

(19)



österreichisches
patentamt

(10)

AT 508 522 A1 2011-02-15

(12)

Österreichische Patentanmeldung

(21) Anmeldenummer: **A 1215/2009**(22) Anmeldetag: **31.07.2009**(43) Veröffentlicht am: **15.02.2011**

(51) Int. Cl.: **C21B 11/00** (2006.01),
C21B 13/00 (2006.01),
C22B 5/00 (2006.01),
C10J 3/00 (2006.01),
C10K 1/00 (2006.01),
C10K 3/00 (2006.01)

(73) Patentinhaber:

SIEMENS VAI METALS TECHNOLOGIES
GMBH & CO
A-4031 LINZ (AT)

(72) Erfinder:

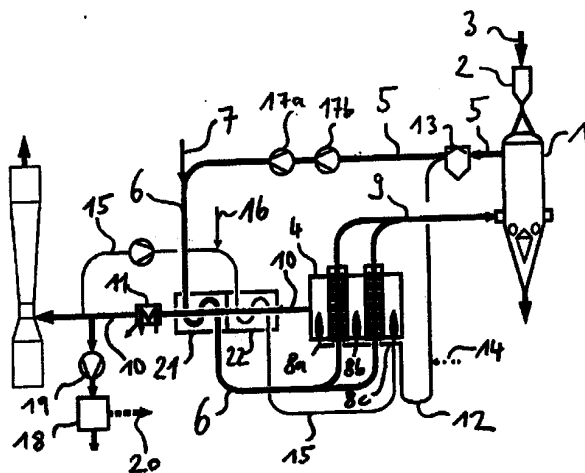
MILLNER ROBERT DIPL.ING. MBA
LOOSDORF (AT)
PEER GUENTER DIPL.ING.
GUNSKIRCHEN (AT)

(54) REFORMERGASBASIERTES REDUKTIONSVERFAHREN MIT VERMINDERTEM NOX-AUSSTOSS

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reduktion von Metalloxiden (3) zu metallisiertem Material durch Kontakt mit heißem Reduktionsgas, welches zumindest zum Teil durch katalytische Reformierung eines Gemisches von

- einem Gas, das Kohlendioxid (CO_2) und/oder Wasserdampf (H_2O) enthält, mit
- gasförmigen Kohlenwasserstoffen,

hergestellt wird, wobei die Wärme für die bei der Reformierung ablaufenden endothermen Reformierungsprozesse zumindest teilweise durch Verbrennung eines Brenngases geliefert wird. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.



AT 508 522 A1 2011-02-15

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reduktion von Metalloxiden (3) zu metallisiertem Material durch Kontakt mit heißem Reduktionsgas, welches zumindest zum Teil durch katalytische Reformierung eines Gemisches von

- 5 - einem Gas, das Kohlendioxid (CO_2) und/oder Wasserdampf (H_2O) enthält, mit
 - gasförmigen Kohlenwasserstoffen,

hergestellt wird, wobei die Wärme für die bei der Reformierung ablaufenden endothermen Reformierungsprozesse zumindest teilweise durch Verbrennung eines Brenngases geliefert wird. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung eine Vorrichtung zur

10 Durchführung des Verfahrens.

(Fig. 1)

Reformergasbasiertes Reduktionsverfahren mit vermindertem NO_x-Ausstoß

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reduktion von Metalloxiden zu metallisiertem Material durch Kontakt mit heißem Reduktionsgas, welches zumindest zum

5 Teil durch katalytische Reformierung eines Gemisches von

- einem Gas, das Kohlendioxid (CO₂) und/oder Wasserdampf (H₂O) enthält, mit
- gasförmigen Kohlenwasserstoffen,

hergestellt wird, wobei die Wärme für die bei der Reformierung ablaufenden endothermen Reformierungsprozesse zumindest teilweise durch Verbrennung eines Brenngases
10 geliefert wird. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

Ein Verfahren zur Reduktion von Metalloxiden zu metallisiertem Material durch Kontakt mit heißem Reduktionsgas, welches zumindest zum Teil durch katalytische Reformierung
15 von Erdgas hergestellt wird, wobei die Wärme für die bei der Reformierung ablaufenden endothermen Reformierungsprozesse zumindest teilweise durch Verbrennung eines Brenngases geliefert wird, ist beispielsweise in Figur 1 der WO2006135984 beschrieben.

Aufgrund gesetzlicher Bestimmungen ist die Möglichkeit zur effizienten Abscheidung von CO₂ aus den bei dem Verfahren entstehenden Abgasen gewünscht, bevor sie in die
20 Umwelt entlassen werden. Bei einem Verfahren wie in WO2006135984 gezeigt wird das Brenngas für den Reformier mit Luft als Sauerstoffquelle verbrannt, weshalb das Verbrennungsabgas eine große Menge Stickstoff enthält. Entsprechend müssen nachfolgende Anlagen zur CO₂-Entfernung aus dem Verbrennungsabgas entsprechend groß ausgelegt sein. Zudem kommen für eine
25 CO₂-Entfernung aus dem unter geringem Druck stehenden Verbrennungsabgas nur chemische Absorptionsverfahren in Frage, die eine große Bauweise und hohen Energieverbrauch aufweisen.

Weiterhin ergeben sich durch den Stickstoff hohe NO_x-Gehalte des Verbrennungsabgases, wenn konventionelle Brenner verwendet werden. Dadurch werden aufgrund von
30 immer strenger werdenden Umweltvorschriften meist nachgeschaltete Entstickungsanlagen, insbesondere das Verfahren zur selektiven katalytischen Reduktion von Stickoxiden (SCR), notwendig. Bei Einsatz von Low-NO_x-Brennern wiederum werden zwar hohe NO_x-Gehalte des Verbrennungsabgases vermieden, jedoch ist das Flammenbild solcher Brenner nachteilig für die Verwendung im Reformier.

