda de calor del proceso, por lo que resulta muy ventajoso que la alimentación pueda suministrarse en forma gaseosa al reformador, utilizando, por ejemplo, calor "residual" de otras etapas del proceso. Tanto el RV como el ROV presentan ventajas específicas cuando se integran en un proceso de reducción directa a base de metanol. El ROV es neutro desde el punto de vista térmico para determinadas relaciones de alimentación, y entonces se denomina reformado autotérmico. El RV demanda aproximadamente el doble de calor que el ROV operado en modo autotérmico, pero proporciona un mayor rendimiento de Hz. Como el hidrógeno "perdido" por el reformado mediante ROV se compensaría utilizando hidrógeno producido originalmente a partir de electricidad, la elección entre RV y ROV se decidirá en última instancia por los costes relativos del calor y la electricidad. Otra ventaja del ROV es que la adición de O₂ en el interior del reactor permite una transferencia de calor muy eficiente, lo que permite tiempos de arranque rápidos y una respuesta rápida a los cambios en la carga del reformador.

El reformado puede realizarse utilizando, por ejemplo, un catalizador Cu/ZnO/Al₂O₃.

El dióxido de carbono presente en el gas reformado se elimina preferentemente antes de introducir el gas como gas reductor en el eje de reducción directa. La eliminación del dióxido de carbono puede realizarse mediante técnicas conocidas en la técnica, tal como la adsorción por cambio de presión o las técnicas de separación por membranas.

25 **Funcionamiento dinámico**

El electrolizador, la producción de metanol, el almacenamiento y el reformado están pensados para funcionar de forma dinámica con el fin de compensar las variaciones en la disponibilidad y/o el coste de la electricidad. En países como Suecia, donde las fuentes renovables constituyen una parte sustancial del suministro eléctrico, existe una correlación significativa entre la abundancia de electricidad renovable y el precio, en algunos casos incluso con precios de la electricidad negativos. Esto significa que en épocas de abundante suministro eléctrico a bajo coste, se puede producir un exceso de hidrógeno por electrólisis y convertirlo en metanol para su almacenamiento. En épocas en que la electricidad escasea y/o es cara, el electrolizador puede funcionar con una carga mínima y, en tal caso, el hidrógeno puede proceder de la reformado del metanol almacenado. Debido a este funcionamiento dinámico, la demanda de electricidad se orienta hacia los momentos en que la oferta es barata y abundante, reduciendo así el coste del proceso y garantizando un uso eficiente de los suministros transitorios de electricidad, como suelen ser las fuentes de energía renovables. Los electrolizadores y el metanol almacenado también pueden utilizarse para prestar otros servicios de red independientes de la producción de hierro esponjoso, tal como la nivelación de cargas.

40 **Reducción**

El reactor de eje de reducción directa puede ser de cualquier tipo comúnmente conocido en la técnica. Por reactor de eje, se quiere decir un reactor de lecho móvil de gas sólido en contracorriente, de modo que una carga de gránulos de mineral de hierro se introduce por una entrada situada en la parte superior del reactor y desciende por gravedad hacia una salida dispuesta en la parte inferior del reactor. El gas reductor se introduce en un punto más bajo que la entrada del reactor y fluye hacia arriba en dirección contraria al lecho móvil de mineral peletizado para reducir el mineral a hierro metalizado. La reducción se realiza normalmente a temperaturas comprendidas entre 900 °C y 1100 °C aproximadamente. Las temperaturas requeridas suelen mantenerse mediante el precalentamiento de los gases de proceso introducidos en el reactor, por ejemplo utilizando un precalentador. En el presente documento se describen precalentadores adecuados. El calentamiento adicional de los gases puede obtenerse después de abandonar el precalentador y antes de su introducción en el reactor mediante oxidación parcial exotérmica de los gases con oxígeno o aire. El reactor puede tener un cono de enfriamiento y descarga dispuesto en la parte inferior para permitir que el hierro esponjoso se enfríe antes de ser descargado por la salida.

La carga de mineral de hierro suele consistir predominantemente en pellas de mineral de hierro, aunque también puede introducirse mineral de hierro en trozos. Las pellas de mineral de hierro suelen estar compuestas principalmente de hematita, junto con otros aditivos o impurezas tales como ganga, fundentes y aglutinantes. Sin embargo, las pellas pueden comprender algunos otros metales y otros minerales tales como magnetita. Las pellas de mineral de hierro especificadas para procesos de reducción directa están disponibles comercialmente, y dichas pellas pueden utilizarse en el presente proceso. Como alternativa, las pellas pueden estar especialmente adaptadas para un gas reductor rico en hidrógeno.

El gas reductor suministrado al eje de reducción directa puede incluir como componente el hidrógeno liberado en la etapa de reformado del metanol. El gas reductor también puede comprender hidrógeno electrolítico, es decir, gas hidrógeno procedente de la primera unidad de electrólisis. Como se describe a continuación, el gas reductor puede comprender además gas de síntesis obtenido por coelectrólisis de agua y dióxido de carbono, así como componentes

del gas superior reciclado del eje de reducción directa. El gas reductor puede ser predominantemente hidrógeno gaseoso. Sin embargo, el gas reductor puede comprender cantidades de otros gases como el vapor, monóxido de carbono y dióxido de carbono, en función de la configuración exacta del sistema de producción de hierro esponjoso.

5 **Carburización**

El hierro producido en los actuales altos hornos comerciales o mediante reducción directa suele contener cantidades significativas de carbono (normalmente hasta un 5 % en peso), debido a la incorporación de carbono durante la reducción del mineral de hierro. Además de su uso como agente reductor, el carbono desempeña otras funciones importantes en el proceso de fabricación del acero. Su presencia en el hierro bruto procedente del proceso BF o DR, principalmente en forma de carburo de hierro (Fe₃C), disminuye el punto de fusión del hierro. Durante el tratamiento posterior del hierro bruto en un EAF o BOF, la disociación exotérmica del carburo de hierro y la oxidación del carbono a CO aportan calor al proceso. La evolución del gas en el EAF debido a esta producción de CO proporciona una escoria espumosa que ayuda a aislar térmicamente la masa fundida de hierro y contribuye a disminuir el consumo de los electrodos del horno de arco eléctrico. Al menos por estas razones, la presencia de carbono en el hierro bruto puede contribuir a reducir el consumo de energía durante la transformación en acero. La presencia de carbono en la masa fundida también puede influir en la cinética de reacción escoria-metal y ayudar a purgar del metal los elementos gaseosos disueltos. Más aún, la presencia de carbono en el hierro reducido directamente pasiviza el hierro esponjoso y permite una manipulación y un transporte más sencillos. Finalmente, ya que la industria siderúrgica tiene una herencia y una práctica establecidas con respecto al hierro que contiene carbono, puede que simplemente haya cierta reticencia entre algunos fabricantes de acero a adoptar el uso de hierro sin carbono, independientemente de cualquier beneficio.

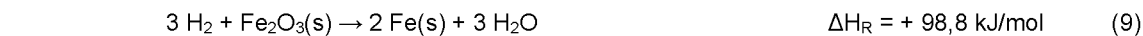
Al menos por estas razones, puede ser deseable proporcionar una fundición esponjosa bruta producida utilizando medios sustancialmente libres de fósiles, pero que contiene carbono hasta el punto de poder utilizarse como sustituto del hierro bruto actual.

La presencia de monóxido de carbono en el gas reductor puede proporcionar un producto carburizado mediante las siguientes reacciones:



La presencia de monóxido de carbono en el gas reductor podría lograrse reformando el metanol mediante descomposición endotérmica para obtener gas de síntesis, como se ha descrito anteriormente, y utilizando el gas de síntesis resultante como componente del gas reductor. Sin embargo, como se ha descrito anteriormente, la descomposición endotérmica del metanol presenta una serie de inconvenientes. Más aún, ya que el reformado de metanol está pensado para ser utilizado de forma dinámica con el fin de compensar la disponibilidad de electricidad y/o las fluctuaciones de precios, y ya que la descomposición endotérmica proporciona una proporción fija de H₂:CO de 2:1, utilizando únicamente la descomposición endotérmica llevaría a que la proporción de H₂:CO en el gas reductor estuviera determinada por el funcionamiento dinámico del reformador. El hierro esponjoso resultante de dicho proceso tendría una cantidad variable de carbono incorporado, lo que no resulta deseable.

