(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 31 599 T2** 2006.06.22

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 042 514 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 31 599.5**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/IB98/02131**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 963 645.1**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 99/028511**
(86) PCT-Anmeldetag: **01.12.1998**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **10.06.1999**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **11.10.2000**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **14.09.2005**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **22.06.2006**

(51) Int Cl.[8]: ***C21B 11/00*** (2006.01)
C21B 13/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
982744 **02.12.1997** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, DE, DK, ES, FI, FR, GB, IT, NL, SE

(73) Patentinhaber:
Brifer International Ltd., Bridgetown, BB

(74) Vertreter:
Hiebsch und Kollegen, 78224 Singen

(72) Erfinder:
DAM, G., Oscar, Urb. Los Saltos, Puerto Ordaz, VE; ALBARRAN, Wolfgang, Los Olivos, Puerto Ordaz, VE

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR REFORMIERUNG REDUZIERNDEN GASES IN EINEM FLUIDATBETTPROZESS ZUR REDUKTION VON ERZ**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf Fließbettprozesse zur Reduktion von Eisenerz und spezieller auf ein Verfahren zum Reformieren des in dem Verfahren verwendeten Reduktionsgases.

[0002] U.S. Patent Nr. 5,192,486 von Whipp ist auf eine Anlage und ein Verfahren zur Fließbettreduktion von Erz gerichtet. Das Patent ist repräsentativ für einen Prozeß, in welchem Eisenoxid durch eine Serie von Erzreaktoren geführt wird und mit Reduktionsgas kontaktiert wird, um ein reduziertes oder metallisiertes Eisenprodukt bereitzustellen. Reduktionsgas für solche Verfahren wird typischerweise in speziellen als Reformer bekannten Anlagen produziert. Typische Reformierungseinheiten sind vom stoichiometrischen Typ und verwenden Naturgas/Kohlenmonoxid-Mischungen, Dampfreformierung und teilweise Verbrennung. Einheiten zum Ausführen der ersten beiden Reformierungstypen, speziell Naturgas/Kohlenmonoxid-Reformierung und Dampfreformierung sind sehr kostspielig und verwenden teure Katalysatoren.

[0003] Das partielle Verbrennungsverfahren hat auch bestimmte Nachteile, zum Beispiel tendieren der Schwefelinhalt und typischerweise als Brennstoff verwendete Kohlenwasserstoffe dazu, die Metallprodukte zu kontaminieren und Kohlenstoffablagerung auf relevanten Einrichtungen ist ebenfalls ein Problem. Bei diesen Prozessen bildet sich des Weiteren in den Reaktoren Stickstoff und Reduktionsgas, welches die reduzierende Qualität des Gases ungünstig beeinflusst.

[0004] In Fließbettprozessen wie dem in Whipp'486 offenbarten wird Erz sequentiell durch eine Serie von abwärtigen Reaktoren geführt, während Gas seriell aufwärtig durch die gleichen Reaktoren geführt wird. Man hat festgestellt, dass das Gasführen durch die Reaktoren staub- und partikuläre Stoffe von dem Erzmaterial mitreißt, welches reduziert wird und wobei der Staub oder die partikulären Stoffe schwerwiegende Verstopfungen und andere Komplikationen in dem Reaktor verursachen können.

[0005] US-Patent 5,439,504 von Czermak et al beschreibt eine Anlage und ein Verfahren für die direkte Reduktion von partikuläres Eisenoxid enthaltendes Material durch einen Fließbettreaktor. Die Anlage besteht aus einigen Reaktoren (zum Beispiel vier), wobei der Reduktionsgasstrom in einer Gegenflussrichtung zur Bewegung des partikulären Eisenoxidenthaltenden Materials ist. Um eine Temperaturabnahme in dem ersten der vier vorgeschlagenen Reaktoren zur vermeiden, wird erwähnt, dass eine zusätzliche Sauerstoffversorgung zwischen den ersten zwei der vier Reaktoren bereitgestellt werden kann, um einen Teil des Reduktionsgases verbrennen zu können.

[0006] In der UK-Patentanmeldung GB 2 239 261 A ist ein anderes Verfahren zur direkten Reduktion von Eisen enthaltenden Metalloxiden beschrieben, wo nur eine Reaktionskammer verwendet ist. Das Reduktionsgas und die in Form von Pellets bereitgestellten Eisen-enthaltenden Metalloxide bewegen sich in einem Gegenstromweg durch den Reaktor. In bestimmten Bereichen des Reaktors – der Reaktionszone – sind die Bedingungen derart gewählt, dass das teilweise metallisierte Eisenoxidbett als ein Katalysator für die Reduktionsreaktion des noch oxidierten Eisenoxidmaterials wirkt.

[0007] In Anbetracht des Vorgenannten, ist es klar, dass das Bedürfnis nach einem Prozess verbleibt, in dem Reduktionsgas bereitgestellt wird und der Fließbettreduktionsprozess bei reduzierten Kosten, mit erhöhter Effizienz und mit weniger Tendenz zur Verstopfung ausgeführt wird.

[0008] Es ist deshalb die primäre Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zum Produzieren von Reduktionsgas zur Verwendung in dem Fließbettprozess ohne teure Reformierungseinrichtung bereitzustellen.

[0009] Es ist eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zum Produzieren von Reduktionsgas in einer Weise bereitzustellen, welche bereits vorhandene Hitze in den Fließbettprozess nutzt, um die Effizienz des Gesamtprozesses zu erhöhen.

[0010] Es ist eine andere Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zum Produzieren von Reduktionsgas in Verbindung mit einem Fließbettprozess bereitzustellen, welches einen Vorteil aus dem partikulären oder Staubmaterial, welches im teilweise verbrauchten Gas mitgerissenen wird, zieht, und welches Verfahren weiter die Tendenz zum exzessiven Ansetzen oder Verstopfen in der Reaktorausstattung unterbindet.

