

P.- 35.748

U.S. Nº 536.516



342833

Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de ESSO RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY

entidad / de nacionalidad norteamericana

con domicilio en Elizabeth, Nueva Jersey, Estados Unidos de América.

por: " UN PROCEDIMIENTO ESCALONADO DE REDUCCION DE MINERAL DE HIERRO" (Clase Internacional C21b).



5 Este invento se refiere a la producción de hierro metálico por la reducción directa de minerales de hierro en partículas en un procedimiento en el cual los minerales son fluidificados en una serie de lechos separados y reducidos por contacto con monóxido de carbono e hidrógeno y mezclas de éstos con otros gases. En particular, el invento se refiere a un procedimiento de esta clase en el cual oxígeno, o un gas oxigenado, es inyectado directamente en un lecho intermedio de la serie y quemado con combustible carbonoso para formar principalmente monóxido de carbono, dióxido de carbono y agua.

10 Son bien conocidos los procedimientos para la producción de hierro por la reducción directa de mineral de hierro que consiste esencialmente en óxidos de hierro que contienen óxido férrico o mezclas de óxido férrico y otros óxidos de hierro. En tales procedimientos, el mineral es tratado en un reactor vertical, o en varios reactores, donde están contenidos lechos fluidificados por gases ascendentes, a temperaturas que van en general desde unos 649° hasta justo por debajo de la temperatura de sinterización del mineral, es decir, unos 871° a unos 982° para la mayoría de los minerales. Se prevé en general una pluralidad de lechos escalonados o en serie, uno debajo del otro, en calidad de zonas de reducción separadas, operadas a las mismas temperaturas o a temperaturas elevadas diferentes.

25 Es usual prevenir un contacto a contracorriente entre los gases y el mineral, por ejemplo, introducir minerales de hierro oxídicos en partículas dentro del piso superior de un reactor y hacer circular el mineral hacia aba-

30

15.9.67

342833



jo desde un lecho fluidificado o uno siguiente mientras se
ponen en contacto consecutivamente los lechos individuales
con una corriente ascendente de gases reductores introduci-
dos o inyectados directamente en el piso final del reactor.
5 El estado de oxidación del mineral de hierro dentro de ca-
da lecho sucesivo de la serie es disminuido progresivamen-
te, al mismo tiempo que, simultáneamente, se oxida al me-
nos algo del gas reductor. Así, en los gases calientes, por
ejemplo, algo del monóxido de carbono del gas es oxidado
10 a dióxido de carbono y el componente hidrógeno es oxidado
a agua. En varios pisos, el mineral es reducido, por ejem-
plo, desde óxido férrico a óxido magnético de hierro (o una
mezcla que se aproxima a la composición de dicho óxido),
el óxido magnético de hierro (es decir, magnetita) es re-
15 ducido a óxido ferroso, y el óxido ferroso es reducido a,
sustancialmente, hierro metálico. Estas reacciones pueden
escalonarse de modo que cada una de ellas, de por sí, pue-
da subdividirse o realizarse en uno o más pasos o pisos
del proceso global. En general, al menos en una fase de re-
20 ducción del ferroso, final, desde donde se retira el hierro
producido, el producto de hierro metálico fluctúa desde a-
proximadamente 80 a aproximadamente 95% de hierro metálico.

El producto de hierro reducido retirado del paso
final de reactor puede fundirse o aglomerarse para formar
25 briguetas. Pueden introducirse en los lechos fluidificados
del procedimiento cal, óxidos alcalino-térreos, por ejemplo
los óxidos de calcio y de magnesio (magnesia), de modo que
aparezcan en el producto de hierro reducido en el momento
de la densificación. Cuando se hace esto, el producto final
30 puede contener desde aproximadamente 0,1 a aproximadamente

342833

5%, referido al peso del producto de hierro reducido, de estos materiales. En cualquier caso, el producto en partículas caliente del paso final es introducido, por ejemplo, a un tubo de subida y mientras está en contacto con la atmósfera de gas reductor, es transferido a una tolva. Desde la tolva, el producto en partículas es densificado, por ejemplo, alimentado a la distancia de agarre de un par de rodillos por medio de un dispositivo del tipo de tornillo, densificado y aglomerado a unos 746° hasta unos 777°. La prensa forma briguetas generalmente en relación mutua en tandem. Estas briguetas pueden tratarse en una criba rotatoria, enfriarse, seguirse tratando si se desea y apilarse luego para almacenaje o uso.