Los inventores de la presente invención han identificado que el uso de coelectrólisis de dióxido de carbono y agua, en combinación con el proceso descrito anteriormente, puede utilizarse para obtener un hierro esponjoso carburizado. La coelectrólisis de dióxido de carbono y agua proporciona un producto que comprende una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno, denominado en el presente documento gas de síntesis. También pueden producirse trazas de otros gases, tales como metano. La proporción molar de hidrógeno y monóxido de carbono puede adaptarse en función de los requisitos del producto de gas de síntesis. La coelectrólisis puede realizarse utilizando un electrolizador de óxido sólido (SOEL) de alta temperatura, que proporciona un uso más eficiente de la electricidad. A modo de comparación, se calcula que la electrólisis a baja temperatura del agua requiere aproximadamente 100 kWh por kmol (kilo-mol) de hidrógeno gaseoso, mientras que se calcula que la coelectrólisis a alta temperatura mediante un SOEL requiere aproximadamente 70 kWh por kmol. La reducción del óxido de hierro por el hidrógeno o el monóxido de carbono procede como sigue:



Se observa que un mol de monóxido de carbono puede reducir la misma cantidad de óxido de hierro que un mol de hidrógeno, aunque la reducción con hidrógeno es endotérmica mientras que la reducción con monóxido de carbono es exotérmica. No obstante, debe tenerse en cuenta que la presencia de monóxido de carbono en el gas reductor requiere la separación del dióxido de carbono del gas superior del pozo de reducción para evitar su acumulación. Esta

separación requiere mucha energía. En general, sin embargo, la utilización de gas de síntesis procedente de la coelectrólisis de dióxido de carbono y agua es un medio energéticamente eficiente de obtener un producto de hierro esponjoso reducido y carburizado.

- 5 La coelectrólisis puede realizarse en estado estacionario para proporcionar un suministro constante de todo el monóxido de carbono y una proporción fija del hidrógeno del gas reductor. El hidrógeno restante necesario para el gas reductor puede obtenerse mediante el funcionamiento dinámico del electrolizador de agua y el reformador de metanol, tal como se ha descrito anteriormente. El gas reductor puede tener así una relación molar $H_2:CO$ de aproximadamente 99:1 a aproximadamente 60:40, tal como de aproximadamente 95:5 a aproximadamente 70:30 o de aproximadamente 90:10 a aproximadamente 80:20.

Suministro de dióxido de carbono y precalentamiento

15 La presente invención requiere una fuente de dióxido de carbono para su funcionamiento: ambos para producir metanol, así como para su uso en coelectrólisis si se utiliza coelectrólisis. Aunque el dióxido de carbono introducido en el proceso puede capturarse y reciclarse, puede haber alguna pérdida de carbono. Más aún, si se va a producir un hierro esponjoso carburizado, se perderá carbono por incorporación al hierro esponjoso. Por consiguiente, puede ser necesario introducir constantemente carbono en el proceso. Esto podría lograrse utilizando un suministro de dióxido de carbono procedente de una fuente de alta concentración. Sin embargo, no hay garantía de que existan fuentes 20 suficientemente grandes de dióxido de carbono biogénico en una proximidad geográfica suficiente para ser utilizables. Utilizar dióxido de carbono fósil no es una opción viable si el objetivo del proceso es producir acero sin combustibles fósiles. Una alternativa es aportar carbono y calor al proceso mediante la combustión de biomasa. Para este fin, el gas reductor puede precalentarse antes de su introducción en el eje de reducción directa mediante combustión de oxcombustible de biomasa. El principio de la combustión de oxcombustible es sencillo: la biomasa se quema 25 utilizando esencialmente oxígeno puro como oxidante. La corriente de gases de combustión resultante se compone esencialmente de dióxido de carbono y vapor. El vapor puede eliminarse por simple condensación, proporcionando una fuente esencialmente pura de dióxido de carbono. Convencionalmente, el suministro de oxígeno esencialmente puro es un impedimento económico para la utilización de la combustión de oxcombustible. Sin embargo, en el caso que nos ocupa, se dispone de un suministro de oxígeno a bajo coste adicional procedente de la fase de electrólisis del agua, haciendo económicamente viable el precalentamiento por oxcombustible del gas de reducción. El calor 30 producido por el precalentador de oxcombustible también puede utilizarse en otras partes del proceso, por ejemplo, para generar una alimentación de vapor para la etapa de coelectrólisis a alta temperatura, y/o para regenerar una amina utilizada en una etapa de captura de carbono.

35 Debido a las limitaciones del material, puede que no sea posible calentar completamente el gas reductor a la temperatura deseada utilizando únicamente el precalentamiento con oxcombustible. Por consiguiente, el precalentamiento eléctrico de los gases reductores puede utilizarse como complemento o alternativa al precalentamiento por oxcombustible. Los medios para calentar eléctricamente los gases de proceso son conocidos en la técnica.

40 Se ha concebido que el precalentamiento pueda realizarse dinámicamente entre el precalentador de oxcombustible y el precalentador eléctrico para garantizar que el precalentamiento de oxcombustible se utilice sólo en la medida en que se produzca el CO_2 necesario para el proceso. Esto puede ayudar a minimizar el consumo de biomasa.

45 Captura y almacenamiento de carbono

Como se ha indicado anteriormente, el dióxido de carbono presente en el gas procedente del reformador de metanol puede separarse preferentemente del hidrógeno liberado. Esto puede realizarse utilizando técnicas conocidas en la materia, tal como adsorción por oscilación de presión, absorción de aminas, o técnicas de separación por membranas. 50 Se prefiere la adsorción por oscilación de presión.

Si hay monóxido de carbono en el gas reductor, entonces será necesario separar el dióxido de carbono del gas superior del eje de reducción directa para permitir el reciclado del gas superior. La eliminación del dióxido de carbono del gas superior se consigue preferentemente mediante técnicas conocidas en la técnica, tal como adsorción por oscilación 55 de presión, absorción de aminas, o técnicas de separación por membranas. La absorción de aminas ya se utiliza ampliamente en la captura de carbono de los gases de combustión y es la técnica preferida.

Los gases de combustión del precalentador de oxcombustible, si se usa, consistirá esencialmente en vapor y dióxido de carbono. Tras la condensación del vapor quedará una corriente de dióxido de carbono esencialmente puro. Sin embargo, si se requiere una mayor purificación de este dióxido de carbono, puede realizarse mediante técnicas 60 conocidas en la técnica, tal como adsorción por oscilación de presión, absorción de aminas, o técnicas de separación por membranas.

