



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETÀ INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	101994900392762
Data Deposito	28/09/1994
Data Pubblicazione	28/03/1996

Priorità	08/152,295
Nazione Priorità	US
Data Deposito Priorità	

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	21	B		

Titolo

PROCEDIMENTO PER LA PRODUZIONE DI CARBURO DI FERRO.

Descrizione a corredo di una domanda di brevetto per
Invenzione Industriale dal titolo: Procedimento per
la produzione di carburo di ferro.

A nome C.V.G. Siderurgica Del Orinoco, C.A.

di nazionalità venezuelana

con sede in Matanzas-Edo, Bolivar, Venezuela.

Inventori designati: - DAM G. Oscar G.

- BUENO C. Henry R.

Depositata il 28 Settembre 1994. n. TO 94A000751

Descrizione

La presente invenzione si riferisce alla
lavorazione di ossidi metallici contenenti ferro per
ottenere composti contenenti ferro non-ossido, e,
più in particolare, ad un procedimento per
convertire ossido di ferro in carburo di ferro.

Il carburo di ferro si è rivelato utile come
materiale di partenza per la produzione
dell'acciaio. I brevetti statunitensi n. RE 32,247 a
nome Stephens, Jr. e n. 5,137,566 a nome Stephens et
al. si riferiscono a procedimenti per convertire il
materiale immesso in un reattore in carburo di ferro
e quindi in acciaio. Questi procedimenti vengono
considerati come dei perfezionamenti rispetto al
procedimento descritto nel brevetto statunitense n.
2,780,537 a nome Stelling et al.

Nonostante il fatto che i procedimenti dei brevetti sopra citati costituiscono dei progressi per l'industria, vi è ancora necessità di ulteriori miglioramenti e riduzioni nel quantitativo di attrezzature richieste.

E' perciò scopo principale della presente invenzione di proporre un procedimento perfezionato per la conversione degli ossidi di ferro in carburi.

E' altro scopo della presente invenzione realizzare un tale procedimento in cui la conversione sia attuata in un singolo reattore a zone multiple.

E' altro scopo ancora della presente invenzione di realizzare un procedimento in cui le reazioni di carburazione, riduzione e reforming siano compiute nel reattore in maniera efficiente.

E' altro scopo della presente invenzione di realizzare un procedimento in cui il metano in eccesso dalla zona di carburazione sia aggiunto al gas della parte alta riciclato e sia riformato nel reattore per costituire un gas riducente per il materiale di ossido di ferro in entrata.

E' altro scopo ancora della presente invenzione di realizzare un procedimento in cui il reattore funzioni ad una pressione relativamente bassa.

Altri scopi e vantaggi saranno chiariti meglio qui di seguito.

I suddetti scopi e vantaggi sono raggiunti dall'invenzione qui descritta.

La presente invenzione è diretta ad un procedimento per la conversione e la riduzione dirette degli ossidi metallici contenenti ferro in prodotti di carburo di ferro.

Il procedimento per convertire ossidi metallici in carburo di ferro secondo la presente invenzione, comprendente la predisposizione di un reattore di carburazione-riduzione-reforming funzionante ad una pressione compresa tra circa 1,15 e circa 1,45 bar ed avente un letto di materiale ossido metallico parzialmente metallizzato, un letto di ferro di riduzione diretta ed un letto di carburo di ferro all'interno di detto reattore, l'alimentazione nel reattore di un materiale di ossido metallico contenente ferro, il riciclo del gas della parte alta da detto reattore così da ottenere un gas di alimentazione avente contenuto di metano di almeno l'8,5% in volume, il riscaldamento di detto gas di alimentazione ad una temperatura compresa tra circa 650°C e circa 850°C, la miscelazione di aria ad una temperatura compresa tra circa 650°C e circa 850°C

con detto gas di alimentazione riscaldato in una camera di miscelazione, la produzione di una combustione parziale di detta miscela di aria e di gas di alimentazione ad una temperatura superiore a 850°C , dove detta miscela di gas parzialmente combusta ha grado di ossidazione compreso tra circa 0,27 e circa 0,32, e potere riducente compreso tra circa 2 e circa 3, l'invio di detta miscela di gas parzialmente combusta su detto ferro di riduzione diretta in detto reattore in modo da formare un gas riformato riducente avente grado di ossidazione compreso tra circa 0,05 e circa 0,09, il portare a contatto detto materiale di ossido di ferro con detto gas riformato riducente in modo da formare ferro di riduzione diretta ed il portare a contatto detto ferro di riduzione diretta con un agente di carburazione in detto reattore ad una temperatura compresa tra circa 550°C e circa 750°C in modo da formare carburo di ferro avente percentuale in peso di carbonio compresa tra circa 4,0% e circa 5,5% ed almeno l'80% in peso di ferro.