La mayoría de los procedimientos de reducción de mineral de hierro fluidificado utilizan gas generado exteriormente, es decir, mezclas gaseosas consistentes en monóxido de carbono e hidrógeno, o mezclas de éstos y otros gases, que son inyectadas mientras están calientes en el paso inferior del reactor. Tales mezclas gaseosas (con inclusión de algunos hidrocarburos que no han reaccionado) se forman en general exteriormente al reactor por la oxidación parcial de hidrocarburos o por reacciones de conversión por desplazamiento de agua-gas. En ciertos otros procedimientos, los hidrocarburos sin reaccionar han sido inyectados directamente en los procesos, por ejemplo, dentro un paso de reducción de ferroso, para generar una parte de los gases reductores in situ. Tales procedimientos, denominados en general de inyección directa o de inyección directa parcial, han demostrado no ser prácticas, principalmente debido en gran medida a las dificultades asociadas con

15.9.67

342885



la aportación de calor suficiente para las reacciones.

5 Sería muy deseable crear un procedimiento en el cual el potencial reductor del gas se emplee por completo en la reducción del mineral de hierro en una sola pasada por el reactor. Sin embargo, incluso los procedimientos de una sola pasada son en extremo costosos porque los gases reductores, según los minerales particulares que se estén reduciendo, se usan de manera ineficiente u existiría un gran pérdida resultante de la capacidad de producción del gas reductor si se desechara el gas después de una pasada. Esto aumenta considerablemente el coste del gas reductor, haciendo antieconómico el procedimiento.

10 El coste de la generación de gases reductores es un factor importante en el coste del gas. Los generadores de gas separados o independientes, en los cuales son oxidados parcialmente hidrocarburos combustibles con un gas oxigenado, por ejemplo, oxígeno, agua o vapor con o sin un catalizador, aunque producen un gas de síntesis útil, son caros y el coste de los generadores eleva el coste del gas. También, los gases salientes de esta zona han de ser enfriados normalmente para condensar y separar agua y dióxido de carbono y luego han de calentarse de nuevo antes de que puedan usarse para reducir el mineral de hierro. Los reactivos usados para preparar gases reductores, por ejemplo, hidrógeno puro, son costosos y algo peligrosos de manejar. El empleo del hidrógeno puro como gas reductor eleva el coste del gas reductor.

25 Otro problema en la obtención de un método eficaz y económico para la reducción directa de mineral de hierro supone el método de aportar el calor preciso para realizar

342833

5 las reacciones de reducción. La reacción de reducción con monóxido de carbono es ligeramente exotérmica si se usa monóxido puro; sin embargo, el elevado conte del monóxido de carbono puro hace antieconómico el aprovechamiento de esta ventaja. Por el contrario, la reacción de reducción usando hidrógeno como agente reductor es fuertemente endotérmica y han de aportarse grandes cantidades de calor para llevar a cabo esta reducción. Normalmente, se llega a un compromiso en el cual se usa una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno para llevar a cabo la reducción y se aporta el deficit neto de energía calorífica precisa. Sin embargo, el uso de una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno en un procedimiento de una sola pasada haría todavía elevado el coste del gas de síntesis.

15 Todos los intentos para hacer recircular un gas de síntesis que contiene grandes cantidades de monóxido de carbono han sido un fracaso. La solicitante ha encontrado que los gases que contienen grandes cantidades de monóxido de carbono reaccionarán vigorosamente en presenciade metales catalíticos, en especial superficies de metales ferrosos, como el hierro, para depositar carbon o temperaturas en la escala de 482° a 649°. La reacción resultante, en la cual se usan monóxido de carbono e hidrógeno para reducir mineral de hierro se lleva a cabo normalmente a temperaturas que van desde 649° a 871°. Con el fin de hacer recircular estos gases residuales es necesario enfriarlos hasta aproximadamente la temperatura ambiente y separar de los gases dióxido de carbono y agua producidos como resultado de la reacción de reducción y volver luego a comprimir y calentar estos gases y alimentarlos de nuevo a la