Las distintas fuentes de dióxido de carbono pueden utilizarse directamente en la producción de metanol y/o en la coelectrólisis, o el dióxido de carbono puede almacenarse hasta el momento en que sea necesario. Los medios para almacenar dióxido de carbono son conocidos en la técnica. 65

Ejemplos

La invención se describirá ahora con más detalle haciendo referencia a ciertas realizaciones ilustrativas y a los dibujos. Sin embargo, la invención no se limita a las realizaciones ilustrativas expuestas en el presente documento y/o mostradas en los dibujos, pero puede variarse dentro del ámbito de las reivindicaciones adjuntas. Adicionalmente, los dibujos no se considerarán dibujados a escala, ya que algunas características pueden estar exageradas para ilustrar más claramente determinadas características. La figura 1 ilustra esquemáticamente una realización del estado de la técnica de la cadena de valor de la siderurgia del mineral según el concepto Hybrit. La cadena de valor de la siderurgia del mineral comienza en la mina de hierro 101. Después de la minería, el mineral de hierro 103 se concentra y procesa en una planta de peletización 105 y se producen pellas de mineral de hierro 107. Estas pellas, junto con cualquier mineral en trozos utilizado en el proceso, se convierten en hierro esponjoso 109 mediante reducción en un pozo de reducción directa 111 utilizando gas hidrógeno 115 como principal reductor y produciendo agua 117 como principal subproducto. El hidrógeno gaseoso 115 se produce por electrólisis del agua 117 en un electrolizador 119 utilizando electricidad 121 que, preferentemente, procede principalmente de fuentes no fósiles o renovables 122. El gas hidrógeno 115 puede almacenarse en un depósito de hidrógeno 120 antes de su introducción en el eje de reducción directa 111. El hierro esponjoso 109 se funde en un horno de arco eléctrico 123, opcionalmente junto con una proporción de chatarra 125 u otra fuente de hierro, para proporcionar una masa fundida 127. La masa fundida 127 se somete a procesos metalúrgicos secundarios posteriores 129, y se produce acero 131. Se pretende que toda la cadena de valor, del mineral al acero no utiliza combustibles fósiles y sólo produce emisiones de carbono bajas o nulas.

La figura 2a ilustra esquemáticamente una realización ilustrativa de un sistema para la producción de hierro esponjoso según la presente divulgación. El sistema comprende una unidad de electrólisis 219 para la electrólisis del agua. Una parte del hidrógeno producido por la unidad de electrólisis 219 se calienta mediante el paso por el intercambiador de calor 229 y el precalentador eléctrico 241 antes de su introducción en el pozo de reducción directa 211 para la reducción del mineral de hierro 207 a hierro esponjoso 209. La unidad de electrólisis 219 funciona de forma dinámica. Cuando la electricidad es barata y/o abundante, la unidad de electrólisis 219 puede utilizarse para producir un exceso de hidrógeno. El hidrógeno sobrante puede transportarse a una unidad de producción de metanol 201, donde se convierte en metanol antes de almacenarse en el depósito de metanol 203. Cuando la electricidad es cara o escasa, la unidad de electrólisis 219 puede en su lugar funcionar con una carga mínima. Para compensar el déficit de hidrógeno producido por electrólisis, el metanol del depósito de metanol 203 puede reformarse en la unidad de reformado de metanol 205 para obtener hidrógeno y dióxido de carbono. Estos gases se separan en la unidad PSA 215. El flujo de dióxido de carbono puede almacenarse en el depósito de CO₂ 217, listo para su uso posterior en la producción de metanol. El hidrógeno liberado puede mezclarse con hidrógeno electrolítico e introducirse como gas reductor en el árbol de reducción directa 211. De esta manera, aunque la unidad de electrólisis 219, la unidad de producción de metanol 201, la unidad de reformado de metanol 205 y los componentes relacionados pueden funcionar de forma dinámica, la cantidad total de hidrógeno suministrada al circuito de gas reductor puede ser relativamente constante, permitiendo el funcionamiento en estado estacionario del eje de reducción directa 211 y los componentes relacionados. En las realizaciones ilustradas, los componentes dinámicos se ilustran a la izquierda de la línea sombreada y los componentes en estado estacionario se ilustran a la derecha.

El gas superior obtenido del eje de reducción directa 211 comprende principalmente agua e hidrógeno. El agua puede condensarse y eliminarse mediante el paso del gas superior a través del intercambiador de calor 229, precalentando al mismo tiempo el gas reductor. El agua puede reutilizarse en el electrolizador 219 y/o en el reformado de metanol 205. Después de eliminar el agua, el gas superior restante puede mezclarse con hidrógeno fresco procedente de la parte dinámica del sistema e introducirse como gas reductor en el eje DR, tal como se ha descrito anteriormente.

En el proceso descrito no se consume dióxido de carbono, ya que todo el CO₂ utilizado en la producción de metanol se libera posteriormente al reformar el metanol en hidrógeno y CO₂. Sin embargo, para tener en cuenta la pérdida de carbono en los procesos, en la producción de metanol se puede usar una fuente de CO₂ 218, tal como una corriente de humo industrial.

La figura 2b ilustra esquemáticamente una realización ilustrativa de un sistema que comprende una disposición alternativa de precalentamiento del gas reductor. Se utiliza un precalentador de oxicomcombustible 223 para precalentar el gas reductor antes de introducirlo en el eje de reducción directa 211. El gas reductor pasa por el precalentador de oxicomcombustible 223, donde se calienta por intercambio de calor con los gases de combustión del precalentador de oxicomcombustible 223. El precalentador oxicomcombustible utiliza biomasa 225 como combustible y oxígeno puro como oxidante, proporcionando así un gas de combustión que consiste esencialmente en agua y CO₂ solamente. El oxígeno para la combustión de oxicomcombustible se suministra desde la unidad de electrólisis 219, haciendo que el proceso de combustión de oxicomcombustible sea económico. El agua se condensa a partir de los gases de combustión en el condensador 231 para proporcionar una fuente esencialmente pura de CO₂ que puede almacenarse para su uso posterior en la producción de metanol. Por tanto, utilizando un precalentador de oxicomcombustible, puede evitarse la necesidad de una fuente externa de CO₂. Aunque esta realización se ilustra como carente de un precalentador eléctrico 241, dicho precalentador puede utilizarse en combinación con un precalentador de oxicomcombustible 223, dispuesto preferentemente a continuación del precalentador de oxicomcombustible 223 para calentar aún más los gases que salen del precalentador de oxicomcombustible 223.

La figura 2c ilustra esquemáticamente una realización ilustrativa de un sistema que utiliza tanto la electrólisis del agua como la coelectrólisis agua/CO₂. Como en las realizaciones descritas anteriormente, este sistema puede dividirse conceptualmente en componentes que funcionan en estado estacionario y componentes que funcionan dinámicamente. Una unidad de coelectrólisis de alta temperatura 227, tal como una unidad de electrólisis de óxido sólido, se utiliza para la coelectrólisis de CO₂ y H₂O para producir una mezcla de CO y H₂. La unidad 227 funciona en condiciones estacionarias para suministrar una cantidad continua de gas de síntesis con una relación CO:H₂ predeterminada al circuito de gas reductor. En el circuito de gas reductor, el gas de síntesis se mezcla con gas hidrógeno procedente de la parte del sistema que funciona dinámicamente, así como gas reductor reciclado del gas superior del eje reductor 211. Este gas reductor mezclado se transporta a través del precalentador de oxcombustible 223. El gas reductor se calienta aún más pasando por un precalentador eléctrico 241 antes de introducirse en el eje reductor directo 211. En el eje de reducción directa, el mineral de hierro 207 introducido como carga es transportado hacia abajo por gravedad a través del pozo. El mineral de hierro 207 se reduce mediante el flujo en contracorriente de gas reductor a hierro esponjoso 209. Debido a que el gas reductor en esta realización comprende CO, el hierro esponjoso 209 se carburizará hasta el grado adecuado, como se determina, por ejemplo, mediante las condiciones del proceso y la proporción de CO en el gas reductor. El gas superior que sale del eje de reducción directa 211 comprenderá vapor, CO₂, H₂ y CO. El vapor se elimina del gas superior por intercambio de calor en el intercambiador de calor 229, que también sirve para precalentar una parte de los gases reductores antes de introducirlos en el precalentador de oxcombustible 223.

El dióxido de carbono se elimina del gas superior pasando por la unidad de absorción de aminas 221, dejando un gas superior reciclado que comprende esencialmente sólo CO y H₂ y es adecuado para reciclar al circuito de gas reductor.