Il procedimento secondo la presente invenzione permette la conversione di ossidi di ferro in carburo di ferro usando un singolo reattore con diverse zone di reazione adiacenti, per cui il gas

di carburazione in eccesso viene miscelato con il gas della parte alta riciclato in presenza del ferro caldo di riduzione diretta (DRI), il quale catalizza la reazione di reformation della miscela di gas ad un gas riducente che poi contatta l'ossido di ferro e lo riduce direttamente. La reazione endotermica di reforming serve a ridurre la temperatura del DRI caldo fino alla temperatura appropriata per la carburazione nella zona di carburazione del reattore. Questa configurazione migliora di molto il rendimento complessivo del procedimento di conversione, e permette anche che il procedimento venga eseguito con bassi livelli di consumo di energia.

Verrà ora fatta una descrizione dettagliata delle forme di realizzazione preferite dell'invenzione, facendo riferimento ai disegni allegati, in cui:

la figura 1 illustra schematicamente il procedimento ed una apparecchiatura per l'attuazione del procedimento secondo l'invenzione; e
la figura 2 illustra schematicamente una forma di realizzazione alternativa dell'invenzione.

L'invenzione si riferisce ad un procedimento per la conversione di ossidi metallici contenenti

ferro in carburo di ferro in un reattore di carburazione di reforming di riduzione. La figura 1 illustra schematicamente un reattore 10 per l'attuazione del procedimento secondo l'invenzione.

Secondo l'invenzione, degli ossidi metallici contenenti ferro vengono inseriti nel reattore 10 attraverso un ingresso 16; il reattore 10 contiene letti di materiale di ossido di ferro, ferro di riduzione diretta (DRI), e carburo di ferro, che preferibilmente fluiscono in maniera discendente dall'ingresso 16 per alimentare il materiale in direzione dell'uscita 18 da cui viene scaricato il carburo di ferro prodotto secondo l'invenzione.

Secondo l'invenzione, l'ossido di ferro viene direttamente ridotto a ferro metallizzato (DRI) da un gas alimentato nel reattore 10 attraverso un condotto 28; il gas alimentato in questo modo è un gas della parte alta riciclato dall'uscita 20 che viene riformato in gas riducente nel reattore 10 prima della fase di formatura DRI. Il DRI così ottenuto viene carburato per mezzo di un gas di carburazione introdotto nel reattore 10 attraverso l'entrata 17. A questo proposito, il reattore 10 ha preferibilmente una zona 14 di preriscaldamento e preriduzione dell'ossido di ferro, una zona 11 di

riduzione dell'ossido di ferro, una zona 12 di reazione combinata di reforming e riduzione, ed una zona di carburazione 13, attraverso cui passa o scorre il materiale di ossido di ferro che viene alimentato, preferibilmente in maniera discendente, mentre viene convertito in carburo di ferro.

L'ossido di metallo in avanzamento contiene preferibilmente del ferro in quantitativo compreso tra circa 63% e circa 70% in peso; il materiale potrà essere fornito sotto forma di grumi o palline o in qualsiasi altra forma desiderata per l'approvvigionamento al reattore 10.

Il gas della parte alta fuoriesce dal reattore dall'uscita 20; tale gas avrà composizione tipica in volume di circa da 8,5% a 19,7% in metano, di circa da 11,3% a 14,9% di biossido di carbonio, di circa da 9% a 17,8% di azoto, di circa da 19% a 24,7% di monossido di carbonio, e di circa da 33,2% a 48,5% di idrogeno. Il gas della parte alta avrà tipicamente un rapporto in volume di CH_4/CO_2 compreso tra circa 0,58 e 1,0, un rapporto in volume di CO/CO_2 compreso tra circa 1,4 e 1,83, ed un rapporto in volume di $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ compreso tra circa 1,38 e 2,0. Il gas della parte alta viene solitamente estratto ad una temperatura compresa tra circa 350°C

e circa 450°C.

Il gas della parte alta viene riciclato per costituire un gas di alimentazione per il reattore 10 che abbia almeno il 8,5% in volume di CH_4 . Il gas della parte alta potrà venire riciclato convenientemente nella maniera seguente: il gas della parte alta viene portato attraverso il condotto 23 ad un gruppo 22 separatore dell'acqua. Il gruppo 22 preferibilmente raffredda il gas della parte alta ad una temperatura compresa tra circa 40°C e 60°C e riduce il tenore d'acqua del gas della parte alta ad una percentuale in volume compresa tra circa 1% e circa 3%; il gruppo 22 potrà essere qualsiasi separatore ad acqua di tipo adatto allo scopo e noto allo stato dell'arte.

Dopo la disidratazione, il gas della parte alta viene diviso in due porzioni. Una prima porzione viene usata come combustibile per i riscaldatori 24, 26, la cui funzione verrà descritta meglio in seguito; il gas della parte alta restante viene poi preferibilmente fatto passare in un preriscaldatore 25 e riscaldato ad una temperatura compresa tra circa 200°C e circa 300°C, e viene miscelato con gas naturale come gas di reintegro a seconda delle esigenze, preferibilmente in modo tale da garantire

un volume di CH_4 nel gas della parte alta riciclato o gas di alimentazione di circa ed almeno 8,5% in volume. La miscela di gas della parte alta e gas naturale passa quindi nel riscaldatore 24 (che sfrutta come combustibile la prima frazione del gas della parte alta) e viene riscaldato ad una temperatura compresa tra circa 650°C e circa 850°C , preferibilmente tra circa 680°C e circa 720°C . La miscela di gas riscaldato (gas di alimentazione) viene poi mandata attraverso un condotto 28 ad un miscelatore 30 del reattore 10. Il gas riscaldato viene fatto passare al miscelatore 30 preferibilmente in quantità di circa 1000-1100 Nm^3 per ogni ton di DRI.

