



(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 2340/85

(51) Int.Cl.⁵ : **C21B 13/02**
C22B 5/12

(22) Anmeldetag: 9. 8.1985

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 8.1989

(45) Ausgabetag: 12. 3.1990

(30) Priorität:

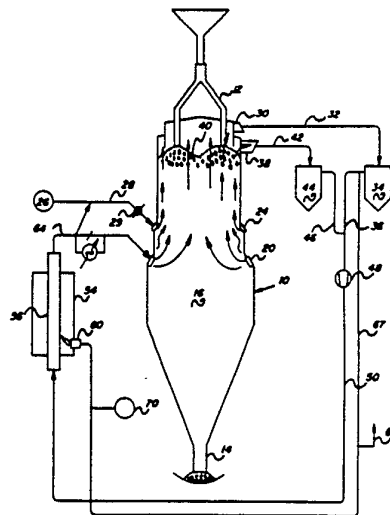
10. 9.1984 US 648564 beansprucht.

(73) Patentinhaber:

MIDREX INTERNATIONAL B.V. ROTTERDAM, ZÜRICH BRANCH
CH-8032 ZÜRICH (CH).

(54) VERFAHREN ZUM REDUZIEREN VON METALLOXID ZU METALLISIERTEM MATERIAL UNTER VERWENDUNG VON PENTAN UND HÖHEREN KOHLENWASSERSTOFFEN

(57) Ein Verfahren zur Verwendung von Pentan und höheren Kohlenwasserstoffen in einem Schachtofendirektreduktionsverfahren ohne jede spezielle Behandlung und ohne irgendeinen speziellen Reformierungskatalysator, insbesondere ein Verfahren zum Reformieren derartiger höherer Kohlenwasserstoffe in Verbindung mit der Direktreduktion von Metalloxiden durch Cracken und partielles Reformieren derartiger Gase im Schachtofen vor der stöchiometrischen Reformierung der Gase. Es werden zwei Alternativen beschrieben: eine für Entladung eines heißen Produktes (Fig.1), die andere für Entladung eines kalten Produktes (Fig.2).



Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf das Reformieren von Pentan und höheren Kohlenwasserstoffen zu den Reduktionsmitteln Kohlenmonoxid und Wasserstoff zur Verwendung als reduzierendes Gas. Derartige Gase werden im allgemeinen für die Direktreduktion von Metalloxiden in die metallisierte Form durch Verwendung von reduzierenden Gasen eingesetzt. Die vorliegende Erfindung eignet sich besonders gut für das direkte Reduzieren von Eisen aus teilchenförmigen Eisenoxiden. Derzeit werden bei Verfahren, wie bei der Direktreduktion von Eisen, Gase, wie Erdgas, das hauptsächlich aus Methan (CH_4) mit etwas Äthan (C_2H_6), Propan (C_3H_8) und Butan (C_4H_{10}) besteht, verwendet. Erdgas enthält auch einige höhere Kohlenwasserstoffe, Pentan (C_5H_{12}), Hexan (C_6H_{14}), Heptan (C_7H_{16}) usw.

Derzeit in vielen Gebieten der Welt verfügbare Erdgase zeigen zunehmende Konzentrationen dieser höheren Kohlenwasserstoffe (hier in der Bedeutung C_5 und höher). Derartige höhere Kohlenwasserstoffe tendieren dazu, stöchiometrisch schwer reformierbar zu sein. Sogar niedrige Konzentrationen derartiger höherer Kohlenwasserstoffe sind schwierig stöchiometrisch zu reformieren, ohne Kohlenstoff am Reformierungskatalysator abzuscheiden.

Die Forschung zur Entwicklung von geeigneten Katalysatoren wird fortgesetzt und kommerzielle Einrichtungen zum Extrahieren von höheren Kohlenwasserstoffen aus gasförmigen Brennstoffen stehen zur Verfügung. Es ist aber erwünscht, Erdgase, die höhere Kohlenwasserstoffe enthalten, verwenden zu können, ohne daß die Notwendigkeit einer speziellen Behandlung oder der Verwendung von speziellen Katalysatoren für eine derartige Behandlung besteht.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich somit auf ein Verfahren zum direkten Reduzieren von Metalloxiden in einem Direktreduktionsverfahren in einem Schachtofen unter Verwendung von Gasen, die höhere Kohlenwasserstoffe enthalten.