Ein weiterer Nachteil der Verwendung von Luft als Sauerstoffquelle ergibt sich daraus, dass Wärmeübergänge im Reformier, und gegebenenfalls in den Verbrennungsabgasleitungen vorhandenen Rekuperatoren, aufgrund des hohen Stickstoffgehaltes nur in geringerem Ausmaß durch Strahlung und überwiegend durch
5 Konvektion erfolgt, was einen wesentlich ineffizienteren Wärmeübergang als durch Strahlung bedingt.

Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens bereitzustellen, mit dem die genannten Nachteile
10 überwunden werden können.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein
Verfahren zur Reduktion von Metalloxiden zu metallisiertem Material durch Kontakt mit heißem Reduktionsgas, wobei das Reduktionsgas zumindest zum Teil durch katalytische
15 Reformierung eines Gemisches von

- einem Gas, das Kohlendioxid (CO_2) und/oder Wasserdampf (H_2O) enthält, mit
- gasförmigen Kohlenwasserstoffen

hergestellt wird, wobei die Wärme für die bei der Reformierung ablaufenden endothermen Reformierungsprozesse zumindest teilweise durch Verbrennung eines Brenngases
20 geliefert wird, und das dabei entstehende Verbrennungsabgas abgezogen wird, wobei es gekühlt und von Wasser befreit wird,
dadurch gekennzeichnet, dass der für die Verbrennung des Brenngases benötigte Sauerstoff dem Brenngas mit einem Gasgemisch,
hergestellt aus einer Teilmenge des gekühlten und von Wasser befreiten
25 Verbrennungsabgases und reinem Sauerstoff, zugeführt wird.

Die Befreiung von Wasser kann teilweise oder vollständig sein; es soll zumindest eine teilweise Befreiung von Wasser erfolgen.

30 Bevorzugterweise handelt es sich bei den Metalloxiden um Eisenoxide. Weiters können aber auch, gemäß Richardson-Jeffes-Diagramm, beispielsweise Nickel, Kupfer, Blei, , Kobalt reduziert werden.

Das Reduktionsgas wird zumindest zum Teil durch katalytische Reformierung eines
35 Gemisches von

- einem Gas, das Kohlendioxid (CO_2) und/oder Wasserdampf (H_2O) enthält, mit
- gasförmigen Kohlenwasserstoffen

hergestellt. Diese Reformierung erfolgt durch zumindest teilweise Umsetzung der gasförmigen Kohlenwasserstoffe mit H_2O und CO_2 zu Wasserstoff (H_2) und Kohlenmonoxid (CO). Die für die Reformierung benötigten Substanzen H_2O und/oder CO_2 können dem Gemisch zur Reformierung jeweils einzeln oder zusammen zugegeben werden, und/oder es wird das in dem Gas, das Kohlendioxid CO_2 und/oder Wasserdampf H_2O enthält, vorhandene H_2O und/oder CO_2 genutzt. Bevorzugt ist es, dem Gemisch zumindest H_2O – als Wasserdampf – zuzugeben.

10

Unter gasförmigen Kohlenwasserstoffen sind beispielsweise Erdgas, Methan, Propan, Syngas aus Kohlevergasung, Koksofengas zu verstehen. Der Begriff gasförmige Kohlenwasserstoffe umfasst sowohl die Möglichkeit, dass lediglich eine Verbindung, beispielsweise reines Propan, vorliegt, als auch die Möglichkeit, dass ein Gemisch aus mehreren Verbindungen vorliegt, beispielsweise ein Gemisch aus Propan und Methan.

15

Das Gas, das Kohlendioxid CO_2 und/oder Wasserdampf H_2O enthält, ist beispielsweise Topgas aus dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Reduktion von Metalloxiden. Unter Topgas ist dabei das Gas zu verstehen, welches aus dem Reduktionsaggregat, in dem die Reduktion der Metalloxide zu metallisiertem Material stattfindet, abgeführt wird. Vor der Reformierung wird es gegebenenfalls noch gereinigt, beispielsweise durch Abscheidung von mitgeführtem Staub und/oder Wasser.

20

Das Gas, das Kohlendioxid CO_2 und/oder Wasserdampf H_2O enthält, kann beispielsweise auch Exportgas aus einem anderen Verfahren zur Reduktion von Metalloxiden sein, beispielsweise Schmelzreduktionsverfahren, oder Syngas aus einem Kohlevergasungsverfahren wie beispielsweise einem Lurgi Festbettvergaser oder Siemens Flugstromvergaser.

25

Bevorzugt ist es Topgas aus dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Reduktion von Metalloxiden.

30

Eine typische Zusammensetzung von Topgas aus einem Direktreduktionsverfahren ist in Tabelle 1 gezeigt:

35

Tabelle 1: Typische Gaszusammensetzung von DR Topgas

	Topgaszusammensetzung nach Gasreinigung
CO [vol%]	20 - 25
CO ₂ [vol%]	15 - 20
H ₂ [vol%]	40 - 46
H ₂ O [vol%]	0 - 18
CH ₄ [vol%]	2 - 4
N ₂ [vol%]	1 - 2

5 In dem Gas, das Kohlendioxid CO₂ und/oder Wasserdampf H₂O enthält, beträgt die Untergrenze der Menge an Kohlendioxid CO₂ 0 Vol%, bevorzugt 5 Vol%, besonders bevorzugt 15 Vol%, und die Obergrenze der Menge an der Menge an Kohlendioxid CO₂ 25 Vol%, bevorzugt 30 Vol%, besonders bevorzugt 40 Vol%.

10 In dem Gas, das Kohlendioxid CO₂ und/oder Wasserdampf H₂O enthält, beträgt die Untergrenze der Menge an Wasserdampf H₂O 0 Vol%, bevorzugt 10 Vol%, und die Obergrenze der Menge an der Menge Wasserdampf H₂O 20 Vol%, bevorzugt 55 Vol%.