Al miscelatore 30 viene anche fornita dell'aria, preferibilmente attraverso il riscaldatore 26 che riscalda l'aria ad una temperatura compresa tra circa 650°C e circa 850°C , preferibilmente tra circa 680°C e circa 720°C . L'aria potrà essere arricchita con ossigeno, preferibilmente secondo un rapporto in volume di aria su ossigeno compreso tra circa 7:1 e circa 1:7. L'aria o aria/ossigeno passa al miscelatore 30 in quantitativi di circa 70 Nm^3 per ogni ton di DRI.

La miscela di aria, gas superiore e gas

naturale viene poi parzialmente combusta in modo da raggiungere una temperatura superiore a circa 850°C, preferibilmente tra circa 1000°C e circa 1100°C. L'alimentazione di gas della parte alta, gas naturale ed aria viene preferibilmente manipolata o bilanciata in modo stechiometrico in modo tale che il gas parzialmente combusto od ossidato abbia rapporto in volume di $\text{CH}_4/(\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O})$ compreso tra circa 0,60:1 e circa 0,63:1 e grado di ossidazione compreso tra circa 0,30 e circa 0,35, dove il grado di ossidazione (N_o) è definito in termini di volume nel modo seguente:

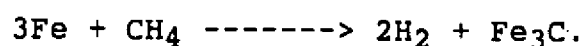
$$N_o = \frac{\% \text{CO}_2 + \% \text{H}_2\text{O}}{\% \text{CO} + \% \text{CO}_2 + \% \text{H}_2 + \% \text{H}_2\text{O}}.$$

Nella camera di miscelazione 30, il gas avrà preferibilmente una composizione percentuale in volume di circa da 30 a 35% di H_2 , da circa 15% a 17% di CO, di circa 18% a 20% di CO_2 , di circa da 9% a 12% di CH_4 e di circa da 4% a 7% di vapore acqueo. Questo gas viene poi fatto passare nel reattore 10, preferibilmente nella zona 12, avente grado di ossidazione compreso tra circa 0,27 e circa 0,32 e potere riducente (NR) compreso tra circa 2,0 e 3,0, dove il potere riducente è definito in termini di

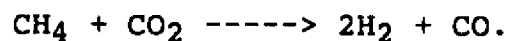
volume nel modo che segue:

$$N_R = \frac{\%CO + \%H_2}{\%CO_2 + \%H_2O}.$$

Allo stesso tempo, un agente di carburazione viene introdotto nella zona 13 attraverso l'ingresso 17. L'agente di carburazione é preferibilmente un gas o un gas naturale e contiene almeno l'80% circa di CH₄ in volume, dove la parte restante é costituita da H₂, CO e CO₂. Il gas di carburazione viene introdotto nella zona 13 in quantità preferibilmente comprese tra circa 400 Nm³/ton e circa 450 Nm³/ton. Si potranno usare degli oli combustibili come agenti di carburazione in combinazione con il metano o in sostituzione di questo, come indicato sopra. In tale caso, la combinazione del carbonio disponibile per la carburazione dovrebbe essere sufficiente per il compimento delle reazioni di riformazione e carburazione sopra indicate. Il gas di carburazione contatta il ferro di riduzione diretta nella zona 13 ad una temperatura compresa tra circa 550°C e 750°C e reagisce con il DRI per formare carburo di ferro in accordo con la seguente reazione:

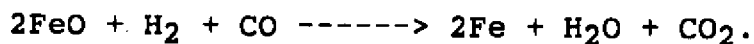


Il gas di carburazione rimanente che comprende CH_4 in aggiunta fluisce verso l'alto nella zona 12 e si mescola con il gas in arrivo dal miscelatore 30 così da realizzare la miscela totale di gas con un rapporto di $\text{CH}_4/(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})$ compreso tra circa 0,65:1 e circa 0,9:1. Nella zona 12, il gas miscelato viene intimamente a contatto con il materiale DRI caldo dove il ferro metallico solido agisce da catalizzatore costituendo una superficie specifica di circa da 12 a 16 metri quadri per grammo di ferro per la reazione catalitica. Il calore dall'area della superficie causa una relazione di riformazione altamente endotermica del gas, nel modo seguente:



Il gas risultante riformato ha composizione in volume costituita dal 45 al 48% circa di idrogeno, dal 32% al 34% circa di monossido di carbonio, dal 2% al 4% circa di biossido di carbonio, dall'1% al 3% circa di metano, dal 14% al 16% circa di azoto, e dall'1% al 3% circa di vapore acqueo, un grado di ossidazione compreso tra circa 0,05 e circa 0,09, potere riducente compreso tra circa 11 e 29, e rapporto in volume di $\text{CH}_4/(\text{CO} + \text{H}_2)$ compreso tra circa 1:10 e circa 1,4:10.