[0011] Noch andere Aufgaben und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden sich nachfolgend ergeben.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0012] Gemäß der vorliegenden Erfindung werden die vorgenannten Aufgaben und Vorteile leicht erreicht.

[0013] Gemäß der Erfindung wird ein Verfahren gemäß Anspruch 1 zum Reformieren von Reduktionsgas in einem Fließbettprozess (wie blasen, sprudeln, zirkulieren etc.) zur Reduktion von Erz in einer Serie von Erzreduktionsreaktoren bereitgestellt, welches Verfahren die Schritte aufweist:

– Führen von Erz durch eine Vielzahl von Reduktionsreaktoren umfassend einen Endreaktor und zumindest einen stromaufwärtigen Reaktor;
– Strömen eines Reduktionsgases durch den Endreaktor, um Erz in dem Endreaktor zu reduzieren, wobei ein Fluss von teilweise verbrauchtem Reduktionsgas, umfassend Methan und metallisierten Eisenstaub, aus dem Endreaktor austritt;
– Mischen einer Sauerstoffquelle mit dem teilweise verbrauchten Reduktionsgas, um einen Teil des Methans mit der Sauerstoffquelle in Anwesenheit des metallisierten Eisenstaubs zu verbrennen, um reformiertes Reduktionsgas bereitzustellen; und
– Strömen des reformierten Reduktionsgases zu dem wenigstens einen stromaufwärtigen Reaktor.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0014] Eine detaillierte Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung folgt unter Bezugnahme auf die angehängten Zeichnungen, wobei:

[0015] Fig. 1 eine schematische Veranschaulichung des Prozesses gemäß der vorliegenden Erfindung ist; und

[0016] Fig. 2 eine vergrößerte schematische Veranschaulichung eines Teils eines Reaktors des Systems von Fig. 1 ist.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG

[0017] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Fließbettprozesse zur Reduktion von Eisenerz und, spezieller, auf ein Verfahren zum Verbessern oder Reformieren von Reduktionsgas in Verbindung mit dem Fließbettprozess.

[0018] Fig. 1 zeigt schematisch ein System zur Fließbettreduktion von Erz, auf welches sich in der Beschreibung des Prozesses der vorliegenden Erfindung bezogen werden wird. Fig. 1 zeigt zwei Erzreaktoren **10**, **12**, welche verwendet werden, um eine Eisenoxidbeschickung mit einem Reduktionsgas zu kontaktieren, um ein reduziertes oder metallisiertes Eisenprodukt zu produzieren. Der Reaktor **10** ist vorzugsweise mit einem Einlass **14** zum Aufnehmen der zu reduzierenden Oxiderze bereitgestellt und einem Erzauslass **16** für ein reduziertes oder teilweise reduziertes Produkt, während Reaktor **12** vorzugsweise mit einem Erzeinlass **18** bereitgestellt ist und einem Endproduktauslass **20**. Wie in den Zeichnungen gezeigt, ist der Einlass **18** des Reaktors **12**, vorzugsweise seriell, mit dem Auslass **16** des Reaktors **10** verbunden, so dass durch Reaktor **10** geschicktes Erz dann seriell zum Reaktor **12** geführt wird, zum Beispiel durch die Schwerkraft. Somit wird sich auf den Reaktor **10** hier als ein stromaufwärtiger Reaktor bezogen, während sich auf den Reaktor **12** als der Endreaktor bezogen werden wird. Es sollte angemerkt werden, dass Fig. 1 eine schematische Veranschaulichung ist und die vorliegende Erfindung nicht durch die Zahl von Reaktoren begrenzt ist. Somit könnten, obwohl in Fig. 1 zwei einzelne Bettreaktoren schematisch gezeigt sind, drei oder mehr einzelne Bettreaktoren verwendet werden, oder alternativ ein einzelner Vielstufenreaktor, wobei jede Stufe oder Bett als ein Reaktor angesehen wird, wie er hier zur möglichen Verwendung dargelegt ist, oder Kombinationen dieser Typen von Reaktoren mit jedem anderen und/oder mit einem oder mehreren Vorheizreaktoren verwendet werden könnten, alles innerhalb des Umfangs der vorliegenden Erfindung.

[0019] Während des Prozesses der vorliegenden Erfindung wird zu den Reaktoren **10**, **12** geführtes Eisenoxid mit einem Reduktionsgas kontaktiert, welches vorzugsweise reich an Wasserstoff und Kohlenmonoxid ist, bei ausgewählten Bedingungen, um Sauerstoff aus dem Eisenoxid zu entfernen, um dadurch ein metallisiertes oder reduziertes Eisenprodukt bereitzustellen. Reduktionsgas wird vorzugsweise in Gegenrichtung zum Eisenoxid zugeführt, zum Beispiel durch einen Gaseinlass **22** des Reaktors **12**, zu einem Gasauslass **24** des Reaktors **12**, durch Leitung **26** zu einem Gaseinlass **28** des Reaktors **10** und schließlich durch Gasauslass **30** des

Reaktors **10**. U.S. Patent Nr. 5,192,486 von Whipp offenbart ein System, das wie oben verbundene drei Reaktoren verwendet und ist hier durch Bezugnahme eingefügt. Somit wird Gas seriell von Reaktor **12** zum Reaktor **10** geführt und Reaktor **10** kann hier als ein gasabwärtiger Reaktor bezeichnet sein.