Durch die katalytische Reformierung wird ein Reduktionsgas erhalten, welches als
15 reduzierende Bestandteile hauptsächlich H₂ und CO enthält. Es ist bekannt, dass es sich bei einer solchen Reformierung um eine endotherme Reaktion handelt, weshalb dem Reformer beispielsweise durch Verbrennung von Brenngas mit Sauerstoff, in Brennern, die dem Reformer zugeordnet sind, Wärme zugeführt wird.

20 Erfindungsgemäß wird der für diese Verbrennung des Brenngases benötigte Sauerstoff dem Brenngas mit einem Gasgemisch, hergestellt aus einer Teilmenge des gekühlten und weitgehend von Wasser befreiten Verbrennungsabgases und reinem Sauerstoff, , zugeführt. Bevorzugterweise setzt sich das Gasgemisch aus

- zumindest 10 Vol%, bevorzugt zumindest 20 Vol%, bis zu 25 Vol%, bevorzugt bis
25 zu 30 Vol% reinem O₂ , und
- zumindest 70 Vol%, bevorzugt zumindest 75 Vol%, bis zu 80 Vol%. bevorzugt bis zu 90 Vol% Verbrennungsabgas

zusammen.

In diesem Zusammenhang ist unter reinem Sauerstoff ein überwiegend aus Sauerstoff bestehendes Gas, bevorzugterweise mit einem Sauerstoffgehalt von über 90 Vol%, besonders bevorzugt von über 95 Vol%, zu verstehen; der Rest auf 100 Vol% besteht dabei hauptsächlich von Stickstoff, sowie anderen Luftbestandteilen wie Argon. Das ist
5 beispielsweise deshalb relevant, weil die Anforderungen nach DYNAMIS – einem Projekt der Europäischen Kommission zu dem Thema „Capture and storage of CO₂, associated with cleaner fossil fuels“ - über die Qualität eines CO₂-reichen Stromes >95 Vol% CO₂ und für alle nicht kondensierbare Gas - wie beispielsweise N₂, Ar, H₂ - < 4 Vol% vorschreiben. Das ist für bei Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung anfallenden - aus dem
10 Verbrennungsabgas stammenden - CO₂-reichen Gasströmen, nur mit hohen O₂ Reinheiten bei der Verbrennung des Brenngases erzielbar.

Je höher der Sauerstoffgehalt im reinen Sauerstoff ist, desto höher ist der CO₂-Gehalt im Verbrennungsabgas, relativ zum Stickstoffgehalt, und desto niedriger ist der Anteil an nicht
15 kondensierbaren Gasen im Verbrennungsabgas.

Das gekühlte und von Wasser befreite Verbrennungsabgas des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht überwiegend aus CO₂. Die erfindungsgemäße Zufuhr des für die Verbrennung benötigten Sauerstoffs mit dem erfindungsgemäßen Gasgemisches hat den
20 Vorteil, dass durch das gewählte Mischungsverhältniss des CO₂-haltigen gekühlten und weitgehend von Wasser befreiten Verbrennungsabgases und des reinen Sauerstoffs sich die Flammentemperatur entsprechend einstellen lässt.

Das Gasgemisch

25 wird vor seiner Zuführung zu den Brennern vorgewärmt, und zwar bevorzugterweise durch Wärmeaustausch mit dem Verbrennungsabgas. Durch die Vorwärmung kann die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens durch einen geringeren Gesamtenergieverbrauch, weil dadurch die Wärme des Verbrennungsabgases wieder in das Reduktionsverfahren rückgeführt wird.

30

Bei der erfindungsgemäßen Verfahrensführung wird - im Vergleich zur Verwendung von Luft als Sauerstoffspender - wesentlich weniger beziehungsweise vernachlässigbar kleine Mengen an Stickstoff zu den Brennern geführt. Entsprechend enthält das Verbrennungsabgas auch nur geringe beziehungsweise keine NO_x-Emissionen, weshalb
35 auf aufwändige De-NO_x-Vorrichtungen verzichtet werden kann. Da das

Verbrennungsabgas statt Stickstoff hauptsächlich den guten Strahler CO_2 enthält, laufen Wärmeübergänge wesentlich stärker durch Strahlung, statt durch im Vergleich dazu ineffizientere Konvektion ab.

- 5 Die Teilmenge des Verbrennungsabgases, welche nicht für die Bildung des Gasgemisches für die Brenner genutzt wird, wird in die Umwelt entlassen.
- Vorteilhafterweise wird zumindest aus dieser Teilmenge des Verbrennungsabgases CO_2 abgetrennt, bevor sie in die Umwelt entlassen wird.
- 10 Der bei erfindungsgemäßer Verfahrensführung hohe CO_2 -Gehalt des Verbrennungsabgases ermöglicht dabei eine wirtschaftlichere Erzeugung von CO_2 aus dem Verbrennungsabgas als bisherige Verfahrensführungen, bei denen der CO_2 -Gehalt des Verbrennungsabgases wesentlich geringer ist.
- Das abgetrennte CO_2 kann beispielsweise verflüssigt und sequestriert werden, was zu
- 15 einer Senkung der CO_2 -Emissionen des Verfahrens zur Reduktion von Metalloxiden führt.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren enthält das Brenngas zumindest ein Gas aus der Gruppe

- bei der Reduktion von Metalloxiden zu metallisiertem Material anfallendes Topgas,
- 20 - gasförmige Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Erdgas, Methan, Propan. Syngas aus Kohlevergasung, Koksofengas

Nach einer Ausführungsform besteht das Brenngas aus zumindest einem Gas dieser Gruppe.