Secondo l'invenzione, la reazione endotermica di reforming ed il gas di carburazione in eccesso che fluisce verso l'alto servono a raffreddare il materiale fresco DRI discendente alla temperatura adatta per la reazione di carburazione. Mentre il gas riformato fluisce verso l'alto attraverso la zona 11, l'ossido di ferro viene ridotto e metallizzato a DRI. Il DRI così prodotto ha grado di metallizzazione, definito dalla percentuale in peso del ferro complessivamente ridotto o metallizzato, compreso tra circa 90% e circa 93%, e, a causa del gas di carburazione in eccesso, potrà contenere carbonio fisso in quantitativo compreso tra circa 0,1% e circa 1,0% in peso. La riduzione degli ossidi di ferro ha luogo principalmente nella zona 11, dal H_2 e CO del gas riformato, ad una temperatura compresa tra circa 640°C e circa 750°C, e segue la reazione:



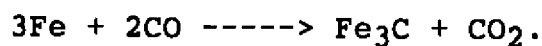
Il gas rimanente che fluisce verso l'alto dalla zona 11 contatta gli ossidi di ferro nella zona 14. Secondo la presente invenzione, il gas rimanente che fluisce verso l'alto é ancora sufficientemente caldo ed ha potere riducente sufficiente da preriscaldare e preridurre l'ossido di ferro nella zona 14,

preferibilmente ad una temperatura compresa tra circa 500°C e circa 550°C, e ad un grado di metallizzazione compreso tra circa 70% e circa 80% in base al peso complessivo del ferro.

Il gas rimanente fluisce ulteriormente verso l'alto attraverso la zona 14 verso l'uscita 20 da cui viene scaricato come gas della parte alta, di solito ad una temperatura compresa tra circa 350°C e circa 450°C. Il gas della parte alta così scaricato viene poi ulteriormente riciclato secondo il procedimento di cui sopra.

La figura 2 illustra una forma di attuazione alternativa dell'invenzione in cui la zona di carburazione 13 è divisa in modo da realizzare una zona aggiuntiva 13a per un'eventuale ulteriore raffreddamento e carburazione. Nella zona 13a è previsto un ingresso 15 per l'alimentazione di un gas di raffreddamento che giunge al ferro carburato e/o parzialmente carburato che discende dalla zona 13. Secondo l'invenzione, si è trovato che una ulteriore carburazione ha luogo in una finestra di temperatura tra circa 350°C e 400°C. Il gas di raffreddamento comprende preferibilmente da circa l'8% a circa il 10% in volume di CH_4 ed ha rapporto in volume di CO/CO_2 variabile tra circa 1,4 e circa

2,0. Il flusso di gas di carburazione, come detto sopra, viene preferibilmente introdotto nella zona 13 in quantitativi compresi tra circa 400 e 450 Nm³/ton. L'alimentazione nella forma di attuazione di figura 2 potrà venire divisa tra le zone 13 e 13a in un rapporto compreso tra circa 50:50 e circa 80:20 in volume, rispettivamente. Un gas con queste caratteristiche, venendo a contatto con il carburo di ferro/DRI nella zona 13a alla temperatura detta, carburerà ulteriormente il ferro secondo la reazione di Boudouard nel modo seguente:



Il gas di raffreddamento potrà essere riciclato dalla zona 13a attraverso l'uscita 19 per l'eliminazione dell'acqua e di altri componenti indesiderati, e potrà essere riciclato nell'ingresso 15 per raffreddare gas come desiderato.

Il materiale carburo di ferro che abbandona il reattore 10 contiene carbonio fisso in un quantitativo in peso compreso tra circa 4,0% e circa 5,5%, e contiene almeno l'80% in peso di ferro.

Sempre secondo l'invenzione, i riscaldatori 24 e 26 generano un gas come prodotto della combustione che potrà essere usato, come illustrato nei disegni, per preriscaldare il gas della parte alta nel

riscaldatore 25 così da rendere il procedimento ancora più efficiente.

Secondo l'invenzione, il procedimento permette al reattore di funzionare ad una pressione relativamente bassa, preferibilmente tra circa 1,15 e circa 1,45 bar, più preferibilmente tra circa 1,3 e circa 1,4 bar, e più preferibilmente ancora a circa 1,34 bar. Ciò permette vantaggiosamente che la conversione sia eseguita in un reattore singolo a zone multiple che potrà essere costruito in maniera convenzionale.

Secondo l'invenzione, gli ossidi metallici contenenti ferro sono convertiti in carburo di ferro in un singolo reattore a zone multiple. La temperatura del materiale alimentato e del gas è importante nelle varie fasi del procedimento, e, secondo l'invenzione, il procedimento viene attuato in modo tale che le varie temperature siano realizzate in modo efficiente.