[0020] Anfänglich zum Reaktor zugeführtes Reduktionsgas, zum Beispiel zugeführt zum Gaseinlass **22** des Endreaktors **12**, hat vorzugsweise eine Gasvolumenzusammensetzung von etwa 60–65% Wasserstoff, 4–6% Kohlenmonoxid, 18–24% Methan, 2–4% Kohlendioxid und 1–1,8% Wasserdampf und Rest Stickstoff. Dieses Gas wird vorzugsweise dem Gaseinlass **22** vom Reaktor **12** bei einer Temperatur zwischen etwa 830°C bis etwa 850°C zugeführt. Im Reaktor **12** wird ein Teil des Reduktionsgases oxidiert werden, während Eisenoxide reduziert werden, was in einem teilweise verbrauchten aus Reaktor **12** austretenden Gas resultiert.

[0021] Wie unten diskutiert werden wird, wird das teilweise verbrauchte Gas gemäß der vorliegenden Erfindung behandelt, um seine Reduktionskraft zur Reduktion im stromaufwärtigen Reaktor **10** zu verbessern, wodurch die Gesamtresultate des Prozesses verbessert werden.

[0022] Nach Führen durch gasabwärtigem Reaktor **10** oder dem letzten gasabwärtigen Reaktor, wird verbrauchtes Gas vom Gasauslass **30** entfernt und typischerweise an verschiedenen Stationen behandelt, um Wasserdampf und Kohlendioxid zu entfernen, und um das Gas ausreichend zur Wiederverwendung in dem Prozess zu komprimieren und zu erhitzen. In diesem Zusammenhang kann verbrauchtes Gas sequenziell einer Gasquentsch- oder Wasserentfernungseinrichtung **32** zugeführt werden, einer Reinigung **34** zum Entfernen von CO_2 und H_2S und einem Kompressor **36** und Heizer **38** zum Konditionieren rückgeführten Gases zur Wiederverwendung in dem Fließprozess. Wie gezeigt, können Gase, die durch die Wasserentfernungseinheit **32**, die Reinigung **34**, den Kompressor **36** und den Heizer **38** rezirkuliert sind, mit einem zusätzlichen oder Zusatz-Reduktionsgas aus einer Reduktionspräparierungseinheit **40** wie gezeigt zweckmäßig gemischt werden, welches zweckmäßigerweise eine kommerzielle Art einer Reformierungseinheit sein kann. Geeignete Zusatzgase umfassen Reduktionsgas, Oxidationsmittel und Mischungen davon. Zusatzgas kann vorzugsweise mit recyceltem Gas vor dem Heizer **38** wie gezeigt gemischt werden. Die Mischung des recycelten und Zusatzgases wird dann dem Gaseinlass **22** von Reaktor **12** für eine zusätzliche Behandlung von Oxiden im Reaktor **10**, **12** zugeführt.

[0023] Durch Reaktoren **10**, **12** geführtes Gas tendiert dazu, Staub oder partikuläre Stoffe vom im Reaktor behandelten Eisenoxid mitzureißen.

[0024] Das Gas trägt diesen Staub durch gasabwärtige Komponenten des Systems. Diese partikulären Stoffe oder Staub tendieren dazu, an verschiedenen Oberflächen des Systems anzusetzen und haben signifikante Verstopfungsprobleme im Zusammenhang mit kommerzieller Reaktoreinrichtung verursacht. Gemäß der vorliegenden Erfindung hat man festgestellt, dass diese partikulären Stoffe, welche vom Endreaktor **12** in großem Umfang metallisierter Eisenstaub sind, unter geeigneten Bedingungen als ein Katalysator zum Reformieren von teilweise verbrauchtem Gas vom Endreaktor **12** verwendet werden können, um die Reduktionskraft des zum aufwärtigen Reaktor **10** zugeführten Gases zu erhöhen. Des Weiteren hat man festgestellt, dass die Reformierungsreaktion dazu dient, die Temperatur des Gases und/oder umgebender Bereiche ausreichend zu reduzieren, so dass eine Einlagerung von Staubpartikel, nach einer Anfangsstufe, signifikant unterbunden ist, derart dass die üblicherweise erfahrenen Verstopfungsprobleme vermieden sind.

[0025] Somit wird gemäß der Erfindung teilweise verbrauchtes Gas vom Reaktor **12** mit Wasserstoff und vorzugsweise zusätzlichem Methan in der Anwesenheit von mitgerissenem Eisen und Sauerstoffstaub, gemischt, um die resultierende Mischung zu verbrennen, wodurch zusätzliche Hitze bereitgestellt wird, die für die erwünschte Reformierungsreaktion gebraucht wird, welche ein Reduktionsgas mit größerer Reduktionskraft dem Reaktor **10** bereitstellt. In diesem Schritt dient die Zugabe von Methan, zum Beispiel durch einen Einlass **13** zum Reaktor **12**, dazu, die Verbrennung nach einer Mischung mit Luft/Sauerstoff zu verbessern und weiter zusätzliche Materialien für die Wasserstoff- und Kohlenmonoxid-produzierenden Reaktionen bereitzustellen. Fig. 1 zeigt eine Sauerstoffquelle, die mit teilweise verbrauchtem Gas aus Gasauslass **24** des Endreaktors **12** kommuniziert wird, zum Beispiel in Leitung **26**, um teilweise einen Teil von Methan im teilweise verbrauchten Gas zu verbrennen, wodurch die zusätzliche Hitze generiert wird, welche in der nachfolgenden Reformierungsreaktion in der Anwesenheit vom reduzierten Metallstaubkatalysator wie oben aufgezeigt verwendet wird. Die zur Leitung **26** hinzuzufügende Sauerstoffquelle um teilweise reduziertes Gas zu verbrennen, ist vorzugsweise auf eine Temperatur zwischen etwa 650°C bis etwa 950°C vorgeheizt. Die anfängliche Verbrennung in Leitung **26** bildet Kohlendioxid und Wasserdampf aus dem verbrannten Methan, und die nachfolgende Reformierungsreaktion mit zusätzlichem Methan in der Gasmischung ist eine durch die reduzierten Metallpartikel katalysierte Reaktion, um Kohlenmonoxid und Wasserstoff wie erwünscht gemäß der vorliegenden Erfindung bereitzustel-

len.