30 342833



parte inferior del reactor. Los problemas del depósito de carbono ocurren tanto al enfriar como al calentar el gas. El depósito de carbono en la gama de temperaturas de 482° a 649° desde gases que contienen grandes cantidades de monóxido de carbono ha producido el atascamiento y el fallo del equipo normal de caldeo, bombas y tuberías de transferencia. Ciertas formas de carbono generadas en reacciones con superficies de metales ferrosos han conducido asimismo a severos problemas de corrosión. Debido a la diferencia de presión entre la parte inferior del reactor y la parte alta del reactor, los gases de salida procedentes de la parte alta del reactor deben comprimirse de modo que puedan suministrarse a la parte inferior del reactor. Para separar eficazmente agua y dióxido de carbono de estos gases de recirculación, es deseable enfriar los gases hasta aproximadamente la temperatura ambiente y calentar luego las gases purificados de nuevo hasta temperaturas de unos 649° a 826° para su introducción en la zona de reducción. Asimismo, los gases calentados suministrarán calor a la zona de reducción, lo cual ayudará a llevar a cabo las reacciones de reducción que tienen lugar en la zona.

Con referencia al suministro del necesario calor para llevar a cabo las reacciones endotérmicas, se vió que era práctico suministrar todo el calor para la reducción por precalentamiento excesivo del mineral alimentado, porque a temperaturas muy altas ocurrirán sinterización, aglomeración, y desfluidificación del lecho fluidificado de mineral. Tampoco es práctico suministrar todo el calor a la zona de reducción de ferroso por un precalentamiento excesivo de los gases reductores frescos antes de alimentarlos a la

342833



zona de reducción por causa de la limitación de la temperatura del equipo de precalentamiento. Como no puede añadirse calor suficiente en la parte alta ni en la parte baja de la operación de reducción, es difícil obtener el adecuado calentamiento para el proceso de reducción. Este problema se resuelve en parte precalentando el gas de recirculación y el gas nuevo y suministro así calor a la fase final o última de la reducción. Sin embargo, el satisfactorio suministro de calor a las fases intermedias del proceso de reducción ha sido extremadamente difícil. También ha sido difícil controlar las reacciones a las velocidades deseadas en las fases inicial y final en que era necesario sobrecalentar el mineral en la fase inicial o el gas de reducción en la fase final. Sin sobrecalentarlos, se vió que los pasos intermedios eran deficientes en el calor requerido para reducir los minerales en esta fase. Los procedimientos conocidos de suministrar calor a las zonas de reducción y para hacer circular o recircular gases de reducción, han demostrado ser ineficaces y antieconómicos para realizar la reducción comercial directa de minerales de hierro. Estos procedimientos carecen también de flexibilidad en el manejo de los sólidos y en la puesta en contacto del gas, necesarios para llevar a cabo un procedimiento eficaz.

De acuerdo con el presente invento, se reduce mineral de hierro en una pluralidad de pasos o etapas hasta hierro metálico, utilizando el procedimiento por lo menos tres zonas separadas, sirviendo la zona inicial y una sucesiva, cada una, diversas funciones. La zona inicial o primera es una zona de precalentamiento y de pre-reducción

342833



para el mineral de hierro, y funciona también como zona de conversión de desplazamiento de agua-gas en la cual el monóxido de carbono, en presencia de óxido férrico, es convertido catalíticamente en dióxido de carbono mientras el agua es convertida en hidrógeno. La zona intermedia o sucesiva proporciona la etapa secundaria de reducción para convertir el mineral de hierro en hierro ferroso. Esta zona funciona también como zona de calentamiento y de combustión. En esta zona es inyectado oxígeno, o un gas oxigenado, por ejemplo aire, y quemado con combustibles carbonosos para suministrar calor adicional para la reducción, para generar más monóxido de carbono y algo de oxígeno de dióxido de carbono, y, quizás, algo de hidrógeno adicional y agua. Al alimentar la mezcla gaseosa desde esta zona a dicha zona inicial o precedente, entre otras cosas, el agua es convertida en hidrógeno. La zona o zonas finales son, principalmente, zonas de reducción en las cuales el hierro ferroso es reducido por contacto con gas reductor de elevada concentración en hidrógeno para producir hierro metálico. En un procedimiento preferido se prevén cinco zonas o pasos, siendo las tres últimas zonas (a saber, las zonas 3^a, 4^a y 5^a) aquéllas en las que se reduce el óxido ferroso y haciéndose funcionar estas zonas a temperaturas que van des unos 649^o a unos 871^o y a presiones que fluctuan desde la atmosfera a unos 10,50 Kgs/cm². En la última zona de la serie, en la cual es máximo el grado de metalización, se añade una cantidad sustancial de calor como calor sensible del gas reductor precalentado.