Hauptziel der Erfindung ist das Vorsehen eines Verfahrens zur Verwendung von Pentan und höheren Kohlenwasserstoffen in einem Direktreduktionsverfahren ohne jedwede spezielle Behandlung und ohne irgendeinen speziellen Reformierungskatalysator.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird höhere Kohlenwasserstoffe enthaltendes Erdgas durch einen Teil der heißen Beschickung in einem Direktreduktionsschachtofen geleitet, worauf das Gas entfernt und reformiert wird. Die höheren Kohlenwasserstoffe werden im Ofen zufolge der großen Oberfläche der Beschickung, die als Katalysator wirkt, gecrackt und partiell reformiert. Das Cracken der höheren Kohlenwasserstoffe bewirkt deren partielle Reformierung zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff sowie die Abscheidung von Kohlenstoff am Material in der Beschickung. Dies ist insofern vorteilhaft, als zusätzlicher Kohlenstoff oft im Endprodukt erwünscht ist. Jedoch besteht der Hauptvorteil darin, jegliche Kohlenstoffabscheidung innerhalb des Reduktionsofens und nicht im Reformator zu bewirken.

Die Erfindung wird im nachstehenden an Hand der Zeichnung näher erläutert. In der Zeichnung zeigt Fig. 1 eine schematische Darstellung eines Schachtofendirektreduktionsverfahrens unter Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens, das zu einer heißen Produktentladung führt, und Fig. 2 eine ähnliche Darstellung einer alternativen Ausführungsform unter Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens, das zu einer kalten Produktentladung führt.

In Fig. 1 ist der Schachtofen (10) mit Zufuhreinrichtungen, die am Oberteil desselben als Zufuhrrohre (12) gezeigt sind, und mit einem Produktentfernungs- oder -entladungsrohr (14) am Unterteil desselben versehen. Teilchenförmige Oxide, wie Eisenoxid in Form von Klumpen oder Pellets, werden den Rohren (12) zugeführt, wobei innerhalb des Schachtofens eine verdichtete Bettbeschickung (16) gebildet wird. Die Geschwindigkeit des Absinkens der Beschickung wird durch die Entfernung von behandeltem Beschickungsmaterial vom Boden des Ofens reguliert.

Zwischen den Enden des Ofens ist ein Einlaß (20) für heißes Betriebsgas angeordnet, der heißes reduzierendes Gas in den Ofen durch eine Vielzahl von in der Ofenwand angeordnete Gaseinlaßöffnungen einführt. Oberhalb des Einlasses für das heiße reduzierende Gas befindet sich ein zweiter Gaseinlaß (24), der mit einer Quelle (26) von Verfahrensgas und/oder höhere Kohlenwasserstoffe enthaltendem Erdgas über das Rohr (28) mit einem darin befindlichen Kontrollventil (29) in Verbindung steht. Vorzugsweise werden vier solche Rohre (28) verwendet, wobei eines je einen Quadranten der Gaszuführung speist. Über den ganzen Umfang der Ofenwand sind Gaseinlaßöffnungen (24) derart angeordnet, daß jedes Rohr mit einem 90° -Sektor von Gaseinlaßöffnungen verbunden ist. Die Ventile (29) werden zum Einführen von Gas in einen oder mehrere der 90° -Sektoren von Gaseinlaßöffnungen (24) auf aufeinanderfolgende Weise betrieben. Ein Heißgasablaß (30) befindet sich am Oberteil des Schachtofens. Ein Gasrohr (32) verbindet den Ablaß (30) und den Kühler-Wäscher (34), der mit einem Gasentfernungsrohr (36) versehen ist. Ein zweiter unterer Gasablaß (38) zwischen der Beschickungsanhäufungslinie (40) und dem Punkt des oberen Ablasses (30) ist mit dem Rohr (42) verbunden, das wiederum mit dem Wäscher (44) verbunden ist. Gas vom Wäscher (44) strömt durch das Rohr (46), den Kompressor (48) und das Rohr (50) und wird dann in den Reformator (54) eingebracht, der eine Vielzahl von Reformierrohren (56) aus hitzebeständiger Legierung enthält, von denen lediglich eines gezeigt ist. Jedes Rohr (56) ist mit keramischem Reformierungskatalysator, wie Tonerde, gefüllt, wobei zumindest ein Teil desselben im allgemeinen mit Nickel imprägniert ist. Die Rohre sind vom feuerfest ausgekleideten Reformierofen (54) umgeben, der Heizbrenner (60) aufweist, wovon nur einer gezeigt ist, welche die Rohre und den

Reformierkatalysator darin erhitzen.