[0026] Bezug nehmend auf Fig. 2 ist ein vergrößerter Teil des Gaseinlasses **28** und Reaktors **10** gezeigt, um ein vorteilhaftes Merkmal der vorliegenden Erfindung weiter zu veranschaulichen. Wie oben diskutiert, haben partikuläre, mit den vom Reaktor zu Reaktor geführten Gasen mitgerissene Stoffe üblicherweise schwere Probleme aufgrund des Setzens bis zum Punkt einer Verstopfung des Systems verursacht, welches zu einer Prozessineffizienz, aufgrund des nötigen Herunterfahrens zur Reinigung und dergleichen, führt. Gemäß der Erfindung hat man festgestellt, dass durch Einbringen einer Sauerstoffquelle in die Leitung **26**, um Methan in dem teilweise verbrauchten Reduktionsgas teilweise zu verbrennen, eine anfängliche Schicht des reduzierten Metallstaubs auf Oberflächen ansetzen oder akkumulieren wird, mit welchen das Gas und mitgerissener Staub in Kontakt kommen, insbesondere auf einer feuerfesten inneren Oberfläche **42** des Reaktors **10**, einem Gasflussgitter **44** und Gasflussdüsen **46** im Plenum oder in unteren Bereichen des Reaktors **10**, wie gezeigt. Man hat weiter gemäß der vorliegenden Erfindung festgestellt, dass die Reformierungsreaktion, die katalysiert ist durch den in dem Gas mitgerissenen metallisierten. Eisenstaub und den metallisierten auf Oberflächen **42**, **44** und **46** angesetzten Staub, eine endotherme Reaktion ist, welche durch die Verbrennung von Gasen bereitgestellte Hitze verwendet, um die Oberflächen **42**, **44** und **46** kontaktierende Gase zu kühlen, wodurch ein weiteres Ansetzen von solchen reduzierten Metallpartikeln unterbunden wird, Somit stellt das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung eine anfängliche Stufe eines Betriebs bereit, in der ein erwünschter Anteil von reduziertem Metallstaub an unterschiedlichen Oberflächen des Reaktors **10** angesetzt wird, und eine zweite, kühlere Stufe des Betriebs, in der eine reduzierte Temperatur durch die endotherme Reformierungsreaktion erbracht wird. Diese reduzierte Temperatur dient vorzugsweise dazu, ein weiteres Staubansetzen zu unterbinden, wodurch signifikant die Tendenz zur Verstopfung reduziert und die Effizienz des Prozesses erhöht wird.

[0027] Eine Gasreformierung gemäß der Erfindung beginnt in Leitung **26** in der Anwesenheit von mitgerissenem reduzierten Metallstaub oder Partikeln, welche als ein Katalysator für die Reformierungsreaktion dienen. Wenn das Gas aus Leitung **26** das Plenum oder untere Bereiche des Reaktors **10** erreicht, kontaktiert dieses Gas ebenso angesetzten reduzierten Metallstaub **48**, welcher einen relativ großen spezifischen Oberflächenbereich hat, zum Beispiel zwischen etwa 15 cm^2/gr bis etwa 80 cm^2/gr, welche als eine zweite Katalysatorzone oder Oberfläche zur weiteren Unterstützung der Gasreformierungsreaktionen dient.

[0028] Gemäß der Erfindung kann teilweise verbrauchtes den Endreaktor **12** verlassendes Gas eine Gasvolumenzusammensetzung von etwa 48–52% Wasserstoff, 6–10% Kohlenmonoxid, 20–27% Methan, 1,0–1,5% Kohlendioxid, 10–12% Wasserdampf, Rest Stickstoff, eine Reduktionskraft (N_R wie unten definiert) von zwischen etwa 4,0 bis etwa 5,6 und eine Temperatur von zwischen etwa 750°C und etwa 790°C haben.

[0029] Die Reformierung von teilweise verbrauchtem Gas wird vor Beschicken des Reaktors **10** in Gang gesetzt und setzt sich durch die unteren Bereiche des Reaktors **10** fort, so dass ein reformiertes Reduktionsgas nach Führen durch Gitter **44** Erz im Reaktor **10** kontaktiert. Die Reformierung wird durch Mischen einer Sauerstoffquelle mit dem teilweise verbrauchten Gas und mitgerissenem reduzierten Metallstaub begonnen, um ein verbranntes Gas am Einlass (Punkt B) von Reaktor **10** bereitzustellen aufweisend eine Volumenzusammensetzung von etwa 40–46% Wasserstoff; 6–8% Kohlenmonoxid; 17–20% Methan; 3–6% Kohlendioxid; 12–18% Wasserdampf, Rest Stickstoff, und eine Temperatur von zwischen etwa 780°C und etwa 820°C.

[0030] Verbrannte Gase mit oben ausgeführten Zusammensetzungen werden dann von Leitung **26** in den Einlass **28** von Reaktor **10** zugeführt und somit in Kontakt mit angelagertem reduzierten Eisenstaubpartikeln **48** auf Oberflächen des Reaktors, insbesondere einer feuergeschützten inneren Oberfläche **42**, einem Gasflussgitter **44** und Gasflussdüsen **46**, und werden weiter reformiert, um ein reformiertes Reduktionsgas bereitzustellen, stromabwärts von Gitter **44**, zum Beispiel beim Punkt C, welches eine Volumenzusammensetzung von etwa 50–62% Wasserstoff; 12–20% Kohlenmonoxid; 4–12% Methan; 1–4% Kohlendioxid; 8–10% Wasserdampf; Rest Stickstoff, eine Reduktionskraft (N_R wie hier unten definiert) von zwischen etwa 4,4 bis etwa 9,1 und eine Temperatur von zwischen etwa 780°C bis etwa 800°C hat.