El presente invento considera la combinación de una zona de conversión por desplazamiento de agua-gas pre-



calentada a baja temperatura a la cual se introduce un mineral que contiene óxido férrico, o se forma en ella in situ, y una zona adyacente o sucesiva en la cual se reduce mineral y se quema oxígeno con combustible carbonoso para generar productos gaseosos que incluyen monóxido de carbono, dióxido de carbono y agua. Estas zonas van seguidas por una o más zonas de reducción de ferroso.

Alimentando el producto gaseoso o de salida de la zona de combustión a la zona de precalentamiento a baja temperatura, en presencia de óxido férrico en condiciones adecuadamente definidas, el agua puede convertirse en hidrógeno, mientras el monóxido de carbono es oxidado simultáneamente a dióxido de carbono. Este último puede separarse fácilmente del gas de salida de la zona de precalentamiento para dar un gas reductor regenerado a temperatura relativamente baja, disminuyendo esto las pérdidas de calor debidas al enfriamiento. Otra ventaja consiste en que sólo hay una corriente de gas a enfriar y purificar. Además, el gas con contenido relativamente bajo en monóxido de carbono puede inyectarse ventajosamente, con gas reductor de complemento si se desea, en la fase final de reducción de ferroso, disminuyendo esto las complicaciones que implica la operación de recalentamiento. Todavía, la mayor concentración de hidrógeno es especialmente deseable para reducir el óxido ferroso, que es más difícil de reducir que los otros óxidos de hierro. No solamente la reacción proporciona mayor poder reductor en el lugar preciso, sino que se alimenta calor suplementario para las reacciones de reducción. Y aún más, en las condiciones de menor temperatura la reformación de metano a partir de monóxido de carbono

342833



que ocurre normalmente para disminuir la eficacia de la
reducción y el hidrógeno producido, no tiene lugar. Esto
es así a pesar de las favorables consideraciones de equili-
brio esperados incluso a las más bajas temperaturas. Además,
5 la reversión de monóxido de carbono para producir carbono
libre es insignificante y, lo que es más, no hay en esen-
cia carburación de superficies metálicas.

Un gas oxigenado precalentado, aire por ejemplo,
o un combustible hidrocarbonado y un gas oxigenado preca-
10 lentado, por ejemplo aire, es así alimentado a la segunda
zona del reactor, o a la zona de calentamiento intermedia,
y quemado en ella. En un tipo de reacción de combustión,
el oxígeno se combina químicamente con un combustible
carbonoso, por ejemplo carbono o monóxido de carbono, o
15 ambos, in situ, para generar monóxido de carbono y dióxido
de carbono, o ambos. El hidrógeno que está presente es con-
vertido en agua. Es liberado calor por la reacción. En otra
reacción que está presente es convertido en agua. Es libe-
rado calor por la reacción. En otra reacción de combustión,
20 un combustible carbonoso, especialmente un combustible hi-
drocarbonado, es añadido directamente al proceso junto con
el oxígeno, o junto con un gas oxigenado, y el hidrocarbu-
ro es oxidado parcialmente con un cantidad deficiente del
oxígeno para dar temperaturas elevadas y para producir un
25 gas que consiste principalmente en monóxido de carbono e
hidrógeno que contiene algo de dióxido de carbono y agua.
Dependiendo de la temperatura y/o de la presión a las cua-
les se llevan a cabo las reacciones y de la relación de ai-
re a combustible añadidos o ya presentes en esta zona, la
30 cantidad de agua y de dióxido de carbono producidos pueden



controlarse muy aproximadamente. Estos gases funcionan también como gas reductor adicional para ayudar a la reducción de los óxidos de hierro sustancialmente a óxido ferroso. Por ejemplo, los óxidos de hierro alimentados a la zona de combustión consistirán primordialmente en Fe_2O_3 y Fe_3O_4 . Estos óxidos son reducidos a óxidos que consisten principalmente en FeO , aunque puede estar presente hierro metálico. La temperatura en esta zona puede ser controlada muy aproximadamente a cualquier valor deseado gobernado la proporción de la inyección de combustible y aire. Esto, a su vez, gobierna la temperatura del gas de salida a la zona precedente, así como el calor residual en el mineral reducido que es alimentado a la zona tercera o de reducción final de ferroso.