El precalentador de oxcombustible funciona como se describe en las realizaciones anteriores. Obsérvese que aunque la realización ilustrada utiliza un precalentador de oxcombustible 223 en combinación con un precalentador eléctrico 241, un precalentador eléctrico 223 puede no ser necesario o deseable. La parte dinámica del sistema que comprende, entre otras cosas, la unidad de electrólisis de agua a baja temperatura 219, la unidad de producción de metanol 201, la unidad de reformado de metanol 205 y componentes relacionados, proporciona una proporción relativamente fija de gas hidrógeno al circuito de gas reductor, como se describe en las realizaciones anteriores.

En todas las realizaciones ilustradas se proporciona un almacenamiento 217 de CO₂. Sin embargo, tal almacenamiento no es estrictamente necesario, y el sistema puede estar libre de tal almacenamiento, lo que significa que tampoco es necesaria una etapa del proceso de almacenamiento de carbono. Esto se debe a una fuente de CO₂, puede utilizarse una fuente extrínseca 218 o el precalentador de oxcombustible 223 proporcionan un exceso de CO₂ en el sistema en todo momento. Hay que tener en cuenta, no obstante, que si el gas reductor es monóxido de carbono, siempre será necesaria la separación de CO₂ del gas superior para evitar la acumulación de CO₂ en el gas reductor, incluso si el CO₂ separado no se almacena posteriormente.

La figura 3 es un diagrama de flujo que ilustra esquemáticamente un proceso para la producción de hierro esponjoso según una realización ilustrativa de la presente divulgación. La etapa s301 indica el inicio del proceso. En la etapa s303 se producen hidrógeno y oxígeno electrolíticos por electrólisis del agua. En la etapa s305 se produce metanol haciendo reaccionar el hidrógeno electrolítico con dióxido de carbono. En la etapa s307 se almacena el metanol. En la etapa s309 el metanol se reformará utilizando agua y/u oxígeno para obtener dióxido de carbono e hidrógeno liberado. En la etapa s311, el hidrógeno liberado se suministra como parte componente de un gas reductor a un eje de reducción directa. En la etapa s313 el mineral de hierro se reduce en el pozo de reducción directa utilizando el gas reductor para producir el hierro esponjoso. La etapa s315 indica el final del proceso.

Balances de masa y energía

Método

Se modelizaron los balances básicos de masa y energía del proceso de reducción directa basado en metanol sugerido, tal y como se ilustra en la Figura 2c, con el fin de evaluar su viabilidad y rendimiento. Se considera que la unidad de electrólisis de agua 219 utiliza electrólisis alcalina y que la unidad de coelectrólisis 227 es una unidad de electrólisis de óxido sólido de alta temperatura. Los cálculos se realizan sobre la base de un proceso que abarca tanto el proceso de reducción directa como la etapa posterior de tratamiento en horno de arco eléctrico, ya que la composición del hierro esponjoso producido por la reducción directa influye de forma significativa y directa en las necesidades energéticas de la etapa de EAF. Los cálculos se realizaron con composiciones de gas reductor que iban desde el hidrógeno puro (es decir, sin coelectrólisis a alta temperatura) hasta una relación molar 70:30 de hidrógeno y monóxido de carbono.

Se supone que el gas reductor siempre contiene un 5 % de CO₂ y un 5 % de H₂O (en moles) debido a su separación incompleta del gas superior, al menos para los casos en que el gas reductor sea una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono. Para mantener el mismo flujo de gas en el caso de reducción directa de hidrógeno puro que en todos los demás casos, se supone que el gas reductor en este caso contiene un 90 % de H₂ y un 10 % de H₂O (en moles).

Se considera que las pellas de mineral de hierro están compuestas por Fe_2O_3 y un 5 % (en peso) de material inerte. Se ha supuesto que en todos los casos se alcanza una metalización DRI del 94 % y que todo el óxido de hierro restante se encuentra en forma de FeO . Se supone que la producción de acero es de 2 Mt al año y que la planta funciona 360 días al año en todos los casos considerados.

5 Dado que el grado de carburización que se alcanza en diferentes condiciones de proceso es incierto, se considera una variable en los cálculos, con cuatro casos de carburación (en peso): 0,0 % (equivalente a H-DR cuando la concentración de CO en el gas reductor es cero), 0,5 %, 1,0 % y 1,5 %.

10 Se supone que el horno de arco eléctrico se alimenta de DRI caliente, lo que resulta en una demanda de electricidad que varía linealmente con la carburación del DRI entre 760 kWh/t de acero para el DRI sin carbono y 520 kWh/t de acero para el DRI con una carburación del 2 % (en peso).

Balances de masa

15 Un aspecto importante del proceso sugerido de reducción directa basado en CH_3OH es el balance de masas de carbono: la cantidad de CO_2 suministrada por el proceso de combustión de oxicomcombustible y separada del gas superior debe ser suficiente para el funcionamiento del electrolizador de alta temperatura, asumiendo, como en los presentes cálculos, que no se utiliza ninguna fuente extrínseca de CO_2 . Se comprobó que esta condición se cumplía para todas
20 las composiciones de gas reductor consideradas. Se descubrió que el almacenamiento de CO_2 no es una parte necesaria del proceso de reducción directa que utiliza la combustión de oxicomcombustible, ya que siempre hay un exceso de CO_2 en el sistema, incluso considerando una eficiencia típica de captura de CO_2 por oxicomcombustible del 90 %.

25 El exceso de CO_2 producido por la combustión de oxicomcombustible y separado del gas superior puede utilizarse para producir CH_3OH y almacenar H_2 . Utilizando el exceso calculado de CO_2 , se estima que para el H-DR puro, se calcula que la sobrecapacidad relativa máxima de los electrolizadores de baja temperatura es del 41 %, aumentando hasta el 267 % para el caso de un 30 % (en mol) de CO en el gas reductor y un 1,5 % (en peso) de carbono en el DRI producido. Estas sobrecapacidades de los electrolizadores de baja temperatura permitirían unas tasas máximas de producción de CH_3OH de entre 611 y 938 t/d (116 a 177 t de H_2 /d).

30 Como el electrolizador de alta temperatura suministra una mezcla de CO y H_2 (en proporción molar 1:1) y no CO puro, una mayor cantidad de CO en el gas reductor dará lugar a que una parte menor del H_2 total se derive de la sección dinámica del proceso, es decir, el electrolizador de baja temperatura o el reformador de CH_3OH . Esto se muestra en la figura 4, que ilustra el porcentaje de hidrógeno total suministrado por el electrolizador de alta temperatura, en función
35 del % molar de CO en el gas reductor y del grado de carburación.

Como puede observarse, la parte del total de H_2 que se suministra desde el electrolizador de alta temperatura aumenta con bastante rapidez al aumentar la concentración de CO del gas reductor. Esto significa que a medida que aumenta la proporción de CO en el gas reductor, disminuye la posibilidad de funcionamiento dinámico del sistema.

Balances energéticos

40 La demanda energética total calculada del proceso para una serie de composiciones de gas reductor se muestra en la Figura 5. El contenido de carbono del DRI es del 1 % en peso en todos los casos excepto en el H-DR (0 % molar de CO), en el que el contenido de carbono del DRI es del 0 % en peso. Se observa que la demanda global de energía del proceso disminuye algo al aumentar la concentración de CO del gas reductor. Se observa que la disminución de la demanda de electricidad es aún mayor, con una proporción mucho más significativa de la demanda de energía
45 térmica en los procesos que utilizan un gas reductor que contiene CO. Por consiguiente, los costes operativos de la utilización de gas reductor que contenga CO pueden ser aún más favorables suponiendo que el coste de la biomasa sea bajo en relación con el precio de la electricidad, como suele ocurrir.