Ein Rohr (64) für reformiertes Gas verbindet den Abfluß des Reformators (54) für reformiertes Gas mit dem Betriebsgaseinlaß (20), wodurch der Gaskreislauf geschlossen wird. Gichtgasbrennstoff kann aus dem System durch die Leitung (67) entfernt werden. Dieser wird vorzugsweise als der primäre Brennstoff zum Erhitzen des Reformators verwendet.

Da der Schachtofen (10) keine Einrichtungen zum Kühlen der Beschickung vor der Entladung aufweist, führt die Ausführungsform der Fig. 1 zu der heißen Entladung von teilchenförmigen metallisierten Teilchen durch das Entladerohr (14).

Beim Betrieb werden Verfahrensgas und/oder Erdgas, das höhere Kohlenwasserstoffe enthält, von der Quelle (26) durch die Leitung (28) zum Gasseinlaß (24) geführt. Die Gasmischung, die höhere Kohlenwasserstoffe enthält, neigt dazu, längs der Ofenwand zu strömen, da sich die durch die unteren Einlässe (20) eingeführten reformierten Gase mehr durch das Zentrum der Beschickung bewegen, wenn sie im Gegenstrom zu der nach unten sinkenden Beschickung nach oben strömen. Die Ventile (29) werden der Reihe nach betrieben. Wenn ein Ventil (29) geschlossen wird, wird der obere Teil der Beschickung durch das aufsteigende heiße reduzierende Gas in diesem 90°-Sektor des Ofens vorerhitzt. Wenn dieses Ventil (29) wieder geöffnet wird, strömt die Gasmischung, die die höheren Kohlenwasserstoffe enthält, durch die vorher vorerhitzte Beschickung und die höheren Kohlenwasserstoffe werden gecrackt, wobei sie sich thermisch in Wasserstoff und Kohlenmonoxid zu reformieren beginnen, wobei etwas H₂O, Kohlendioxid und freier Kohlenstoff gebildet werden, welche letzterer an den Teilchen in der Beschickung abgeschieden wird. Die partiell reformierten Gase werden durch den unteren Gichtgasabfluß (38) und das Rohr (42) entfernt, dann im Wäscher (44) gekühlt und gereinigt und durch das Rohr (50) dem Reformator (54) zugeführt. Das heiße verbrauchte höhere Kohlenwasserstoff-Schwachgichtgas wird durch den Abfluß (30) entfernt und strömt durch das Rohr (32) in den Kühler-Wäscher (34), wonach es durch die Leitung (36) entfernt und mit dem gekühlten, gereinigten, partiell reformierten Verfahrensgas von der Leitung (46) gemischt wird. Zuzugabe der Expansion im System wird ein gewisser Anteil an Gichtgasbrennstoff gebildet, der durch die Leitung (67) entfernt und den Reformatorbrennern (60) und/oder durch die Leitung (68) anderen Zwecken zugeführt wird. Zusätzliches Erdgas kann der Leitung bei Bedarf von einer Erdgasquelle (70) zugeführt werden.

Bei der in Fig. 2 gezeigten alternativen Ausführungsform wird ein Kühlgassystem zum Kühlen des metallisierten Produktes innerhalb des Schachtofens (110) vor der Entladung durch das Rohr (114) verwendet. In diesem Fall werden das Verfahrensgas und/oder Erdgas von der Quelle (126) in den Schachtofen an einem Punkt unterhalb des Betriebsgaseinlasses (120) eingebracht. Die heiße Beschickung wirkt partiell reformierend und crackt die höheren Kohlenwasserstoffe, worauf diese Gase vom Ofen zusammen mit dem verbrauchten Kühlgas entfernt werden.

Gemäß Fig. 2 weist der Schachtofen (110) einen Betriebsgaseinlaß (120) zum Einführen von heißem reduzierendem Gas auf. Heißes verbrauchtes Gichtgas wird vom Oberteil des Ofens durch den Abfluß (130), der zwischen der Beschickungsanhäufungslinie (140) und dem Oberteil des Ofens angeordnet ist, entfernt. Ein Rohr (132) steht mit einem Kühler-Wäscher (134) in Verbindung. Gereinigtes gekühltes Gas vom Wäscher strömt durch den Kompressor (148) und das Rohr (150) und wird dann in die Kühlzone des Schachtofens über einen Kühlgasverteiler (152) eingeleitet. Gaskollektoren (154) oberhalb des Kühlgasverteilers entfernen die partiell reformierten Gase und die verbrauchten Kühlgase vom Ofen. Diese Gasmischung wird durch den Kühlgasabfluß (158), den Kühler (160) und den Kompressor (161) und schließlich in den stöchiometrischen Reformator (162) geleitet.