L'ossido metallico che viene fornito è introdotto nel reattore a qualsiasi temperatura desiderata, e viene preferibilmente preriscaldato dal gas della parte alta ascendente nella zona 14 ad una temperatura compresa tra circa 500°C e circa 550°C. L'ossido di ferro preriscaldato e parzialmente

ridotto passa alla zona 11 dove il gas continua a riscaldare gli ossidi metallici ad una temperatura compresa tra circa 640°C e circa 750°C e dove prosegue la metallizzazione e la riduzione dell'ossido di ferro in DRI. Il DRI quindi passa alla zona 12 dove contatta il gas che proviene dal miscelatore 30 ad una temperatura superiore a 850°C, preferibilmente tra circa 1000°C e circa 1100°C. Il materiale DRI a queste temperature agisce come catalizzatore per la reazione di riformazione del gas, la quale reazione é altamente endotermica. A causa della natura endotermica della reazione, il materiale DRI aumenta di temperatura fino ad una temperatura compresa tra circa 800°C e 850°C, e viene quindi raffreddato ad una temperatura compresa tra circa 550°C e circa 750°C, preferibilmente tra circa 620°C e 680°C, facendo salire il gas di carburazione in eccesso dalla zona 13. Il materiale DRI passa poi alla zona 13 dove ha luogo la reazione di carburazione. Quando si desidera scaricare un prodotto carburo fresco, potrà essere definita nel reattore 10 una ulteriore zona 13a di raffreddamento e carburazione, come indicato in figura 2. Mentre il prodotto di carburo di ferro passa alla zona 13a, esso contatta il gas di raffreddamento che raffredda

il carburo di ferro ad una temperatura compresa tra circa 350°C e circa 400°C. A questa temperatura, con il gas di raffreddamento ha luogo un'ulteriore carburazione, ed il materiale carburo di ferro viene poi scaricato ad una temperatura compresa tra circa 50°C e circa 60°C.

Si noti che, a seconda della stechiometria del gas e del materiale alimentato, si potranno ottenere in modo conveniente altri prodotti ferro-carboniosi, come il Fe_2C e simili.

Nella seguente tabella sono presentati i risultati dei test di un programma di test in un impianto industriale dove si é impiegato il procedimento di riduzione e carburazione sopra descritto in un forno a tino.

TABELLA I

ESEMPI DI PRODUZIONE DI CARBURO DI FERRO

Campo di temperature zona di riduzione (650-780°C)				
Idrocarburo	% Fe_{TOT}	% $\text{Fe}^\circ\text{DRI}$	%C (su DRI)	%Metallizz.
Gas nat.	83,65	77,32	5,09	92,43
	85,73	78,50	5,50	91,57
	84,00	76,03	5,82	90,91
	84,80	77,12	4,8	90,94
	84,66	77,93	5,10	92,06
Olio combust.	86,90	79,07	4,0	91,00

L'invenzione potrà essere attuata sotto altre

forme ed eseguita in altri modi senza esulare dalle sue caratteristiche essenziali. La presente forma di attuazione é perciò da considerarsi solamente illustrativa e non restrittiva; lo scopo dell'invenzione é indicato nelle rivendicazioni allegate, e si intendono compresi nell'ambito dell'invenzione tutti i cambiamenti che rientrano nel campo dell'equivalenza.

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la conversione degli ossidi di ferro in carburo di ferro a bassa pressione, comprendente le fasi di:

(a) predisporre un reattore di carburazione-riduzione-reforming funzionante ad una pressione compresa tra circa 1,15 e circa 1,45 bar ed avente un letto di materiale ossido metallico parzialmente metallizzato, un letto di ferro di riduzione diretta ed un letto di carburo di ferro all'interno di detto reattore;

(b) alimentare nel reattore un materiale di ossido metallico contenente ferro;

(c) riciclare il gas della parte alta da detto reattore così da ottenere un gas di alimentazione avente contenuto di metano di almeno l'8,5% in volume;

(d) riscaldare detto gas di alimentazione ad una temperatura compresa tra circa 650°C e circa 850°C;

(e) miscelare aria ad una temperatura compresa tra circa 650°C e circa 850°C con detto gas di alimentazione riscaldato in una camera di miscelazione;

(f) produrre una combustione parziale di detta miscela di aria e di gas di alimentazione ad una

temperatura superiore a 850°C, dove detta miscela di gas parzialmente combusta ha grado di ossidazione compreso tra circa 0,27 e circa 0,32, e potere riducente compreso tra circa 2 e circa 3;

(g) inviare detta miscela di gas parzialmente combusta su detto ferro di riduzione diretta in detto reattore in modo da formare un gas riformato riducente avente grado di ossidazione compreso tra circa 0,05 e circa 0,09;

(h) portare a contatto detto materiale di ossido di ferro con detto gas riformato riducente in modo da formare ferro di riduzione diretta; e

(i) portare a contatto detto ferro di riduzione diretta con un agente di carburazione in detto reattore ad una temperatura compresa tra circa 550°C e circa 750°C in modo da formare carburo di ferro avente percentuale in peso di carbonio compresa tra circa 4,0% e circa 5,5% ed almeno l'80% in peso di ferro.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che detto gas riducente riformato comprende H_2 , CO e CH_4 ed ha rapporto in volume di $CH_4/(CO + H_2)$ compreso tra circa 1:10 e circa 1,4:10.