Otra conclusión que puede extraerse de la Figura 5 es que la demanda total de electricidad de la parte en estado estacionario del proceso de reducción directa, es decir, el electrolizador de alta temperatura, el EAF, y el precalentamiento eléctrico, aumenta al aumentar la concentración de CO del gas reductor. El resultado de este
50 aumento es que aumenta la demanda mínima de electricidad del proceso, disminuyendo así la posibilidad de funcionamiento dinámico del sistema. Este aumento de la carga mínima puede ser desventajoso durante periodos prolongados de precios altos de la electricidad. Sin embargo, cabe señalar que también aumenta la sobrecapacidad admisible de los electrolizadores de baja temperatura, aunque no tan rápidamente, al aumentar la concentración de gas reductor CO. Por consiguiente, la disminución total de la flexibilidad de la demanda de electricidad del proceso (entendida aquí como la diferencia entre la demanda máxima y mínima de electricidad) al pasar de la carburación H-DR a la carburación con un 30 % (en moles) de CO y un 1,5 % (en peso) de DRI es sólo de alrededor del 39 % (de 832 MW a 507 MW de variabilidad).

65 Por tanto, resumir las ventajas de las distintas alternativas entre sí, un proceso H-DR puro puede ofrecer una mayor posibilidad de funcionamiento dinámico expresada en la flexibilidad de la demanda de electricidad, pero los costes operativos de un proceso que utilice un gas reductor que contenga CO pueden ser inferiores, especialmente en el

5 caso de que el coste energético de la biomasa sea bajo en relación con el coste de la electricidad. Otra ventaja del gas reductor que contiene CO es que proporciona un hierro esponjoso carburizado que puede utilizarse como sustituto directo de los hierros esponjosos producidos mediante procesos basados en combustibles fósiles de la técnica anterior en procesos posteriores de EAF y metalúrgicos secundarios, siendo proporción de la demanda energética que es energía térmica en los procesos que utilizan un gas reductor que contiene CO. Por consiguiente, los costes operativos de la utilización de gas reductor que contenga CO pueden ser aún más favorables suponiendo que el coste de la biomasa sea bajo en relación con el precio de la electricidad, como suele ocurrir.

10 Otra conclusión que puede extraerse de la Figura 5 es que la demanda total de electricidad de la parte en estado estacionario del proceso de reducción directa, es decir, el electrolizador de alta temperatura, el EAF, y el precalentamiento eléctrico, aumenta al aumentar la concentración de CO del gas reductor. El resultado de este aumento es que aumenta la demanda mínima de electricidad del proceso, disminuyendo así la posibilidad de funcionamiento dinámico del sistema. Este aumento de la carga mínima puede ser desventajoso durante periodos prolongados de precios altos de la electricidad. Sin embargo, cabe señalar que también aumenta la sobrecapacidad admisible de los electrolizadores de baja temperatura, aunque no tan rápidamente, al aumentar la concentración de gas reductor CO. Por consiguiente, la disminución total de la flexibilidad de la demanda de electricidad del proceso (entendida aquí como la diferencia entre la demanda máxima y mínima de electricidad) al pasar de la carburación H-DR a la carburación con un 30 % (en moles) de CO y un 1,5 % (en peso) de DRI es sólo de alrededor del 39 % (de 832 MW a 507 MW de variabilidad).

20 Por tanto, resumir las ventajas de las distintas alternativas entre sí, un proceso H-DR puro puede ofrecer una mayor posibilidad de funcionamiento dinámico expresada en la flexibilidad de la demanda de electricidad, pero los costes operativos de un proceso que utilice un gas reductor que contenga CO pueden ser inferiores, especialmente en el caso de que el coste energético de la biomasa sea bajo en relación con el coste de la electricidad. Otra ventaja del gas reductor que contiene CO es que proporciona un hierro esponjoso carburizado que puede utilizarse como sustituto directo de los hierros esponjosos producidos mediante procesos fósiles de la técnica anterior en procesos posteriores de EAF y metalúrgicos secundarios.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción de hierro esponjoso, comprendiendo el proceso las etapas:
 - 5 - producción electrolítica de hidrógeno y oxígeno por electrólisis del agua (s303);
 - producción de metanol haciendo reaccionar el hidrógeno electrolítico con dióxido de carbono (s305);
 - almacenar el metanol (s307);
 - reformar el metanol mediante reformado con vapor y/u oxidación parcial utilizando agua y/u oxígeno para obtener dióxido de carbono e hidrógeno liberado (s309);
 - 10 - suministrar el hidrógeno liberado como parte componente de un gas reductor a un eje de reducción directa (s311);
 - y
 - reducir el mineral de hierro en el pozo de reducción directa utilizando el gas reductor para producir el hierro esponjoso (s313).
- 15 2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además las etapas:
 - producción de gas de síntesis y oxígeno por coelectrólisis de agua y dióxido de carbono; y
 - proporcionar el gas de síntesis como parte componente del gas reductor.
- 20 3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en donde las etapas de coelectrólisis y reducción del mineral de hierro se realizan en estado estacionario y en donde las etapas de electrólisis del agua, producción de metanol y reformado del metanol se realizan de forma dinámica.
- 25 4. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además una etapa:
 - precalentar el gas reductor mediante intercambio de calor con un gas superior procedente del eje de reducción directa.
- 30 5. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además una etapa:
 - precalentar el gas reductor haciéndolo pasar por un precalentador de oxicomcombustible, en donde el precalentador de oxicomcombustible se calienta mediante la combustión de biomasa en oxígeno, preferentemente el oxígeno de la etapa de coelectrólisis.
- 35 6. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además una etapa:
 - precalentar el gas reductor haciéndolo pasar por un precalentador eléctrico.
- 40 7. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además las etapas:
 - separar el agua y/o el dióxido de carbono de un gas superior del eje de reducción directa; y
 - reciclar el gas superior como parte componente del gas reductor.
- 45 8. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el dióxido de carbono utilizado en la producción de metanol y/o utilizado en la coelectrólisis es dióxido de carbono obtenido en la etapa de reformado catalítico del metanol, y/o dióxido de carbono obtenido del precalentador de oxicomcombustible, y/o dióxido de carbono separado del gas superior del eje de reducción directa.
- 50 9. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el metanol se reforme mediante reformado endotérmico con vapor, oxidación parcial exotérmica, reformado oxidativo con vapor o reformado autotérmico.
- 55 10. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el gas reductor comprende de aproximadamente 0 % molar a aproximadamente 50 % molar de monóxido de carbono.
- 60 11. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde una proporción del hidrógeno electrolítico se utiliza directamente como proporción del gas reductor.
- 65 12. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el proceso utiliza electricidad no fósil, preferentemente electricidad renovable.
13. Un sistema para la producción de hierro esponjoso, comprendiendo el sistema:
 - un primer electrolizador (219) dispuesto para producir hidrógeno a partir de la electrólisis del agua;
 - una unidad de producción de metanol (201) dispuesta para producir metanol a partir de hidrógeno y dióxido de carbono;

ES 2 991 405 T3

- una unidad de almacenamiento de metanol;
- una unidad de reformado de metanol dispuesta para reformar metanol utilizando agua y/u oxígeno mediante reformado con vapor y/u oxidación parcial para proporcionar hidrógeno y dióxido de carbono; y
- un eje de reducción directa (111, 211).

- 5
14. El sistema de acuerdo con la reivindicación 13, que comprende además un segundo electrolizador dispuesto para producir gas de síntesis a partir de la coelectrólisis de agua y dióxido de carbono.
- 10
15. El sistema de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 13-14, que comprende además un precalentador de oxcombustible dispuesto para precalentar un gas reductor para su introducción en el eje de reducción directa.