- 25 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, mit einem Reduktionsaggregat zur Reduktion von Metalloxiden zu metallisiertem Material, einem Reformier zur Durchführung katalytischer Reformierung eines Gemisches von
- einem Gas, das Kohlendioxid (CO_2) und Wasserdampf (H_2O) enthält, mit
 - 30 - gasförmigen Kohlenwasserstoffen,
- wobei der Reformier mit einer Gemischzufuhrleitung zur Zufuhr des Gemisches versehen ist, und wobei der Reformier mit Brennern zur Lieferung von Wärme durch Verbrennung von Brenngas versehen ist, einer Reduktionsgaszufuhrleitung für heißes Reduktionsgas aus dem Reformier in das Reduktionsaggregat, einer Abfuhrleitung zur Abfuhr von Topgas
- 35 aus dem Reduktionsaggregat,

einer Abzugsleitung zum Abziehen von Verbrennungsabgas aus dem Reformer, welche zumindest eine Vorrichtung zum Kühlen des Verbrennungsabgases und zur Befreiung des Verbrennungsabgases von Wasser enthält, dadurch gekennzeichnet,

- 5 dass die Brenner mit einer Vorrichtung zur Zuführung von Brenngas und mit einer Vorrichtung zur Zuführung von einem Gasgemisch, hergestellt aus einer Teilmenge des nach Durchlaufen der zumindest einen Vorrichtung zum Kühlen und zur Befreiung von
10 Wasser erhaltenen Verbrennungsabgases und reinem Sauerstoff, versehen sind.

Das Kühlen des Verbrennungsabgases und die Befreiung des Verbrennungsabgases von Wasser erfolgt bevorzugterweise innerhalb derselben Vorrichtung. Dabei erfolgt die
15 Befreiung von Wasser teilweise oder vollständig; bevorzugt ist eine zumindest teilweise Befreiung von Wasser.

Nach einer Ausführungsform umfasst die Vorrichtung zur Zuführung des Gasgemisches, hergestellt aus einer Teilmenge des nach Durchlaufen der zumindest einen Vorrichtung
20 zum Kühlen und zur Befreiung von Wasser erhaltenen Verbrennungsabgases und aus reinem Sauerstoff, eine von der Abzugsleitung abzweigende Gasgemischleitung, in welche eine Sauerstoffzufuhrleitung zur Zufuhr von reinem Sauerstoff mündet.

25 Vorzugsweise ist in der Abzugsleitung eine Vorrichtung zur Erzeugung von CO_2 aus einem Strom von Verbrennungsabgas vorhanden. Auf diese Weise kann die in die Atmosphäre der Umwelt entlassene CO_2 -Menge vermindert werden; beispielsweise kann das erzeugte CO_2 einer Sequestrierung zugeführt werden. Das CO_2 wird dabei beispielsweise durch Abtrennung aus dem Strom des Verbrennungsabgases erzeugt.

30 Die Vorrichtung zur Abtrennung von CO_2 aus einem Strom von Verbrennungsabgas in Strömungsrichtung des Verbrennungsabgases gesehen vor oder hinter der Stelle, an welcher die Gasgemischleitung von der Abzugsleitung abzweigt, angeordnet sein.

Vorteilhafterweise ist die Vorrichtung zur Zuführung von einem Gasgemisch, enthaltend eine Teilmenge des Verbrennungsabgases und reinem Sauerstoff, mit Vorrichtungen zur Erwärmung des Gasgemisches, beispielsweise Rekuperatoren zur Erwärmung durch das Verbrennungsabgas auf dem Wege von Wärmeübertragung von Verbrennungsabgas auf das Gasgemisch, versehen.

Nach einer Ausführungsform ist das Reduktionsaggregat eine Wirbelschichtkaskade.

Nach einer anderen Ausführungsform ist das Reduktionsaggregat ein Festbettreduktionsschacht.

Im Folgenden wird die vorliegende Erfindung anhand von schematischen Figuren näher erklärt.

Figur 1 zeigt eine erfindungsgemäße Vorrichtung, bei der das Gas, das Kohlendioxid (CO_2) und/oder Wasserdampf (H_2O) enthält, Topgas ist.

Figur 2 zeigt eine analoge Vorrichtung, bei der das Gas, das Kohlendioxid (CO_2) und/oder Wasserdampf (H_2O) enthält, aus einer anderen Quelle als in Figur 1 stammt.

In Figur 1 werden in ein Reduktionsaggregat 1, hier einem Festbettreduktionsschacht, über die Oxidzugabevorrichtung 2 Metalloxide 3, bei denen es sich um Eisenoxide handelt, zugegeben, beispielsweise als Pellets oder stückiges Erz. Über die Abfuhrleitung 5 wird das Topgas, welches in dem Reduktionsaggregat bei der Reduktion der Metalloxide zu metallisiertem Material aus dem Reduktionsgas entsteht, aus dem Reduktionsaggregat abgeführt. In der Abfuhrleitung 5 sind Verdichter 17a 17b vorhanden, zur Überwindung des Druckabfalls in den Gas führenden Anlagenteilen. In einen Reformer 4 zur katalytischen Reformierung eines Gemisches aus Topgas und gasförmigen Kohlenwasserstoffen wird über eine Gemischzufuhrleitung 6 ein Gemisch von Topgas und gasförmigen Kohlenwasserstoffen, in diesem Fall Erdgas, zugeführt. Das Erdgas wird dabei über die Erdgasleitung 7 zugeführt. Der Reformer 4 ist mit Brennern 8a, 8b, 8c zur Lieferung von Wärme durch Verbrennung von Brenngas versehen. Das im Reformer 4 gebildete heiße Reduktionsgas wird über die Reduktionsgaszufuhrleitung 9 dem Reduktionsaggregat 1 zugeführt. Über eine Abzugsleitung 10 zum Abziehen des bei der Verbrennung von Brenngas im Reformer anfallenden Verbrennungsabgases wird das

Verbrennungsabgas aus dem Reformer abgezogen. Das Verbrennungsabgas strömt dabei aus dem Reformer 4 heraus.