3. Procedimento secondo la rivendicazione 2,

caratterizzato dal fatto che detta fase di portare a contatto detto materiale di ossido di ferro con detto gas riducente riformato produce detto ferro di riduzione diretta contenente carbonio in quantitativo compreso tra circa 0,1% e circa 1,0% in peso.

4. Procedimento secondo la rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che detto gas riducente riformato contiene CH_4 in un quantitativo in volume compreso tra circa 9% e circa 12% in volume.

5. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che detta fase di riciclaggio comprende la fase di preriscaldare detto gas della parte alta con del gas prodotto della combustione proveniente da detta fase di riscaldamento.

6. Procedimento secondo la rivendicazione 5, caratterizzato dal fatto che detto gas della parte alta viene preriscaldato ad una temperatura compresa tra circa 200°C e circa 300°C.

7. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che detta fase (h) fornisce ferro di riduzione diretta avente grado di metallizzazione compreso tra circa 90% e circa 93%.

8. Procedimento secondo la rivendicazione 1,

caratterizzato dal fatto che detto agente di carburazione comprende una miscela di gas contenente almeno l'80% in volume di metano e la parte rimanente è scelta dal gruppo consistente di H_2 , CO , CO_2 e miscele di questi.

9. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che detta miscela di aria e di gas di alimentazione viene parzialmente combusta ad una temperatura compresa tra circa $1000^{\circ}C$ e circa $1100^{\circ}C$.

10. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che detta miscela parzialmente combusta ha un rapporto in volume di $CH_4/(CO_2 + H_2O)$ compreso tra circa 0,60:1 e circa 0,63:1.

11. Procedimento secondo la rivendicazione 10, caratterizzato dal fatto che detta miscela di gas parzialmente combusta si mescola in detto reattore con un eccesso di agente di carburazione contenente CH_4 in modo che detta miscela di gas parzialmente combusta e detto agente di carburazione abbiano rapporto in volume di $CH_4/(CO_2 + H_2O)$ compreso tra circa 0,65:1 e circa 0,9:1.

11. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che detta miscela di gas

parzialmente combusta si mescola in detto reattore con un eccesso di agente di carburazione contenente CH_4 in modo che detta miscela di gas parzialmente combusta e detto agente di carburazione abbiano rapporto in volume di $\text{CH}_4/(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})$ compreso tra circa 0,65:1 e circa 0,9:1.

13. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che detta fase di portare a contatto il materiale di ossido di ferro con detto gas riducente riformato forma ferro di riduzione diretta in una reazione endotermica, per cui la temperatura di detto ferro di riduzione diretta è compresa tra circa 800°C e circa 850°C .

14. Procedimento secondo la rivendicazione 13, caratterizzato dal fatto che detto eccesso di agente di carburazione raffredda ulteriormente detto ferro di riduzione diretta ad una temperatura compresa tra circa 600°C e circa 750°C .

15. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto di comprendere inoltre la fase di fare muovere detto materiale di ossido di ferro, detto ferro di riduzione diretta e detto carburo di ferro attraverso detto reattore in maniera discendente di modo che l'eccesso di agente di carburazione fluisca in maniera ascendente e si

mescoli con del gas in arrivo parzialmente combusto per formare una miscela di gas che viene riformata per contatto con detto ferro di riduzione diretta per formare detto gas riducente riformato per ridurre detto materiale di ossido di ferro in zona di riduzione in detto reattore.

16. Procedimento secondo la rivendicazione 15, caratterizzato dal fatto di comprendere inoltre la fase di portare a contatto un gas rimanente, dopo che detto gas riducente riformato abbia contattato e ridotto detto materiale ossido di ferro, con materiale ossido di ferro che discende in detta zona di riduzione in modo tale da preriscaldare detto materiale di ossido di ferro ad una temperatura compresa tra circa 500°C e circa 550°C.

17. Procedimento secondo la rivendicazione 16, caratterizzato dal fatto che detto gas rimanente serve inoltre a pre-ridurre detto materiale di ossido di ferro che discende in detta zona di riduzione ad un grado di metallizzazione compreso tra circa 70% e circa 80%.

18. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto di comprendere inoltre la fase di raffreddare detto carburo di ferro portando detto carburo di ferro a contatto con un gas di

raffreddamento.

19. Procedimento secondo la rivendicazione 18, caratterizzato dal fatto che detto gas di raffreddamento contiene CH_4 in un quantitativo in volume compreso tra circa 8% e circa 10% ed ha rapporto in volume di CO/CO_2 compreso tra circa 1,4 e circa 2,0 per cui detto carburo di ferro viene ulteriormente carburato da detto gas di raffreddamento.