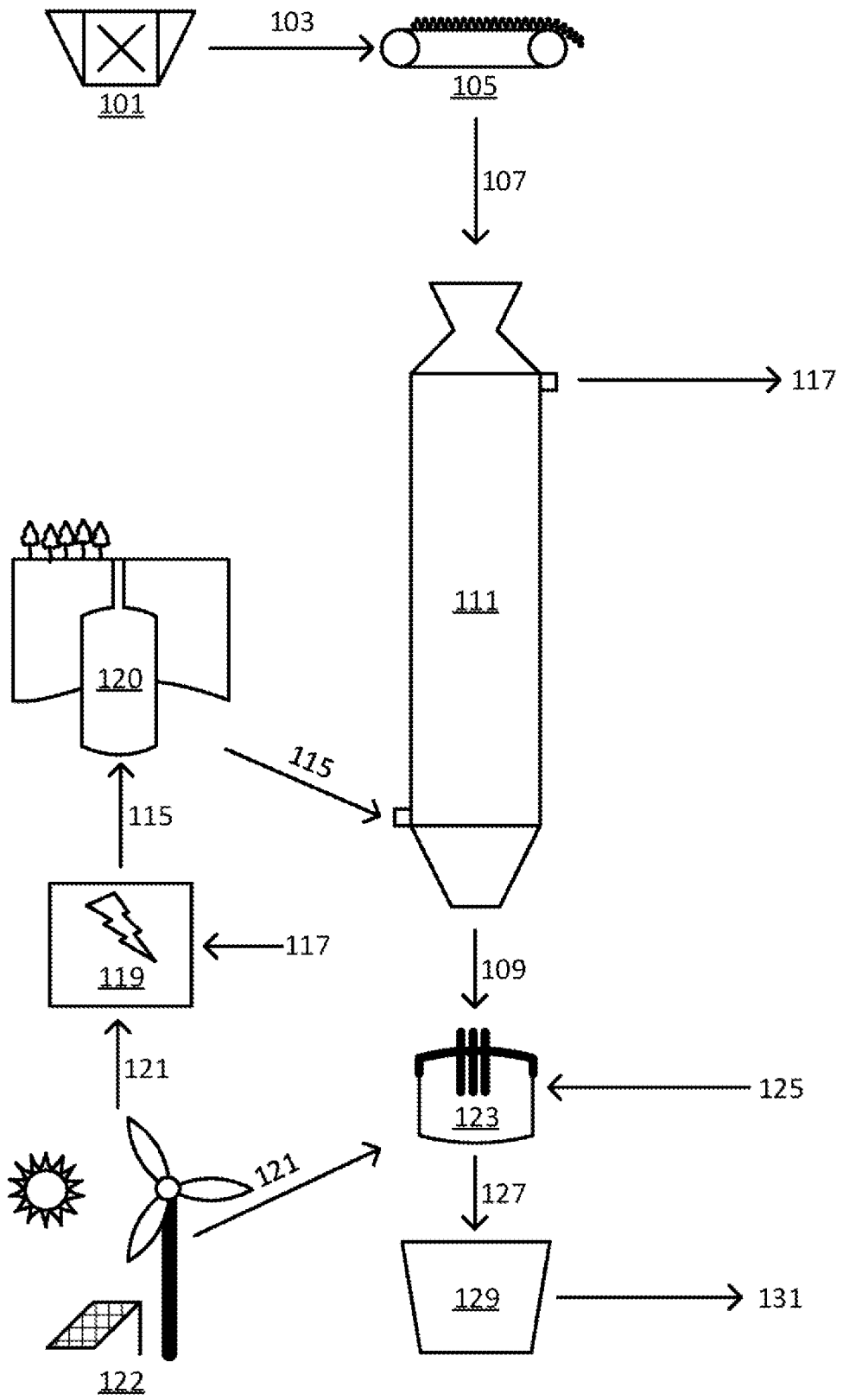


Fig. 1 (Técnica anterior)