Die Abzugsleitung 10 enthält eine Vorrichtung 11 zum Kühlen des Verbrennungsabgases und zur Befreiung des Verbrennungsabgases von Wasser. Kühlung und Befreiung von

5 Wasser erfolgen in derselben Vorrichtung. Die Brenner 8a, 8b, 8c sind mit Vorrichtungen zur Zuführung von Brenngas, dargestellt durch die Brenngasleitung 12, versehen. Durch die Brenngasleitung 12 wird den Brennern 8a, 8b, 8c als Brenngas ein Gemisch aus

- in einer in der Abfuhrleitung für Topgas 5 enthaltenen Topgasentstaubungsvorrichtung 13 entstaubtem Topgas, und

10 - dem gasförmigen Kohlenwasserstoff Erdgas, welches über eine strichliert dargestellte Erdgaszuleitung 14 in die Brenngasleitung 12 zugeführt wird,

zugeleitet.

Über die Vorrichtung zur Zuführung von einem Gasgemisch hergestellt aus

- einer Teilmenge des nach Durchlaufen der Vorrichtung 11 zum Kühlen des
- 15 Verbrennungsabgases und zur Befreiung des Verbrennungsabgases von Wasser erhaltenen Verbrennungsabgases, und
- reinem Sauerstoff,

wird dieses Gasgemisch den Brennern 8a, 8b, 8c zugeführt. Das Brenngas wird mit dem sauerstoffhaltigen Gasgemisch mittels dieser Brenner unter Abgabe von Wärme verbrannt.

20 Diese Vorrichtung zur Zuführung von einem Gasgemisch ist durch die Gasgemischleitung 15 dargestellt. Die Gasgemischleitung 15 zweigt von der Abzugsleitung 10 ab. In Strömungsrichtung des in der Gasgemischleitung 15 geführten Gases gesehen hinter der Abzweigung von der Abzugsleitung 10 mündet eine Sauerstoffzufuhrleitung 16 zur Zufuhr von reinem Sauerstoff in die Gasgemischleitung 15.

25

In einem Ast der Abzugsleitung 10 ist eine Vorrichtung zur Erzeugung von CO_2 18 aus dem Strom des Verbrennungsabgases vorhanden. Vor dieser Vorrichtung zur Erzeugung von CO_2 18 wird das Verbrennungsabgas durch einen Kompressor 19 verdichtet. Über eine strichliert dargestellte CO_2 -Abfuhrleitung 20 wird das abgetrennte CO_2 -reiche Gas

30 beziehungsweise die abgetrennte CO_2 -reiche Flüssigkeit aus der Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ausgeführt. Nach der Ausfuhr kann es beispielsweise sequestriert werden.

Die Vorrichtung zur Erzeugung von CO_2 18 aus dem Strom des Verbrennungsabgases ist in Strömungsrichtung des Verbrennungsabgases gesehen hinter der Stelle, an der die

Gasgemischleitung 15 von der Abzugsleitung 10 abzweigt, angeordnet. Die Erzeugung von CO_2 erfolgt durch Abtrennung aus dem Strom des Verbrennungsabgases.

5 Ein anderer Ast der Abzugsleitung 10 führt in einen Kamin, durch den das Verbrennungsabgas in die Umwelt entlassen werden kann, beispielsweise während Stillständen der Vorrichtung zur Erzeugung von CO_2 18 beziehungsweise dieser nachgeschalteten Anlagen.

10 In der Abzugsleitung 10 ist eine Vorrichtung zur Erwärmung des Gasgemisches, in diesem Fall ein Rekuperator 22 für indirekten Wärmeaustausch des Gasgemisches in der Gasgemischleitung mit dem Verbrennungsabgas in der Abzugsleitung 10, vorhanden.

Weiterhin ist in der Abzugsleitung 10 eine Vorrichtung zur Erwärmung des Gemisches aus Topgas und Erdgas in der Zufuhrleitung 6, in diesem Fall ein Rekuperator 21 für indirekten Wärmeaustausch des Gemisches aus Topgas und Erdgas in der Gasgemischleitung mit dem Verbrennungsabgas in der Abzugsleitung 10, vorhanden.

15

Nach einer nicht in der Figur dargestellten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung ist zwischen der Stelle, an der die Sauerstoffzufuhrleitung zur Zufuhr von reinem Sauerstoff in die Gasgemischleitung mündet, und den Brennern eine Mischkammer in der Gasgemischleitung vorhanden, die der besseren Durchmischung des Gasgemisches dient.

20

Figur 2 zeigt eine zu Figur 1 analoge Vorrichtung, mit dem Unterschied, dass als Gas, das Kohlendioxid (CO_2) und/oder Wasserdampf (H_2O) enthält, nicht Topgas, sondern Syngas aus einem Kohlevergasungsverfahren verwendet wird. Dieses Syngas aus einem nicht dargestellten Kohlevergasungsverfahren wird über die in die Gemischzufuhrleitung 6 mündende Syngasleitung 23 in die Gemischzufuhrleitung 6 eingeleitet. Das in der Gemischzufuhrleitung 6 dabei generierte Gemisch von Syngas und Erdgas wird im Reformer 4 reformiert. Zur besseren Übersichtlichkeit sind nur die in Figur 2 gegenüber Figur 1 hinzugekommenen Vorrichtungsteile sowie die Erdgasleitung 7 mit Bezugszeichen

30

versehen.