Verfahrensgas oder Erdgas wird dem Ofen (110) durch Betriebsgaseinlässe (170) zugeführt.

Beim Betrieb wird Verfahrensgas durch die heiße sinkende Beschickung erhitzt und durch die Kühlgaskollektoren (154) nach unten gezogen, wo es sich mit dem heißen Kühlgas vermischt, worauf die Mischung vom System durch den Abfluß (158) entfernt, im Wäscher-Kühler (160) gereinigt und gekühlt und dem Reformator (162) zugeführt wird.

Es ist somit ersichtlich, daß bei der Ausführungsform von Fig. 2 das höhere Kohlenwasserstoffe enthaltende Verfahrensgas zusammen mit verbrauchtem Kühlgas reformiert wird.

Bei beiden Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung wird das Verfahrensgas partiell reformiert und durch das heiße Beschickungsmaterial im Schachtofen gecrackt, bevor das die höheren Kohlenwasserstoffe enthaltende Verfahrensgas dem stöchiometrischen Reformator zugeführt wird.

Selbstverständlich sind Modifikationen der obigen beiden alternativen Ausführungsformen möglich, ohne vom durch die Patentansprüche gegebenen Rahmen der Erfindung abzuweichen.

5

PATENTANSPRÜCHE

10

1. Verfahren zum Reduzieren von Metalloxid zu metallisiertem Material unter Verwendung eines Verfahrensbrennstoffgases, das Pentan und höhere Kohlenwasserstoffe enthält, **dadurch gekennzeichnet**, daß man

15

a) einen Gravitationsfluß von teilchenförmigem Metalloxidmaterial durch einen im allgemeinen vertikalen Schachtofen bildet, indem derartige Materialien dem oberen Teil dieses Schachtofens zugeführt werden, wobei darin eine teilchenförmige Beschickung mit einer oberen Anhäufungslinie gebildet wird, und metallisiertes Produkt vom Boden dieses Ofens entfernt wird;

20

b) eine reduzierende Gasmischung in den Gravitationsfluß des Materials im Schachtofen zwischen den Enden dieses Ofens einführt;

c) die reduzierende Gasmischung im Gegenstrom durch den Gravitationsfluß des Materials strömen läßt, wobei das Oxidmaterial zu metallisiertem Produkt reduziert und ein umgesetztes Gichtgas gebildet wird;

d) das umgesetzte Gichtgas vom Oberteil des Ofens entfernt;

e) Verfahrensbrennstoffgas, das höhere Kohlenwasserstoffe enthält, in den Ofen an einem Punkt oberhalb jenem, wo das reduzierende Gas eingeführt wird, einführt;

25

f) das die höheren Kohlenwasserstoffe enthaltende Verfahrensbrennstoffgas durch die Beschickung nach oben strömen läßt;

g) einen wesentlichen Teil dieses Verfahrensgases mit den genannten höheren Kohlenwasserstoffen an einem Punkt oberhalb der Anhäufungslinie, aber unter dem Punkt, bei welchem umgesetztes Gichtgas entfernt wird, entfernt;

30

h) das Gichtgas und das Verfahrensgas reinigt und wäscht;

i) das gereinigte und gewaschene Gichtgas und Verfahrensgas vereinigt und die Mischung durch einen stöchiometrischen Reformator unter Bildung eines reformierten Gases leitet; und

j) das reformierte Gas in den Schachtofen durch den Betriebsgaseinlaß einbringt. (Fig. 1)

35

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man einen Teil des gereinigten, gekühlten, verbrauchten höheren Kohlenwasserstoff-Schwachgichtgases als Brennstoff zum Erhitzen des stöchiometrischen Reformators verwendet.

40

3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man das höhere Kohlenwasserstoffe enthaltende Verfahrensbrennstoffgas aufeinanderfolgend um die Peripherie des Ofens einführt.