El oxígeno debe añadirse en cantidad suficiente para combinarse con los combustibles carbonosos dentro de la etapa de reducción. En general, se añaden a dicha zona de combustión desde aproximadamente 0,002 moles a aproximadamente 0,02 moles de oxígeno por mol de gas reductor. La cantidad de oxígeno inyectada puede ser justamentesuficiente para combinarse con los combustibles carbonosos presentes, incluyendo también el hidrógeno. Cuando un combustible hidrocarbonado procedente de un origen exterior es inyectado simultáneamente en la zona, la cantidad de oxígeno inyectada debe ser insuficiente para proporcionar la combustión completa del hidrocarburo añadido. El oxígeno, si se desea, puede ser inyectado en la parte alta de la zona o dentro del espacio de encima del lecho fluidificado, de por sí, para reducir al mínimo la nueva oxidación ferroso. Se obtiene una mejor distribución del calor, no obstante.

25 SEP 1959



te, inyectando el oxígeno, o el oxígeno y el hidrogeno-carburo, directamente dentro del lecho fluidificado.

5 Los gases de salida calientes de la zona de combustión son alimentados a la zona de calentamiento y reducción preliminares para el mineral de hierro, mientras que la temperatura del mineral alimentado a esta zona enfría rápidamente el gas a la zona de precalentamiento y aumenta la temperatura de reacción de la zona de combustión. Si la temperatura y el tiempo de permanencia de los gases en la zona de calentamiento y reducción preliminares se gobiernan adecuadamente, los óxidos de hierro presentes en la zona de reducción y calentamiento preliminares operarán como catalizador de desplazamiento de agua convirtiendo el monóxido de carbono en dióxido de carbono y cantidades molares iguales de agua en hidrógeno. En el caso de que no haya presente agua suficiente en los gases alimentados a esta zona, puede añadirse vapor de agua con el fin de llevar la reacción a terminación y obtener una cantidad máxima de conversión de la reacción $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$. El mineral de hierro que entra opera como catalizador de conversión para la reacción de conversión por desplazamiento de agua y, al hacerlo, el mineral es precalentado y secado por los gases calientes de salida de la reacción de gasificación y reducido parcialmente a un estado inferior de oxidación. 25 El mineral así precalentado es alimentado de modo continuo a la zona inferior, en la cual es reducido adicionalmente como antes hemos descrito.

30 Los gases de salida de la zona de calentamiento y reducción preliminares contienen cantidades sustanciales de hidrógeno, dióxido de carbono y agua, y cantidades muy



secundarias de monóxido de carbono, metano y nitrógeno. El que haya o no nitrógeno presente en absoluto, o cualquiera que sea la concentración en que se encuentre, ello dependerá en gran medida de si se usó aire, aire enriquecido en oxígeno, u oxígeno puro, como agente oxidante para la combustión parcial del combustible en la zona 2ª. Los gases de salida son enfriados por intercambio de calor con un fluido adecuadamente enfriado y, al enfriarse, se condensa y elimina sustancialmente todo el agua presente. Con preferencia, estos gases son enfriados hasta la temperatura aproximadamente ambiente ya que a la temperatura ambiente la separación del dióxido de carbono desde estos gases es más eficaz. Después de retirar el agua, los gases secos son puestos en contacto de manera conocida en la técnica para la separación de dióxido de carbono. Los gases así tratados son luego comprimidos y enviados a un horno de precalentamiento, donde su temperatura es aumentada hasta un valor sustancialmente por encima de la temperatura requerida para llevar a cabo la reducción en la zona 3ª. La Temperatura de reducción mantenida en la zona 3ª, en la cual el óxido ferroso es reducido a hierro metálico, puede gobernarse cuidadosamente ajustando la temperatura de precalentamiento de los gases reductores suministrados a esta zona. Por desplazamiento del monóxido de carbono de los gases de salida de la reacción de reducción a hidrógeno y haciendo recircular el hidrógeno, se obtienen economías importantes en el coste del gas reductor. El hidrógeno gaseoso de recirculación puede calentarse a la temperatura preferida para llevar a cabo la reducción en la zona 3ª por medios usuales sin carburación catastrófica.