Bezugszeichenliste:

	1	Reduktionsaggregat
	2	Oxidzugabevorrichtung
	3	Metalloxide
5	4	Reformer
	5	Abfuhrleitung
	6	Gemischzufuhrleitung
	7	Erdgasleitung
	8a, 8b, 8c	Brenner
10	9	Reduktionsgaszufuhrleitung
	10	Abzugsleitung
	11	Vorrichtung zum Kühlen/Befreiung von H ₂ O
	12	Brenngasleitung
	13	Topgasentstaubungsvorrichtung
15	14	Erdgaszuleitung
	15	Gasgemischleitung
	16	Sauerstoffzufuhrleitung
	17a, 17b	Verdichter
	18	Vorrichtung zur Erzeugung von CO ₂
20	19	Kompressor
	20	CO ₂ -Abfuhrleitung
	21	Rekuperator
	22	Rekuperator
	23	Syngasleitung
25		

Patentansprüche:

- 5 1) Verfahren zur Reduktion von Metalloxiden zu metallisiertem Material durch
Kontakt mit heißem Reduktionsgas, wobei das Reduktionsgas zumindest zum Teil
durch katalytische Reformierung eines Gemisches von
- einem Gas, das Kohlendioxid (CO_2) und/oder Wasserdampf (H_2O) enthält, mit
- gasförmigen Kohlenwasserstoffen
hergestellt wird, wobei die Wärme für die bei der Reformierung ablaufenden
10 endothermen Reformierungsprozesse zumindest teilweise durch Verbrennung
eines Brenngases geliefert wird, und das dabei entstehende Verbrennungsabgas
abgezogen wird, wobei es gekühlt und von Wasser befreit wird,
dadurch gekennzeichnet, dass der für die Verbrennung des Brenngases benötigte
Sauerstoff dem Brenngas mit einem Gasgemisch,
15 hergestellt aus einer Teilmenge des gekühlten und von Wasser befreiten
Verbrennungsabgases und reinem Sauerstoff, zugeführt wird.
- 20 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Gas, das
Kohlendioxid (CO_2) und/oder Wasserdampf (H_2O) enthält, Topgas aus dem
Verfahren zur Reduktion von Metalloxiden ist.
- 25 3) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Gas, das
Kohlendioxid (CO_2) und/oder Wasserdampf (H_2O) enthält, Exportgas aus einem
Schmelzreduktionsverfahren oder Syngas aus einem Kohlevergasungsverfahren
ist.
- 30 4) Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest aus
einer Teilmenge des Verbrennungsabgases, welches nicht für die Bildung des
Gasgemisches genutzt wird, CO_2 erzeugt wird.
- 35 5) Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
dass das Gasgemisch erwärmt wird, bevor es dem Brenngas zugeführt wird.

- 6) Vorrichtung zur Durchführung eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 5, mit einem Reduktionsaggregat (1) zur Reduktion von Metalloxiden (3) zu metallisiertem Material,
- 5 einem Reformer (4) zur Durchführung katalytischer Reformierung eines Gemisches von
- einem Gas, das Kohlendioxid (CO_2) und/oder Wasserdampf (H_2O) enthält, mit
 - gasförmigen Kohlenwasserstoffen,
- wobei der Reformer (4) mit einer Gemischzufuhrleitung (6) zur Zufuhr des Gemisches versehen ist, und wobei der Reformer (4) mit Brennern (8a,8b,8c) zur
- 10 Lieferung von Wärme durch Verbrennung von Brenngas versehen ist, einer Reduktionsgaszufuhrleitung (9) für heißes Reduktionsgas aus dem Reformer (4) in das Reduktionsaggregat (1),
- einer Abfuhrleitung (5) zur Abfuhr von Topgas aus dem Reduktionsaggregat (1),
- einer Abzugsleitung (10) zum Abziehen von Verbrennungsabgas aus dem
- 15 Reformer (4), welche zumindest eine Vorrichtung (11) zum Kühlen des Verbrennungsabgases und zur Befreiung des Verbrennungsabgases von Wasser enthält,
- dadurch gekennzeichnet, dass die Brenner (8a,8b,8c) mit einer Vorrichtung zur Zuführung von Brenngas und
- 20 mit einer Vorrichtung zur Zuführung von einem Gasgemisch, hergestellt aus einer Teilmenge des nach Durchlaufen der zumindest einen Vorrichtung zum Kühlen und zur Befreiung von Wasser erhaltenen Verbrennungsabgases und reinem Sauerstoff, versehen sind.
- 25 7) Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorrichtung zur Zuführung des Gasgemisches, enthaltend eine Teilmenge des Verbrennungsgases und reinen Sauerstoff, eine von der Abzugsleitung (10) abzweigende Gasgemischleitung (15) umfasst, in welche eine Sauerstoffzufuhrleitung (16) mündet.
- 30 8) Vorrichtung nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass in der Abzugsleitung (10) eine Vorrichtung zur Erzeugung von CO_2 (18) aus einem Strom von Verbrennungsabgas vorhanden sind.

- 9) Vorrichtung nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorrichtung zur Zuführung von einem Gasgemisch, hergestellt aus einer Teilmenge des Verbrennungsabgases und reinem Sauerstoff, mit einer Vorrichtung zur Erwärmung des Gasgemisches versehen ist.

5

- 10) Vorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Vorrichtung zur Erwärmung des Gasgemischs um Rekuperatoren (22) zur Wärmeübertragung von Verbrennungsabgas auf das Gasgemisch handelt.

10

- 11) Vorrichtung nach einem der Ansprüche 5 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Reduktionsaggregat (1) eine Wirbelschichtkaskade ist.

- 12) Vorrichtung nach einem der Ansprüche 5 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Reduktionsaggregat (1) ein Festbettreduktionsschacht ist.