20. Procedimento secondo la rivendicazione 19, caratterizzato dal fatto che detta carburazione ulteriore viene realizzata ad una temperatura compresa tra circa 350°C e circa 400°C .

21. Procedimento secondo la rivendicazione 18, caratterizzato dal fatto che detta fase di raffreddamento riduce la temperatura di detto carburo di ferro a valori compresi tra circa 50°C e circa 60°C .

22. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il gas della parte alta scaricato da detto reattore ha un rapporto in volume di CH_4/CO_2 compreso tra circa 0,58 e circa 1,0, rapporto in volume di CO/CO_2 compreso tra circa 1,4 e circa 1,83, e rapporto in volume di $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ compreso tra circa 1,38 e circa 2,0.

23. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il materiale ossido di metallo contiene ferro in percentuali di peso comprese tra circa 63% e circa 70%.

24. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che detta fase (e) comprende la miscelazione di detto gas di alimentazione riscaldato con aria arricchita di ossigeno avente un rapporto in volume di aria su ossigeno compreso tra circa 7:1 e circa 1:7.

25. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che detta miscela di gas parzialmente combusta viene alimentata a detto ferro di riduzione diretta in quantitativi compresi tra circa 1100 e circa 1200 Nm³/ton di ferro di riduzione diretta.

26. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto di comprendere inoltre la fase di portare a contatto detto ferro di riduzione diretta con detto agente di carburazione ad una temperatura compresa tra circa 620°C e circa 680°C.

p.i. C.V.G. Siderurgica Del Orinoco, C.A.

MANDATARI NOMINATI:

G. Zanardo - R. Coletti - G. Lotti - R. Anzolini
- G. Di Francesco - M. Giulini - A. Zappella

(firma)

(per sé e per gli altri)



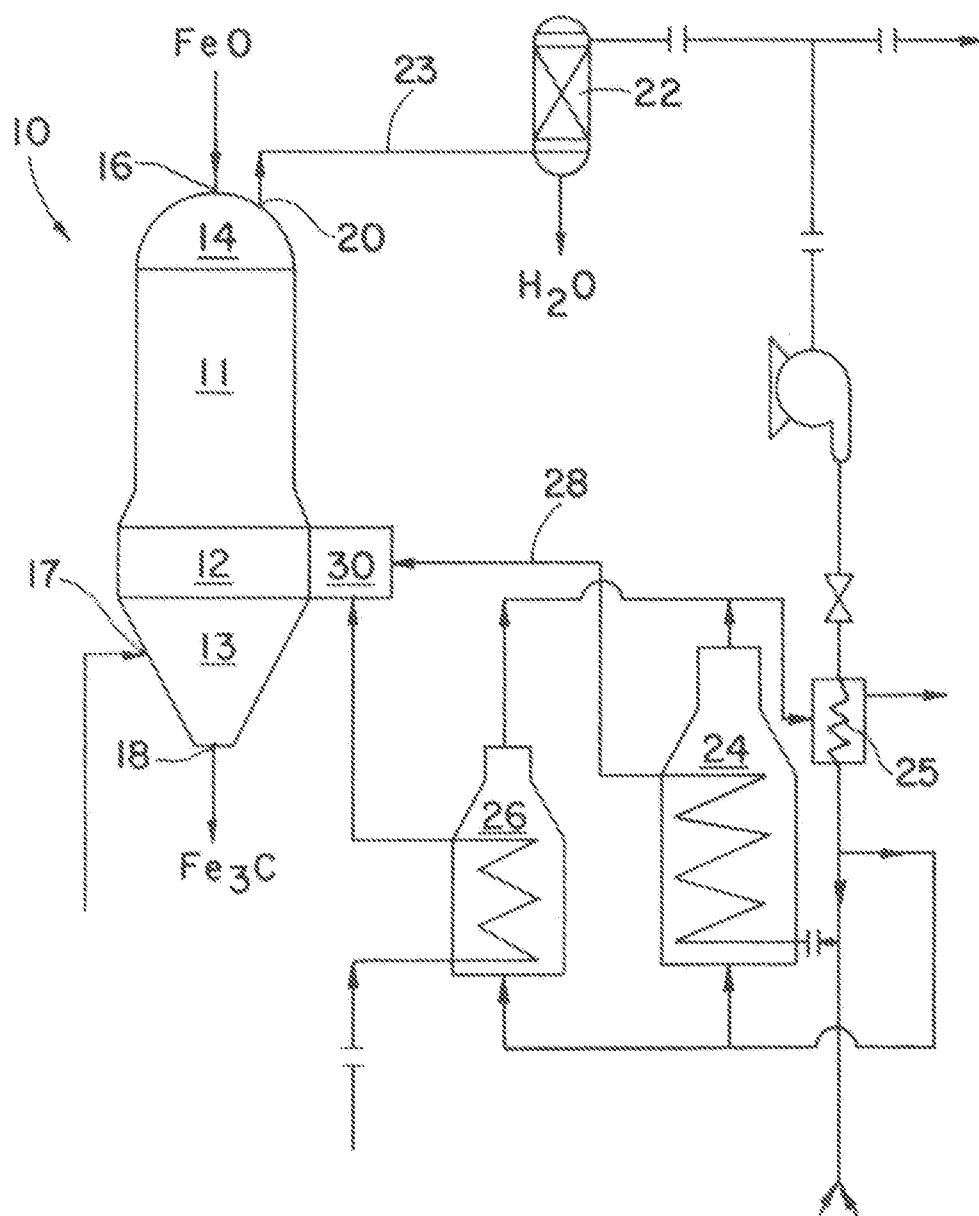


FIG. 1

p.l. C.V.G. Siderurgica del Orinoco, C.A.