[0031] Reduktionsgas vom Punkt C fließt weiter durch Reaktor **10**, um ein zum Reaktor **10** geführtes Oxid, wie gemäß der vorliegenden Erfindung gewünscht, zu reduzieren oder zu metallisieren.

[0032] Um die gemäß der vorliegenden Erfindung bereitgestellte vorteilhafte Gasreformierung weiter zu erläutern, sind in Tabelle 1 unten bevorzugte Gaszusammensetzungen entsprechend den Punkten A, B und C als auch ursprünglich den Reaktoren zugeführtes Reduktionsgas aufgeführt

TABELLE 1

	Ein	A	B	C
H_2-Vol.-%	60-65	48-52	40-46	50-62
CO-Vol.-%	4-6	6-10	6-8	12-20
CH_4-Vol.-%	18-24	20-27	17-20	4-12
CO_2-Vol.-%	2-4	1.0-1.5	3-6	1-4
H_2O-Vol.-%	1.0-1.8	10-12	12-18	8-10
N_2-Vol.-%	Rest	Rest	Rest	Rest
Temperatur (°C)	830-850	750-790	780-820	780-800

[0033] Die oben aufgeführten Gaszusammensetzungen sind repräsentativ für Gas in dem System, zum Beispiel beim Einlass **22** des Reaktors **12**, teilweise verbrauchtes Gas nach Führen durch den Endreaktor **12**, zum Beispiel beim Punkt A in Fig. 1, verbranntes Gas nach Zugabe von Sauerstoff, zum Beispiel bei Punkt B in Fig. 1, und reformiertes Gas nach der Zwischenreformierungsstufe der vorliegenden Erfindung, zum Beispiel bei Punkt C in Fig. 1.

[0034] Wie gezeigt, dient der Prozess der vorliegenden Erfindung dazu, das Volumen an Reduktionsgas in dem reformierten Reduktionsgas bei etwa 10–40 Vol.-% zu erhöhen im Vergleich zu teilweise verbrauchtem Reduktionsgas, wodurch die Reduktionskraft (N_R) des Gases erhöht wird, zum Beispiel von einer Reduktionskraft von etwa 4,4 bei Punkt A auf eine Reduktionskraft von etwa 6,2 bei Punkt C, wobei die Reduktionskraft wie folgt definiert ist:

$$N_R = (CO + H_2)/(CO_2 + H_2O),$$

wobei CO, H_2, CO_2 und H_2O Vol.-% des Gases sind. Gemäß der vorliegenden Erfindung wird eine in Leitung **26** einzuführende Sauerstoffquelle wie Luft, Sauerstoff oder Mischungen davon vorzugsweise derart bereitgestellt, dass ein Reformierungsverhältnis (CH_4/N_{ox}) von zwischen etwa 57 und etwa 72 bereitgestellt wird, wobei CH_4 der Volumenanteil von Methan ist und N_{ox} der Grad von Oxidation in dem teilweise verbrauchten Gasstrom, welcher wie folgt definiert ist:

$$N_{ox} = (CO_2 + H_2O)/(CO + CO_2 + H_2 + H_2O),$$

wobei CO, H_2, CO_2 und H_2O Vol.–% im Gasstrom sind. N_{ox} liegt typischerweise zwischen etwa 0,2 bis etwa 0,3.

[0035] Des Weiteren sind die Fluss- und Temperaturbedingungen der vorliegenden Erfindung vorzugsweise derart manipuliert, dass eine Menge an mitgerissenem Staub und Gas, das aus dem Gasauslass **24** des Reaktors **12** austritt, in einer Menge von zwischen etwa 5 g/m^3 bis etwa 50 g/m^3, vorzugsweise zwischen etwa 10 g/m^3 und etwa 30 g/m^3 bereitgestellt wird.

[0036] Die mitgerissenen Staubpartikel und angesetzten Partikel **48**, haben vorzugsweise eine Gewichtszusammensetzung von etwa 78–85% reduziertem Eisen; 0,1–0,6% Kalziumoxid; 0,1–0,3% Magnesiumoxid; 0,9–2,5% Siliziumoxid; 0,5–1,8% Aluminiumoxid und 12–20% Eisenoxid. Des Weiteren haben die angesetzten Teilchen vorzugsweise einen spezifischen Oberflächenbereich von zwischen etwa 3 cm^2/gr bis etwa 10 cm^2/gr.

[0037] Wie oben ausgeführt, arbeitet das Verfahren der vorliegenden Erfindung bei einer ersten Stufe, wobei Staub oder Partikel angesetzt werden, um katalytische Oberflächen, wo gewünscht bereitzustellen, zum Beispiel an Oberflächen **42**, **44** und bei einer zweiten reduzierten Temperaturstufe, wobei Anlagerung von Staub oder Partikeln an solchen Oberflächen reduziert ist. Dieses betreffend liegt eine Reaktortemperatur unterhalb eines Gitters **44**, bei Oberflächen **42**, **44** während der ersten Stufe des Betriebs vorzugsweise zwischen 780°C und etwa 790°C und diese Temperatur beträgt während der zweiten Stufe vorzugsweise zwischen etwa 760°C und etwa 770°C.