Fig. 1

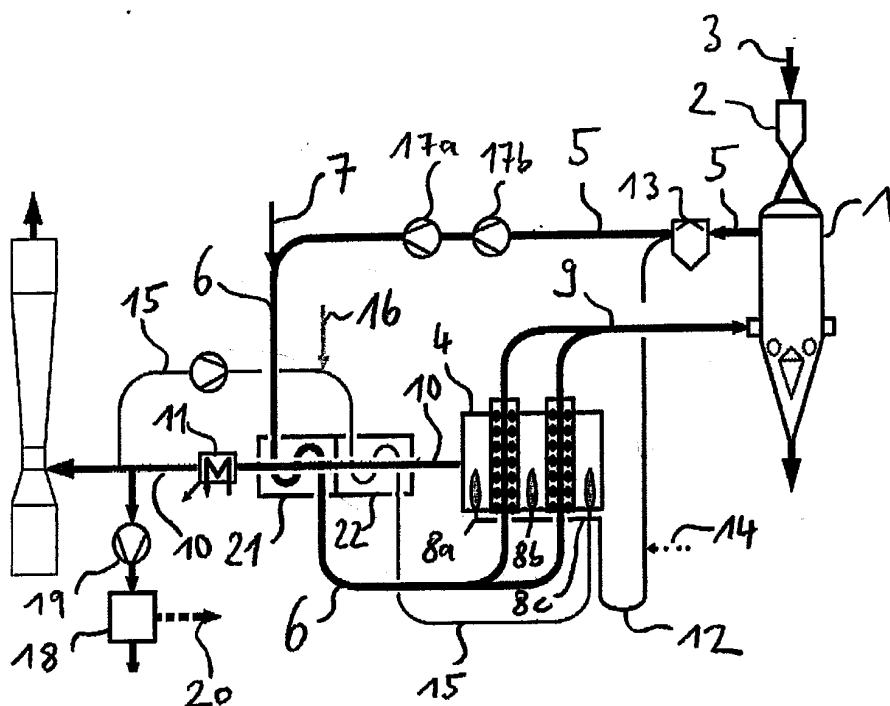
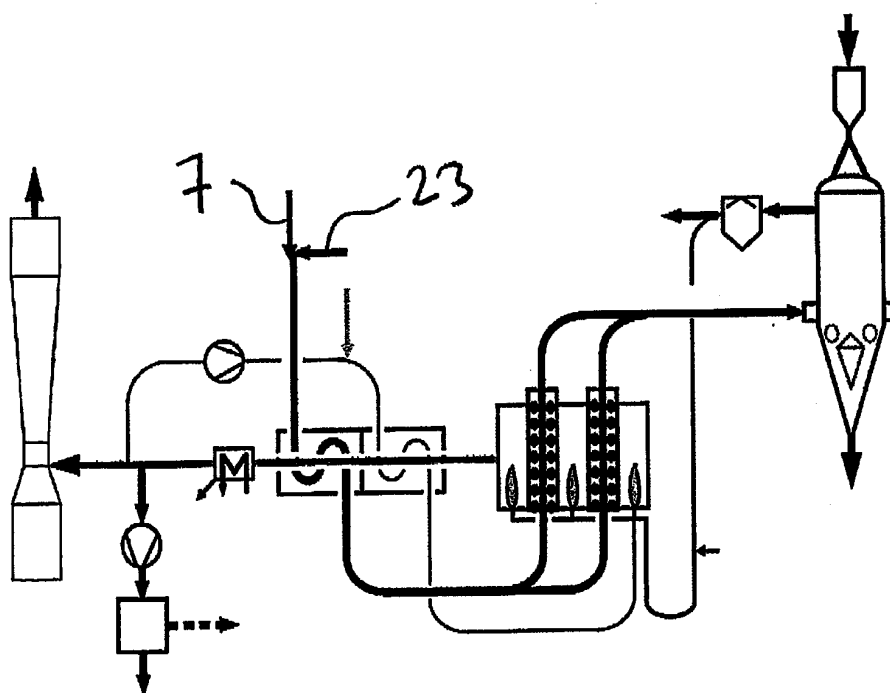


Fig. 2



Patentansprüche:

- 1) Verfahren zur Reduktion von Metalloxiden zu metallisiertem Material durch
5 Kontakt mit heißem Reduktionsgas, wobei das Reduktionsgas zumindest zum Teil
durch katalytische Reformierung eines Gemisches von
- einem Gas, das Kohlendioxid (CO_2) und/oder Wasserdampf (H_2O) enthält, mit
- gasförmigen Kohlenwasserstoffen
hergestellt wird, wobei die Wärme für die bei der Reformierung ablaufenden
10 endothermen Reformierungsprozesse zumindest teilweise durch Verbrennung
eines Brenngases geliefert wird, und das dabei entstehende Verbrennungsabgas
abgezogen wird, wobei es gekühlt und von Wasser befreit wird,
dadurch gekennzeichnet, dass der für die Verbrennung des Brenngases benötigte
Sauerstoff dem Brenngas mit einem Gasgemisch,
15 hergestellt aus einer Teilmenge des gekühlten und von Wasser befreiten
Verbrennungsabgases und reinem Sauerstoff, zugeführt wird.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Gas, das
Kohlendioxid (CO_2) und/oder Wasserdampf (H_2O) enthält, Topgas aus dem
20 Verfahren zur Reduktion von Metalloxiden ist.
- 3) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Gas, das
Kohlendioxid (CO_2) und/oder Wasserdampf (H_2O) enthält, Exportgas aus einem
Schmelzreduktionsverfahren oder Syngas aus einem Kohlevergasungsverfahren
25 ist.
- 4) Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest aus
einer Teilmenge des Verbrennungsabgases, welches nicht für die Bildung des
Gasgemisches genutzt wird, CO_2 erzeugt wird.
30
- 5) Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
dass das Gasgemisch erwärmt wird, bevor es dem Brenngas zugeführt wird.