45

4. Verfahren zum Reduzieren von Metalloxid zu gekühltem metallisiertem Material unter Verwendung eines Verfahrensbrennstoffgases, das Pentan oder höhere Kohlenwasserstoffe enthält, **dadurch gekennzeichnet**, daß man

a) einen Gravitationsfluß von teilchenförmigem Metalloxidmaterial durch einen im allgemeinen vertikalen Schachtofen bildet, indem derartige Materialien dem oberen Teil dieses Schachtofens zugeführt werden und metallisiertes Produkt vom Boden des Ofens entfernt wird;

b) ein heißes reduzierendes Gas in den Gravitationsfluß des Materials im Schachtofen zwischen den Enden dieses Ofens einführt;

50

c) die reduzierende Gasmischung im Gegenstrom durch den Gravitationsfluß des Materials strömen läßt, wobei das Oxidmaterial zu metallisiertem Produkt reduziert und ein Gichtgas gebildet wird;

d) das entfernte Gichtgas reinigt und kühlt;

55

e) das gereinigte und gekühlte Gichtgas in den Ofen an einem Punkt unterhalb jenes, wo reduzierendes Gas eingeführt wird, als Kühlgas einführt und das Kühlgas durch einen Teil des Ofens, der als Kühlzone bestimmt ist, leitet;

f) Erdgas, das höhere Kohlenwasserstoffe enthält, an einem Punkt unterhalb jenes, wo das reduzierende Gas eingeführt wird, aber oberhalb der Kühlzone einführt;

60

g) das die höheren Kohlenwasserstoffe enthaltende Erdgas durch die Beschickung nach unten strömen läßt, wobei es erhitzt und partiell reformiert und gecrackt wird, und das Verfahrensgas mit den höheren Kohlenwasserstoffen zusammen mit dem Kühlgas entfernt und eine Gasmischung bildet;

- h) diese Mischung durch einen stöchiometrischen Reformator unter Bildung einer heißen reduzierenden Gasmischung leitet; und
- i) die heiße reformierte reduzierende Gasmischung in den Schachtofen durch den Betriebsgaseinlaß einführt. (Fig. 2)

5

5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß man einen Teil des gereinigten gekühlten verbrauchten Gichtgases als Brennstoff zum Erhitzen des stöchiometrischen Reformators verwendet.

10

6. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß man das höhere Kohlenwasserstoffe enthaltende Verfahrensbrennstoffgas aufeinanderfolgend um die Peripherie des Ofens einführt.

15

Hiezu 2 Blatt Zeichnungen

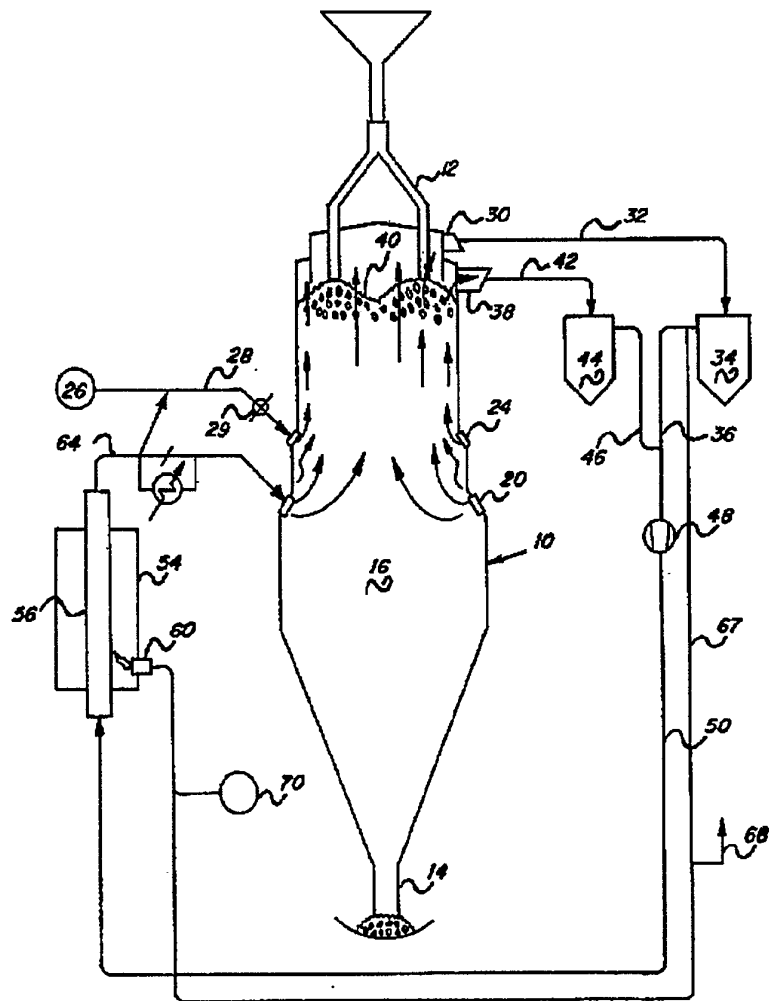


Fig. 1