[0038] Des Weiteren erhöht der Prozess der vorliegenden Erfindung die Hitzeeffektivität des Eisenreduktions-

prozesses durch Verwendung von Hitze aus dem teilweise verbrauchten Gas vom Reaktor **12**, um die Gasreformierungsreaktion herbeizuführen, und dadurch ebenfalls ein heißeres Gas zum stromaufwärtigen Reaktor **10** als normalerweise bereitzustellen. Dieses ermöglicht es vorzugsweise den Reaktoren **10**, **12** bei Temperaturen zu arbeiten, welche im wesentlichen die gleichen sind, vorzugsweise eine Temperaturdifferenz von weniger oder gleich etwa 20°C aufweisen.

[0039] Wie oben ausgeführt, sind Ansetzprobleme bei konventionellen Prozessen am heftigsten in der Nähe des letzten oder Endreaktors, weil dieses der Ort ist, wo Staubpartikel den höchsten Grad einer Reduktion oder Metallisierung haben. Die vorliegende Erfindung zieht Vorteile aus dieser Tatsache durch Verwenden dieser Partikel als ein Katalysator und begrenzt exzessives Ansetzen derselben.

[0040] Des Weiteren wird ein exzessiver Aufbau von Methan oder Methanisierung zwischen Reaktoren im Wesentlichen in Zusammenhang mit dem vorliegenden Verfahren vermieden – ein Problem, das allgemein bei konventionellen Verfahren auftritt – da ein Teil des Methans zwischen den Reaktoren verbrannt wird und ein weiterer Teil reformiert wird, um zusätzliches Reduktionsgas bereitzustellen.

[0041] Vor einem normalen Betrieb des Reduktionsprozesses ist es bevorzugt, dass die Reaktoren auf eine Prozesstemperatur von vorzugsweise etwa 900°C geheizt werden. Ein Betrieb unterhalb dieser Temperaturen hat sich als unterstützend für die Methanisierung von Reduktionsgas erwiesen, wodurch eine Prozesseffizienz abnimmt. Es hat sich gezeigt, dass der Prozess der vorliegenden Erfindung vorzugsweise die Produktion von Reduktionsgas während des Vorheizens der Reaktoren auf Prozesstemperatur bereitstellt, vorteilhafterweise eine Vorreduktion von Eisen während des Hochfahrens des Prozesses bereitstellt. Während die Reaktoren auf Prozesstemperatur geheizt werden, wird eine Mischung von Inertgas und Methan vorzugsweise durch die Reaktoren geführt und diese Mischung reißt Eisen und Eisenoxidstaub wie oben genannt vom Reaktor **12** mit. Hinzugefügter Sauerstoff zwischen den Reaktoren **12**, **10** verbrennt einen Teil des Methans in der Inertgas/Methanmischung, wodurch zusätzliche Hitze zur Reformierung von verbleibendem Methan zu Reduktionsgas umfassend Wasserstoff und Kohlenmonoxid wie gewünscht bereitgestellt wird. Dieses Gas fließt zum Reaktor **10**, wo eine Vorreduktion von Oxiden während des Heizens oder Hochfahrens des Systems bewerkstelligt wird, während übermäßige Methanisierung, welche normalerweise über das Hochfahren hinweg auftreten würde, vermieden ist. Der Vorabreduktionsprozess wird vorzugsweise begonnen, wenn die Reaktortemperatur, vorzugsweise die Temperatur des stromaufwärtigen Reaktors **10**, eine Temperatur von etwa 700°C erreicht und wird fortgesetzt bis die gewünschte Prozesstemperatur erreicht ist.

[0042] Bezugnehmend auf Fig. 1 kann der Vorreduktionsprozess der bevorzugten Ausführungsform zweckmäßig durch Beschicken der Inertgas/Methanmischung zum Einlass **22** ausgeführt werden und durch Beschicken einer Quelle von gasförmigem Sauerstoff zur Leitung **26**, um diese damit zu mischen und teilweise Inertgas/Methan mit mitgerissenem aus Reaktor **12** austretendem Eisenstaub teilweise zu verbrennen. Die resultierende erhöhte Temperatur in der Anwesenheit von mitgerissenem und angelagertem Eisenstaub dient dazu, verbleibendes Methan zu reformieren, um Reduktionsgas im stromaufwärtigen Reaktor **10** bereitzustellen, wodurch eine Vorreduktion von Eisenoxiden im Reaktor **10** bereitgestellt wird.

[0043] Soweit die Temperatur Prozesstemperatur erreicht, vorzugsweise etwa 900°C, kann zusätzlich Methan zum Einlass **13** wie oben beschrieben hinzugefügt werden, und Inertgas kann ausgephast werden zur Mischung von recyceltem Gas und Zusatzgas, um dies dem Einlass **22** von Reaktor **12** wie gewünscht zu liefern. Während der ursprünglichen Aufheiz- oder Anfahrperiode, welche typischerweise etwa 1–3 Stunden andauert, stellt der vorliegende Prozess eine nützliche Reduktion von Eisenoxiden bereit, welche anders nicht bereitgestellt werden kann.