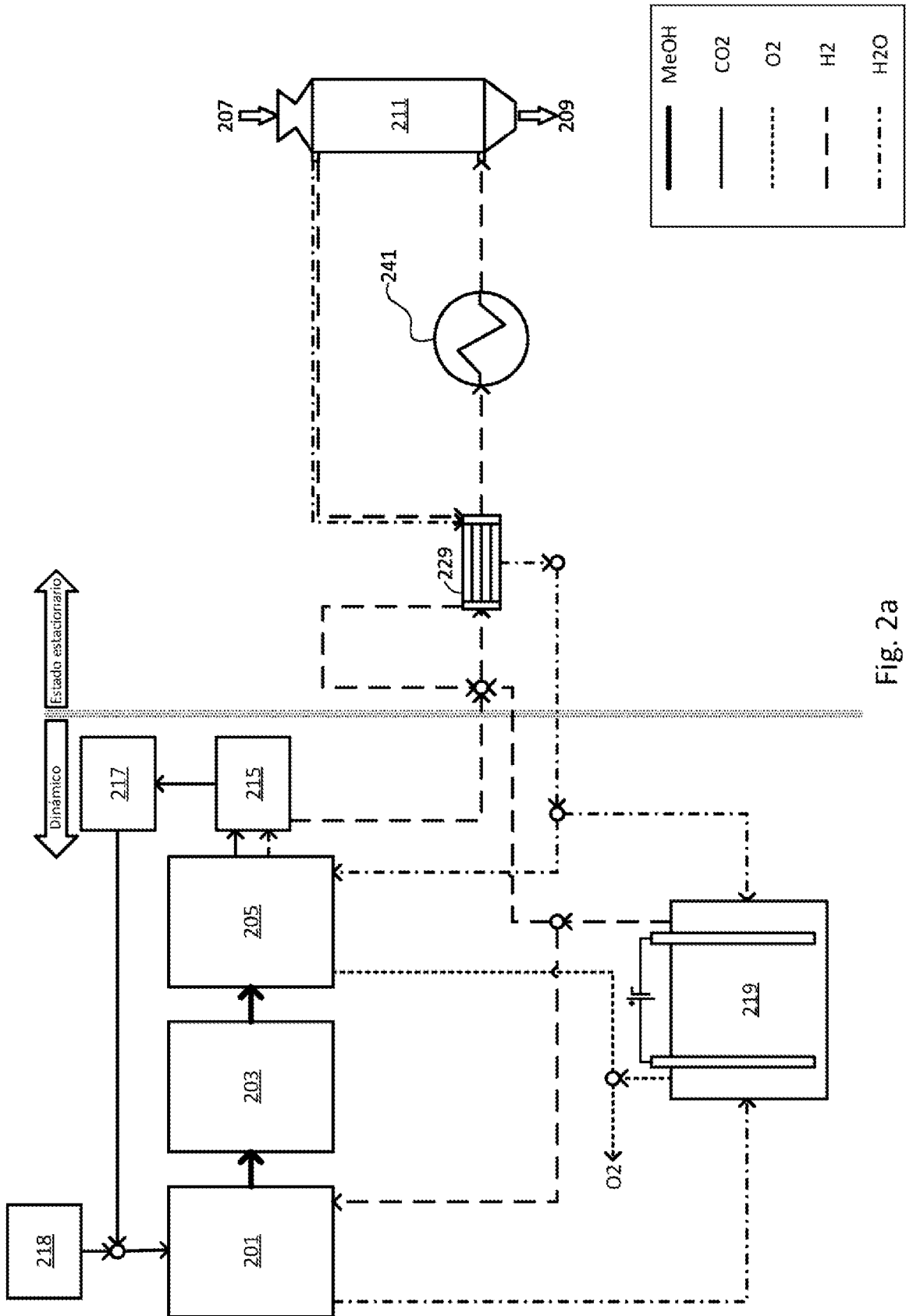


Fig. 2a

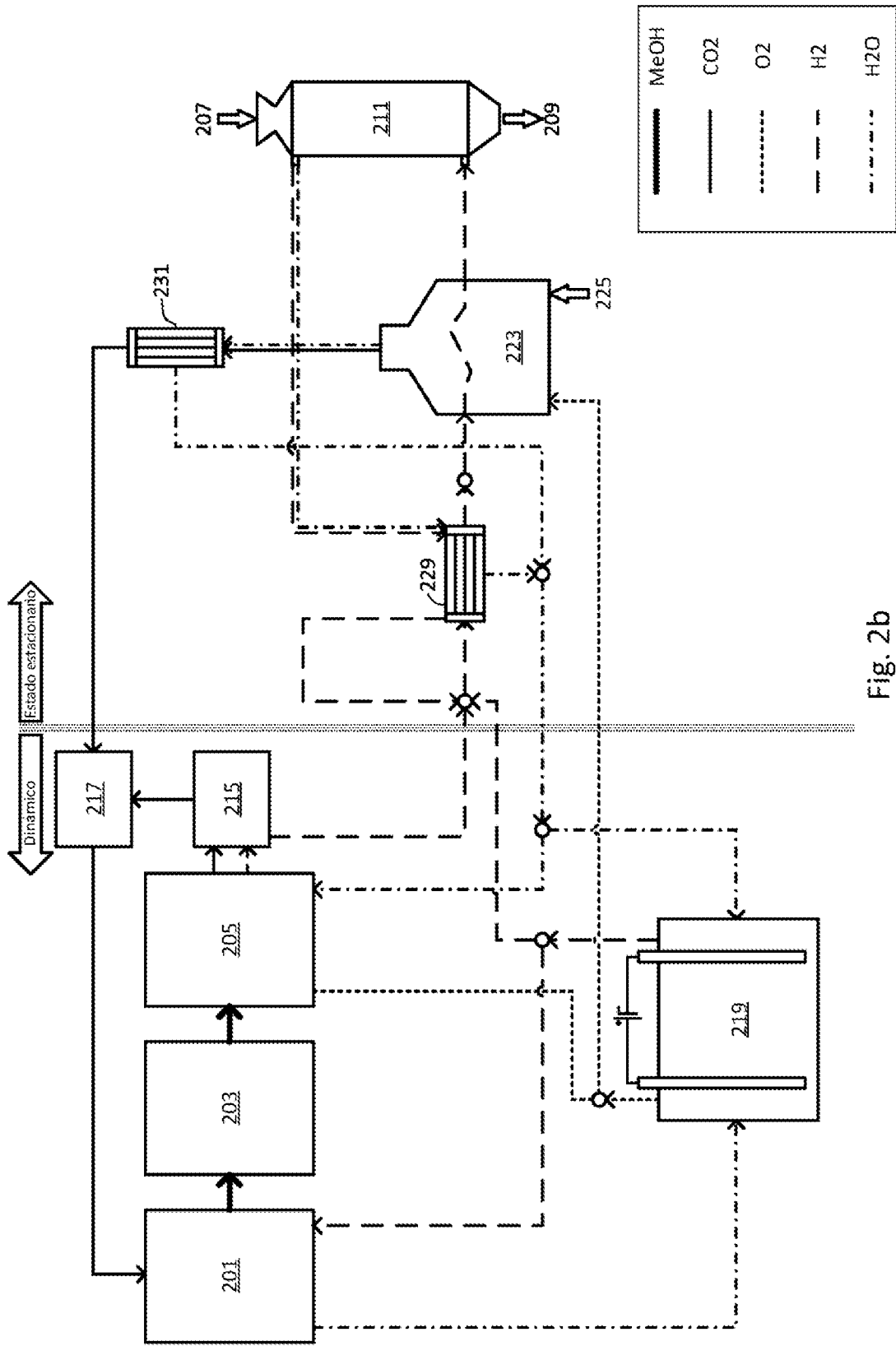


Fig. 2b

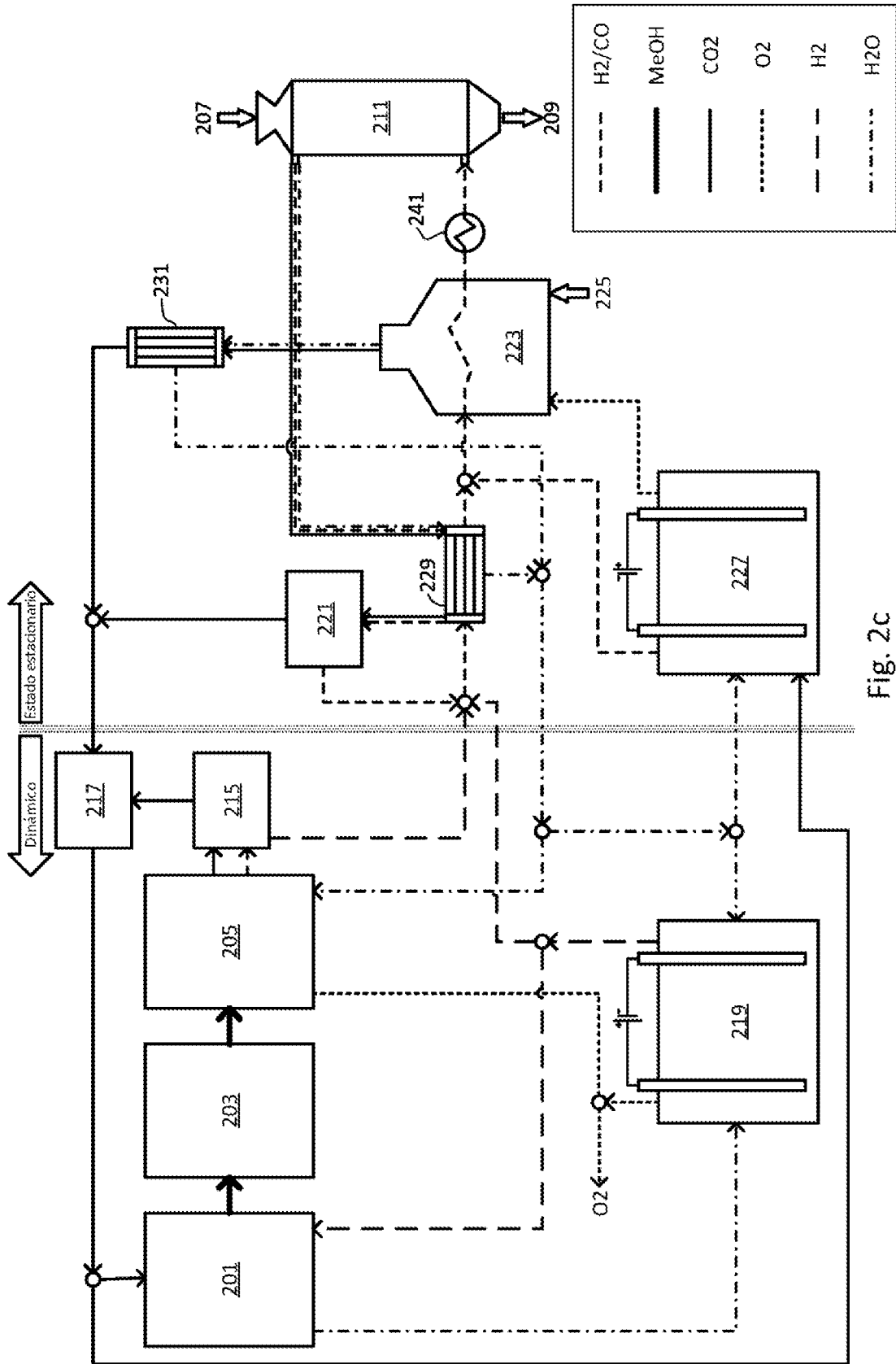


Fig. 2c