MANDATARI NOMINATI:

G. Zinardo - R. Zinardo - R. Zinardo

(firma) *[Signature]* - A. Zappella

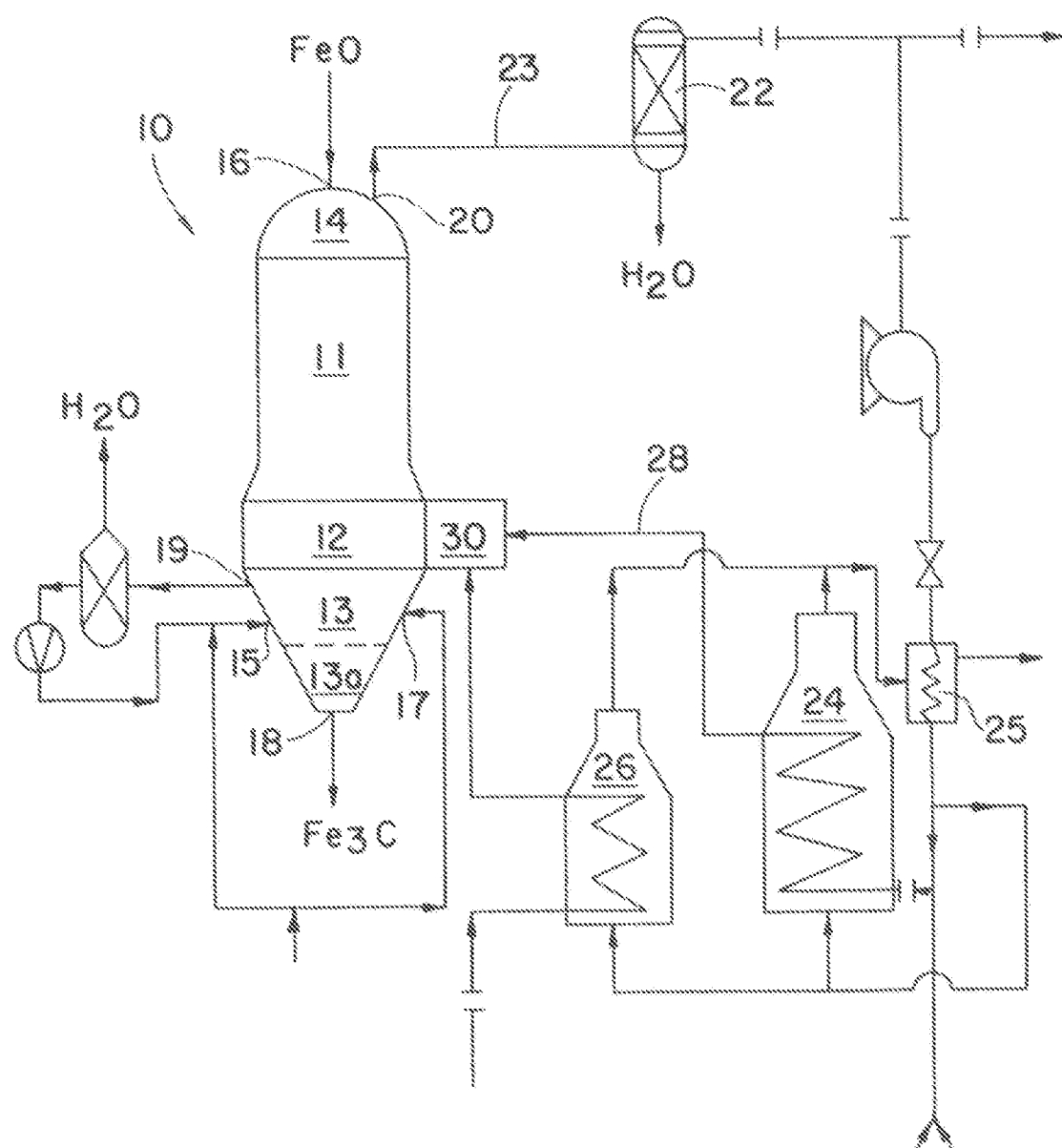


FIG.2

p.i. C.V.G. Siderurgica del Orinoco, C.A.

MANDATARI NOMINATI:

G. Zucchi - G. C. Lotti - R. Anseloni

G. A. Zappella - M. G. A. Zappella

(firma)

(per se o per gli altri)