[0044] In Anbetracht des Vorgenannten, sollte es sofort erkennbar sein, dass ein Verfahren bereitgestellt worden ist, bei dem die Produktion von Reduktionsgas bei erhöhter Effizienz und unter Verwendung weniger teurer Einrichtung ausgeführt wird und des Weiteren, dass der Gesamtprozess der Reduktion von Eisen unter Verwendung des Verfahrens der vorliegenden Erfindung in einer effizienten Weise und mit verminderten Problemen wie einer Verstopfung oder dergleichen ausgeführt wird. Des Weiteren wird ein Nutzen ebenfalls während der Vorheiz- oder Anfahrprozedur erhalten.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Reformieren von Reduktionsgas in einem Fließbettprozeß zur Reduktion von Erz in einer Serie von Erzreduktionsreaktoren, aufweisend die Schritte:
Führen von Erz durch eine Vielzahl von Reduktionsreaktoren, aufweisend einen Endreaktor und zumindest ei-

nen stromaufwärtigen Reaktor;
Strömen eines Reduktionsgases durch den Endreaktor um Erz in dem Endreaktor zu reduzieren, wobei ein Fluss aus teilweise verbrauchtem Reduktionsgas, umfassend Methan und metallisierten Eisenstaub, aus dem Endreaktor austritt;
Mischen einer Sauerstoffquelle mit dem teilweise verbrauchten Reduktionsgas um einen Teil des Methans mit der Sauerstoffquelle in Anwesenheit des metallisierten Eisenstaubs zu verbrennen, um eine teilweise verbrannte Gasmischung bereitzustellen;
Strömen der teilweise verbrannten Gasmischung zum stromaufwärtigen Reaktor;
Ansetzen des metallisierten Eisenstaubs an Innenflächen des stromaufwärtigen Reaktors in einer ersten Stufe, wenn der stromaufwärtige Reaktor eine Temperatur zwischen 780°C und 790°C hat; und
Reformieren der teilweise verbrannten Gasmischung zu einem reformierten Reduktionsgas in Anwesenheit des angesetzten, metallisierten Eisenstaubs, so dass der stromaufwärtige Reaktor in einer nachfolgenden Stufe zur Verhinderung eines weiteren Ansetzens des metallisierten Eisenstaubs eine Temperatur zwischen 760°C und 770°C hat.

2. Verfahren nach Anspruch 1, in welchem das teilweise verbrauchte Reduktionsgas eine Reduktionskraft (N_R) von 4,5 und das reformierte Reduktionsgas eine Reduktionskraft von 6,2 hat, wobei die Reduktionskraft wie folgt definiert ist:

$$N_R = (H_2 + CO)/(H_2O + CO_2),$$

und in welchem H_2, CO, H_2O und CO_2 Volumenprozente des teilweise verbrauchten Reduktionsgases und des reformierten Reduktionsgases darstellen.

3. Verfahren nach Anspruch 1, in welchem das teilweise verbrauchte Reduktionsgas aus dem Endreaktor eine Volumenzusammensetzung von 48–52% Wasserstoff, 6–10% Kohlenmonoxid, 20–27% Methan, 1,0–1,5% Kohlendioxid, 10–12% Wasserdampf, Rest Stickstoff und eine Temperatur zwischen 750°C und 790°C aufweist, und in welchem das reformierte Reduktionsgas eine Volumenzusammensetzung von 50–62% Wasserstoff, 12–20% Kohlenmonoxid, 4–12% Methan, 1–4% Kohlendioxid, 8– 10% Wasserdampf, Rest Stickstoff und eine Temperatur zwischen 780°C und 800°C hat.

4. Verfahren nach Anspruch 3, in welchem der Schritt des Mischens eine teilweise verbrannte Mischung bereitstellt, welche eine Volumenzusammensetzung von 40–46% Wasserstoff, 6–8% Kohlenmonoxid, 17–20% Methan, 3–6% Kohlendioxid, 12–18% Wasserdampf, Rest Stickstoff und eine Temperatur zwischen 780°C und 820°C hat.

5. Verfahren nach Anspruch 1, in welchem das teilweise verbrauchte Reduktionsgas den metallisierten Eisenstaub in einer Menge [zwischen] 5 g/m^3 und 50 g/m^3 enthält.

6. Verfahren nach Anspruch 5, in welchem der metallisierte Eisenstaub zwischen 78 und 85 Gew.-% metallisches Eisen aufweist.

7. Verfahren nach Anspruch 1, in welchem der Endreaktor und der vorgeschaltete Reaktor durch eine Gasleitung zur Förderung des teilweise verbrauchten Reduktionsgases verbunden sind und in welchem die Sauerstoffquelle zum Vermischen mit dem teilweise verbrauchten Reduktionsgas in die Gasleitung eingebracht wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, in welchem die Sauerstoffquelle aus der Gruppe gewählt ist, bestehend aus Luft, Sauerstoff und Mischungen daraus.

9. Verfahren nach Anspruch 1, in welchem der Eisenstaub zur Steigerung der Reduktionsfähigkeit als Katalysator zur Reformierung des teilweise verbrauchten Gases aus dem Endreaktor verwendet wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, in welchem der angesetzte, metallisierte Eisenstaub eine Gewichtszusammensetzung von 78–85% metallischem Eisen, 0,1–0,6% Kalziumoxid, 0,1–0,3% Magnesiumoxid, 0,9–2,5% Siliziumdioxid, 0,5–1,8% Aluminiumoxid und 12–20% Eisenoxid hat.

11. Verfahren nach Anspruch 9, in welchem der angesetzte, metallisierte Eisenstaub eine spezifische Oberfläche zwischen 3 cm^2/g und 10 cm^2/g hat.

12. Verfahren nach Anspruch 1, in welchem der Mischschritt das Mischen der Sauerstoffquelle mit dem teilweise verbrauchten Reduktionsgas zum Bereitstellen einer Mischung umfasst, die ein Reformierungsverhältnis (CH_4/N_{ox}) zwischen 57 und 72 aufweist, in welchem CH_4 den Volumenprozentsatz von Methan darstellt und N_{ox} wie folgt definiert ist:

$$N_{ox} = (CO_2 + H_2O)/(CO + CO_2 + H_2 + H_2O)$$

und in welchem CO, CO_2, H_2 und H_2O Volumenprozente in der Mischung darstellen.

13. Verfahren nach Anspruch 1, in welchem der Endreaktor und der vorgeschaltete Reaktor mit einem Temperaturunterschied von weniger als oder gleich ungefähr 20°C betrieben werden.