- 6) Vorrichtung zur Durchführung eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 5, mit einem Reduktionsaggregat (1) zur Reduktion von Metalloxiden (3) zu metallisiertem Material,
- 5 einem Reformer (4) zur Durchführung katalytischer Reformierung eines Gemisches von
- einem Gas, das Kohlendioxid (CO_2) und/oder Wasserdampf (H_2O) enthält, mit
 - gasförmigen Kohlenwasserstoffen,
- wobei der Reformer (4) mit einer Gemischzufuhrleitung (6) zur Zufuhr des Gemisches versehen ist, und wobei der Reformer (4) mit Brennern (8a,8b,8c) zur
- 10 Lieferung von Wärme durch Verbrennung von Brenngas versehen ist, einer Reduktionsgaszufuhrleitung (9) für heißes Reduktionsgas aus dem Reformer (4) in das Reduktionsaggregat (1),
- einer Abfuhrleitung (5) zur Abfuhr von Topgas aus dem Reduktionsaggregat (1),
- 15 einer Abzugsleitung (10) zum Abziehen von Verbrennungsabgas aus dem Reformer (4), welche zumindest eine Vorrichtung (11) zum Kühlen des Verbrennungsabgases und zur Befreiung des Verbrennungsabgases von Wasser enthält,
- dadurch gekennzeichnet, dass die Brenner (8a,8b,8c) mit
- einer Vorrichtung zur Zuführung von Brenngas und
- 20 mit einer Vorrichtung zur Zuführung von einem Gasgemisch, hergestellt aus einer Teilmenge des nach Durchlaufen der zumindest einen Vorrichtung zum Kühlen und zur Befreiung von Wasser erhaltenen Verbrennungsabgases und reinem Sauerstoff, versehen sind.
- 25 7) Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorrichtung zur Zuführung des Gasgemisches, enthaltend eine Teilmenge des Verbrennungsgases und reinen Sauerstoff, eine von der Abzugsleitung (10) abzweigende Gasgemischleitung (15) umfasst, in welche eine Sauerstoffzufuhrleitung (16) mündet.
- 30 8) Vorrichtung nach einem der Ansprüche 6 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass in der Abzugsleitung (10) eine Vorrichtung zur Erzeugung von CO_2 (18) aus einem Strom von Verbrennungsabgas vorhanden sind.

9) Vorrichtung nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorrichtung zur Zuführung von einem Gasgemisch, hergestellt aus einer Teilmenge des Verbrennungsabgases und reinem Sauerstoff, mit einer Vorrichtung zur Erwärmung des Gasgemisches versehen ist.

5

10) Vorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Vorrichtung zur Erwärmung des Gasgemischs um Rekuperatoren (22) zur Wärmeübertragung von Verbrennungsabgas auf das Gasgemisch handelt.

10

11) Vorrichtung nach einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Reduktionsaggregat (1) eine Wirbelschichtkaskade ist.

12) Vorrichtung nach einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Reduktionsaggregat (1) ein Festbettreduktionsschacht ist.

NACHGEREICHT

Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß IPC⁸:
C21B 11/00 (2006.01); **C21B 13/00** (2006.01); **C22B 5/00** (2006.01); **C10J 3/00** (2006.01);
C10K 1/00 (2006.01); **C10K 3/00** (2006.01)

Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß ECLA:
C21B 11/00, C21B 13/00K, C22B 5/00, C10J 3/00, C10K 1/00, C10K 3/00

Recherchierter Prüfstoff (Klassifikation):
C21B, C22B, C10J, C10K

Konsultierte Online-Datenbank:
EPODOC, WPI, X-FULL, IPDL

Dieser Recherchenbericht wurde zu den am 31. Juli 2009 eingereichten Ansprüchen 1 - 12 erstellt.

Kategorie ¹⁾	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
A	US 3764123 A1 (Beggs et al.) 9. Oktober 1973 (09.10.1973) <i>Zusammenfassung; Beschreibung, Sp. 2, Z. 65 - 68, Sp. 3, Z. 1 - 21, 32 - 68, Sp. 4, Z. 1 - 52; Fig. 1; Anspruch 2</i> --	1 - 12
A	US 4880459 A1 (Coyne, Jr.) 14. November 1989 (14.11.1989) <i>Zusammenfassung; Beschreibung, Sp. 5, Z. 21 - 68, Sp. 6, Z. 1 - 48; Fig. 1; Ansprüche 1 - 4</i> --	1 - 12
A	GB 1055819 A (Esso Research and Engineering Company) 18. Jänner 1967 (18.01.1967) <i>Beschreibung, S. 1; Z. 72 - 84, S. 2, Z. 1 - 91; Fig. 1; Claims</i> --	1 - 12
A	US 5858057 A1 (Celada-Gonzalez et al.) 12. Jänner 1999 (12.01.1999) <i>Zusammenfassung, Sp. 5, Z. 7 - 67, Sp. 6, Z. 1 - 30; Fig. 1; Ansprüche 1, 3, 10, 11</i> --	1 - 12
A	US 5387274 A1 (Dam G. et al.) 7. Februar 1995 (07.02.1995) <i>Zusammenfassung; Beschreibung, Sp. 2, Z. 36 - 68, Sp. 3, Z. 1 - 43; Fig. 1, 2; Ansprüche 1, 5, 8</i> --	1 - 12

Datum der Beendigung der Recherche: 14. Jänner 2010	☒ Fortsetzung siehe Folgeblatt	Prüfer(in): Dr. AIGNER
--	--	---------------------------

¹⁾ Kategorien der angeführten Dokumente:

- X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: der Anmeldungsgegenstand kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden.
- Y Veröffentlichung von Bedeutung: der Anmeldungsgegenstand kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist.

- A Veröffentlichung, die den **allgemeinen Stand der Technik** definiert.
- P Dokument, das **von Bedeutung** ist (Kategorien X oder Y), jedoch nach dem **Prioritätstag** der Anmeldung veröffentlicht wurde.
- E Dokument, das **von besonderer Bedeutung** ist (Kategorie X), aus dem ein **älteres Recht** hervorgehen könnte (früheres Anmeldedatum, jedoch nachveröffentlicht, Schutz ist in Österreich möglich, würde Neuheit in Frage stellen).
- & Veröffentlichung, die Mitglied der selben **Patentfamilie** ist.

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
A	US 5542963 A1 (Sherwood) 6. August 1996 (06.08.1996) <i>Zusammenfassung; Beschreibung, Sp. 3, Z. 66 - 67, Sp. 4, Z. 1 - 10, 33 - 67; Sp. 5, Z. 1 - 30; Fig. 1; Ansprüche 1 - 8</i> -----	1 - 12