342833



La presión en el reactor variará desde la muy alta en la zona 3ª a la baja de la zona 1ª, debido a las pérdidas de presión en los gases reductores que pasan por los lechos fluidificados de minerales de hierro en las zonas de reducción. No es rara una diferencia de presión de 1,05 a 14 kgs/cm², dependiendo de la altura del lecho. Teniendo esto en cuenta, las reacciones de reducción descritas pueden llevarse a cabo a presiones que varían desde la atmosférica hasta unas 56 kgs/cm² e incluso mayores.

Las temperaturas a las cuales se lleva a cabo la reducción pueden variar entre unos 482° hasta unos 982° y una variarán dentro de cada una de las zonas de reducción, dependiendo en parte del grado de terminación de la reacción de reducción realizada en esa zona.

El empleo de un gas oxigenado como gas de combustión y de hidrocarburos como combustible para generar el gas reductor representa los materiales de partida más baratos para producir un gas reductor. El procedimiento propuesto describe un método eficaz de hacer recircular los gases de salida procedentes de las zonas de reducción y de obtener la máxima capacidad de reducción para todos los constituyentes reductores generados en la zona de gasificación. Las diversas funciones de la zona de gasificación, es decir, la zona 2ª, como zona reductora y como zona de gasificación y como medio de proporcionar calor para llevar a cabo la reacción de reducción representa una sustancial economía en el coste y espacio para el equipo, y da medios para el calentamiento y la producción de gas reductor. El uso de la zona de calentamiento y reducción preliminares, es decir, de la zona 1ª, también como zona de conversión por desplaza-



miento, combina en esta zona única tres de las principales funciones requeridas para llevar a cabo un procedimiento eficiente. Esta zona supera también el problema de la carbonización catastrófica que ocurriría normalmente al enfriar y hacer recircular un gas de salida que contiene una gran cantidad de monóxido de carbono como gas movido en la zona de temperaturas preliminares el medio usado para enfriar estos gases, es decir, los sólidos de óxido férrico, desde las temperaturas presentes en la zona 2ª a las temperaturas presentes en la zona de conversión por desplazamiento contienen grandes cantidades de oxígeno, cualquier carbón que pueda depositarse como resultado de la reacción de carbonización será oxidado inmediatamente por el oxígeno del mineral de hierro, por dióxido de carbono o por el agua presente en la zona, venciendo de este modo el problema de la carbonización, como resultado del enfriamiento de los gases de recirculación. El problema de la carbonización catastrófica asociada al recalentamiento de los gases de recirculación antes de introducirlos de nuevo en la zona de reducción, es vencido en el procedimiento del invento convirtiendo el monóxido de carbono en dióxido de carbono y separándolo de los gases de recirculación, y haciendo recircular y precalentando así sólo el hidrógeno. La carbonización catastrófica, evidentemente, no es ya un problema con el hidrógeno. El procedimiento arriba descrito tiene la ventaja de la compacidad y de la flexibilidad considerable en el control de las condiciones de la reacción en cada una de las zonas porque existe suficiente energía térmica disponible para cualquiera de los tres lechos, según se desea. También, el gas con el máximo poder reductor, es decir

20.9.67

342833



hidrógeno sustancialmente puro, es proporcionado en cantidades abundantes en la zona en que se necesita un gas de elevada capacidad de reducción, es decir, en la zona 3ª, en que el FeO es reducido a hierro. El tiempo de permanencia requerido para realizar cada una de las reacciones descritas en las zonas de reacción puede ajustarse variando la altura del lecho en la zona o el diámetro de la zona o escalonando las zonas. El escalonamiento puede realizarse de la manera conocida en la técnica. El hidrógeno en exceso producido por el sistema puede retirarse, en lugar de ser devuelto en su totalidad a la zona 3ª.