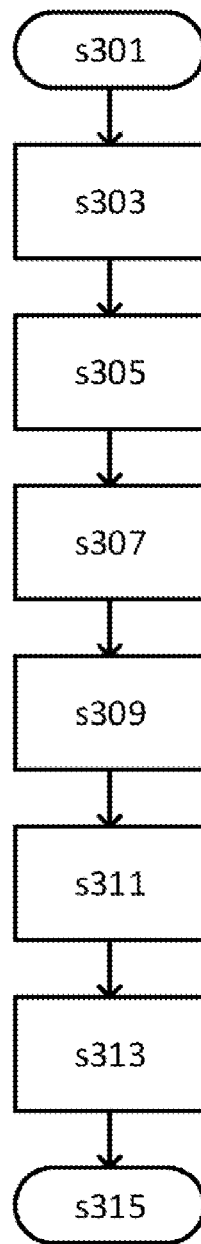


Fig. 3

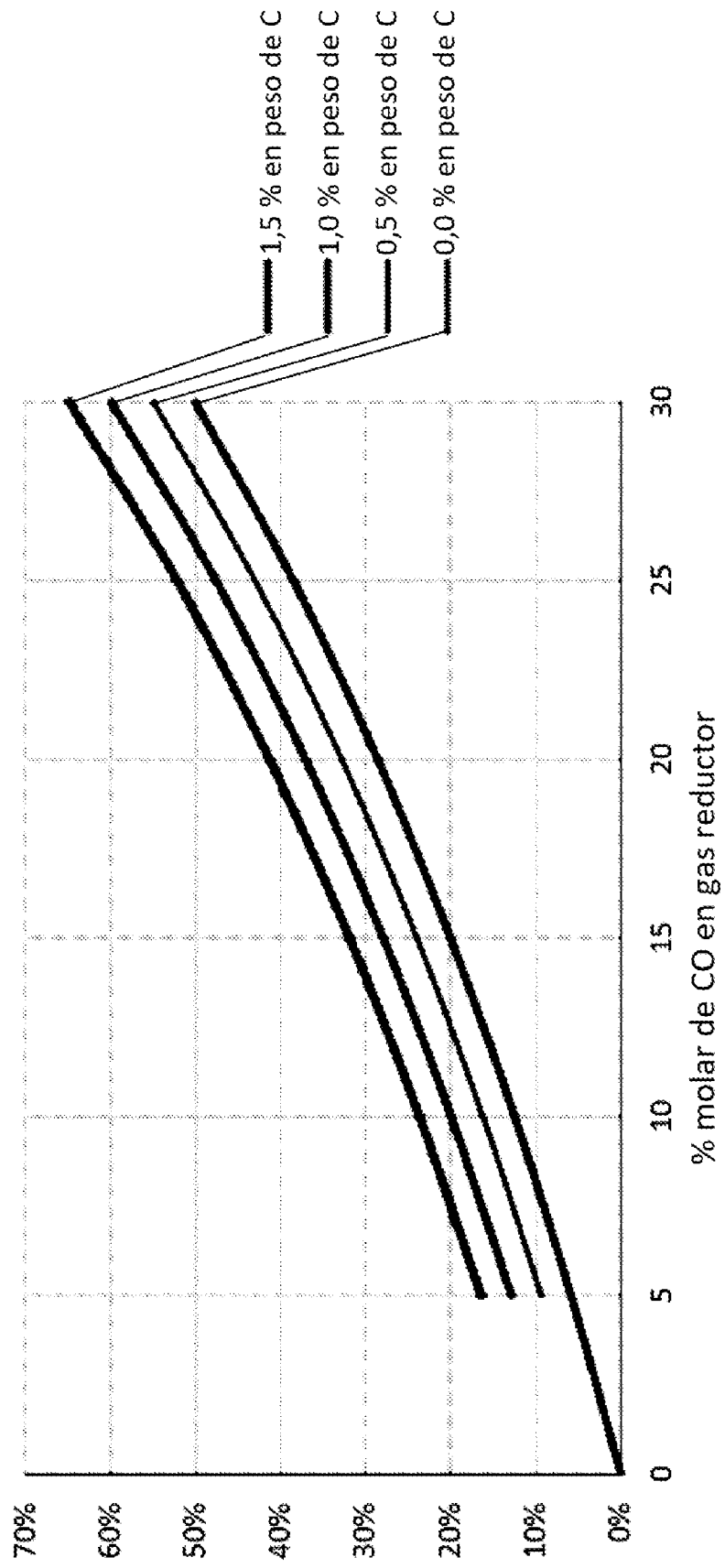


Fig. 4

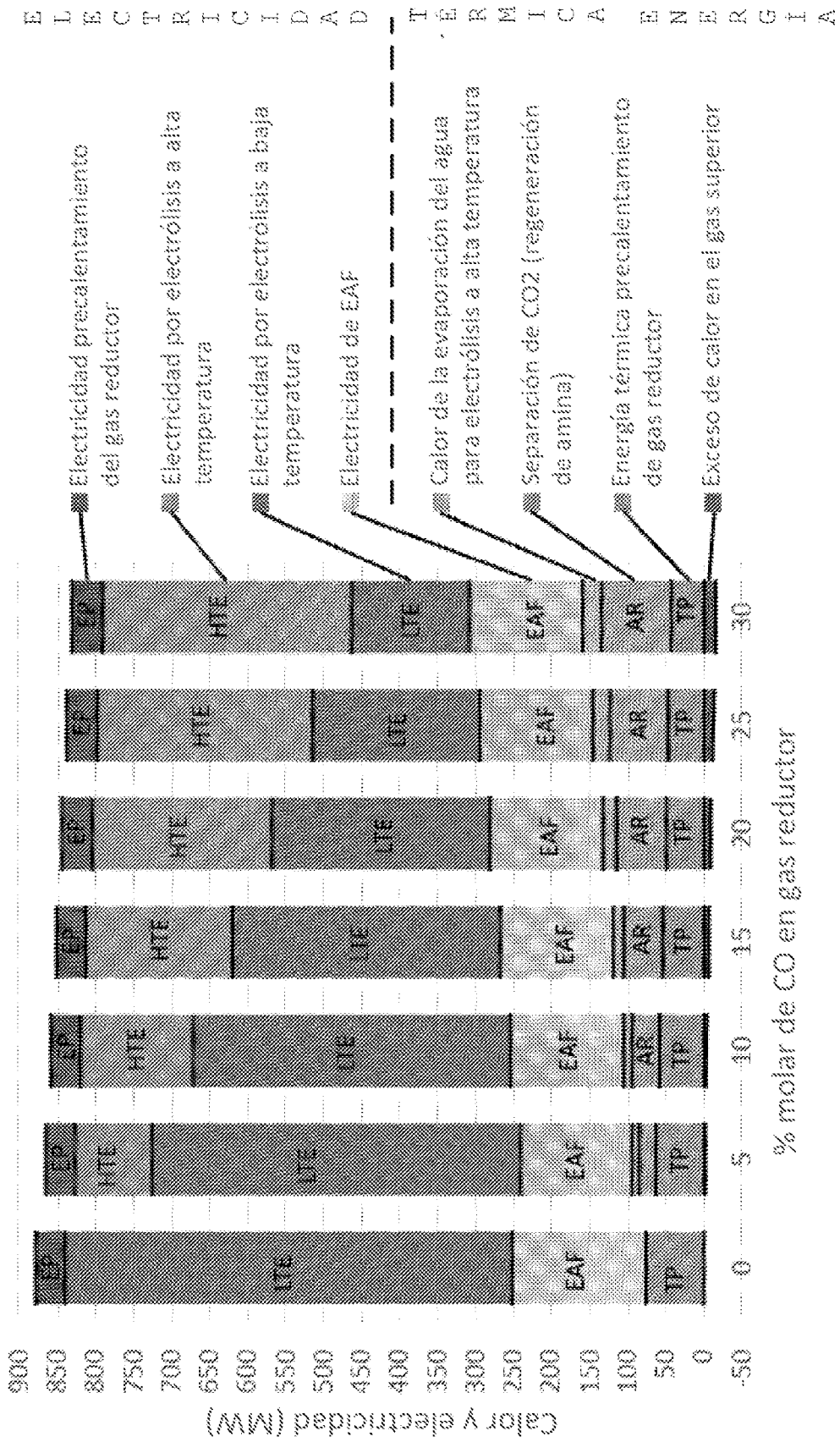


Fig. 5