14. Verfahren nach Anspruch 1, in welchem der Mischschritt unter Bedingungen durchgeführt wird, die so gewählt sind, dass der metallisierte Eisenstaub als Katalysator einer Reformierungsreaktion von Methan im teilweise verbrauchten Reduktionsgas wirkt.

15. Verfahren nach Anspruch 1, ferner aufweisend den Schritt des Hinzufügens von zusätzlichem Methan zum teilweise verbrauchten Reduktionsgas vor dem Mischschritt.

16. Verfahren nach Anspruch 1, in welchem die Reaktoren mit einer Betriebstemperatur betrieben werden, und ferner aufweisend ein Vorheizverfahren, in welchem die Reaktoren auf die Betriebstemperatur erhitzt werden, und aufweisend die Schritte:
(a) Strömen einer Mischung aus Inertgas und Methan durch den Endreaktor, um in diesem Erz zu kontaktieren, wodurch ein Gasstrom, einschließlich dem Inertgas, dem Methan und mitgeführtem Eisenstaub, aus dem Endreaktor austritt;
(b) Mischen einer Sauerstoffquelle mit dem Gasstrom zur Verbrennung eines Teiles des Methans mit der Sauerstoffquelle in Anwesenheit des Eisenstaubs um ein Reduktionsgas, umfassend Wasserstoff und Kohlenmonoxid bereitzustellen; und
(c) Strömen des Reduktionsgases zum stromaufwärtigen Reaktor zum Vorreduzieren des Erzes im stromaufwärtigen Reaktor.

17. Verfahren nach Anspruch 16, ferner aufweisend die Durchführung der Schritte (a)–(c), während der vorgeschaltete Reaktor bei einer Temperatur zwischen etwa 700°C und der Betriebstemperatur ist.

18. Verfahren nach Anspruch 17, in welchem die Betriebstemperatur 900°C ist.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

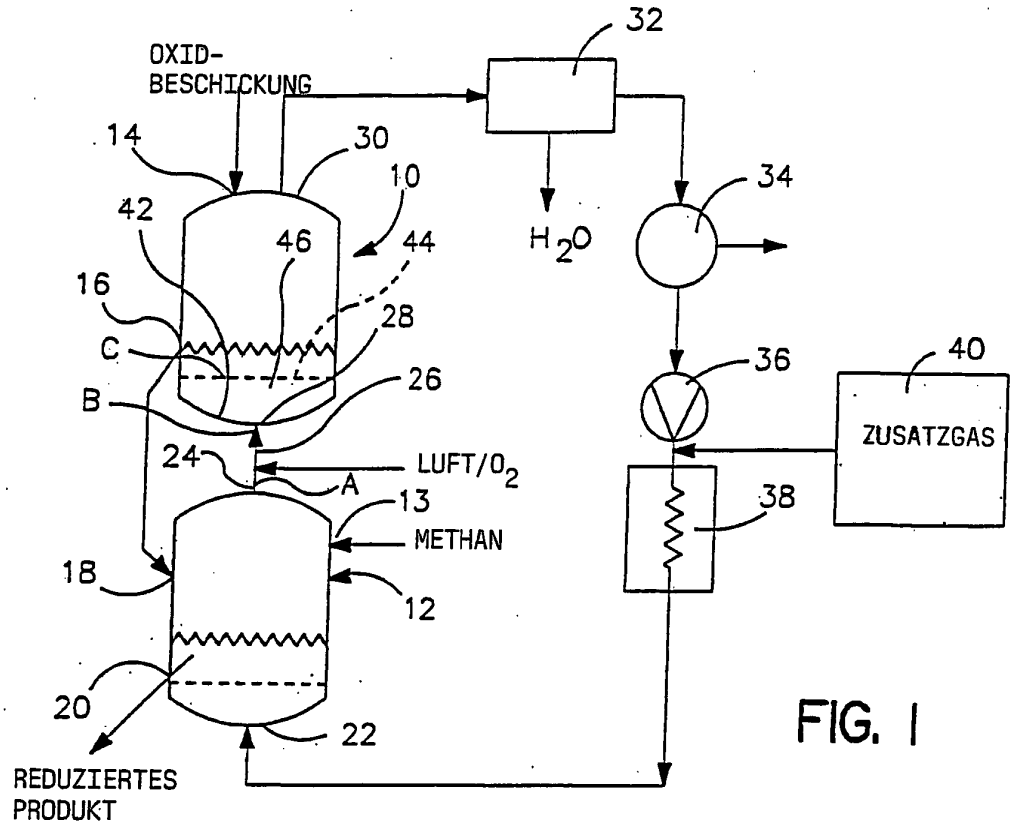


FIG. 1

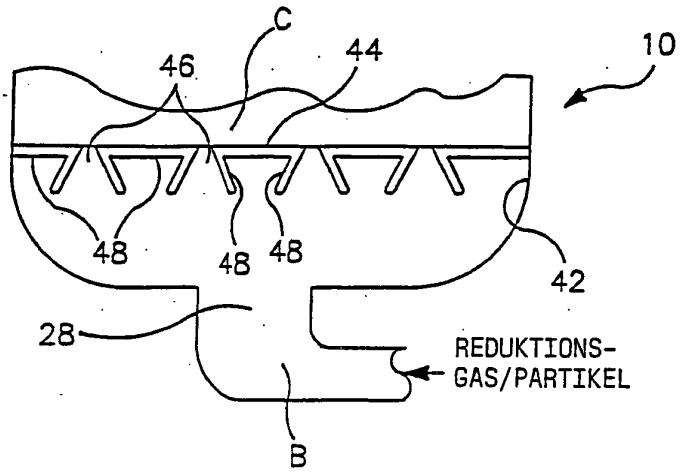


FIG. 2