Una ventaja de este procedimiento es que la reacción de reducción llevada a cabo en la zona 2ª en que el monóxido de carbono y el hidrógeno son los gases reductores es llevada a cabo a temperaturas sustancialmente mayores que la reacción de reducción en la zona 3ª, en que se usa hidrógeno como agente reductor. Los sólidos de mineral de hierro parcialmente reducidos, que circulan por gravedad desde la zona 2ª a la zona 3ª contienen una cantidad considerable de calor sensible en los sólidos, cuyo calor puede usarse para llevar a cabo la reducción endotérmica del hierro con hidrógeno. Por consiguiente, la cantidad de precalentamiento añadido en esta zona como calor sensible del gas reductor puede disminuirse. Esta situación proporciona más flexibilidad para satisfacer las exigencias térmicas del proceso.

El uso de presiones elevadas da como resultado diversas ventajas: el tamaño del reactor puede reducirse considerablemente, se favorece el mantenimiento de lechos fluidos en las zonas de reacción, la separación necesaria



de agua de la corriente de gases de recirculación puede efectuarse sin cantidades importantes de refrigeración, y la nueva puesta a presión del gas de recirculación para compensar la caída de presión en el sistema es más económica a las presiones más elevadas.

El dibujo adjunto ilustra diagramáticamente una forma del procedimiento de este invento. Aunque el dibujo ilustra una disposición de aparatos en que puede ponerse en práctica el procedimiento de este invento, no pretende limitar el invento al aparato o material particulares descritos, También ha de hacerse notar que las diversas piezas de equipo normal, tales como bombas, válvulas, conexiones eléctricas, equipo de intercambio de calor, etc. se han omitido del dibujo con el fin de simplificar las explicaciones del mismo.

La reducción de óxidos metálicos con un gas reductor que comprende monóxido de carbono e hidrógeno, o hidrógeno sólo, es bien conocida. Se han reducido de esta manera diversos óxidos metálicos con inclusión de los minerales de hierro, de níquel, de cromo, de vanadio y de titanio y similares. Este invento, sin embargo, se refiere principalmente a la reducción de óxidos de hierro a hierro metálico, se añadan los óxidos de hierro como tales desde el principio o se generen in situ en una fase temprana del proceso. De acuerdo con el presente invento, óxidos de hierro que consisten esencialmente en Fe_2O_3 y, quizás, algo de Fe_3O_4 , se reducen a hierro metálico de 90% o más.

Los combustibles hidrocarbonados usados de acuerdo con el presente invento para generar los gases reductores y el calor para llevar a cabo las reacciones de reducción



endotérmicas pueden seleccionarse de entre los hidrocarburos normalmente gaseosos, tales como el metano, el propano, el etano, el butano, o de entre los hidrocarburos normalmente líquidos tales como nafta ligera, fuel oil ligero, nafta pesada o aceite pesado residual. El gas natural, que
5 consiste esencialmente en metano, es un buen combustible para este procedimiento. El coste relativo de los diversos combustibles determinará la alimentación que de usarse. El combustible hidrocarbonado se oxida parcialmente con
10 cantidades deficitarias de oxígeno para producir los productos de combustión que contienen primordialmente monóxido de carbono e hidrógeno y pequeñas cantidades de dióxido de carbono y agua. El gas oxidante puede ser aire, aire enriquecido en oxígeno u oxígeno puro. Cuando se use aire,
15 habrá en los gases que se hacen circular una acumulación sustancial de gases inertes que consisten principalmente en nitrógeno, que deben purgarse del sistema. Si se usa oxígeno puro o aire enriquecido en oxígeno, se reduce la cantidad de purga requerida para mantener un funcionamiento
20 eficaz. No es inconveniente, sin embargo, que haya algo de nitrógeno presente en el sistema, ya que el nitrógeno aumenta la densidad de los gases de fluidificación y ayuda a fluidificar los lechos fluidos de mineral de hierro finamente dividido.

25 El óxido férrico de la zona 1ª que está siendo precalentado funciona como catalizador de conversión por desplazamiento de agua-gas y se renueva continuamente en esta zona y siempre se dispone de nuevo catalizador para llevar a cabo la reacción de conversión por desplazamiento de agua-gas. La reducción en esta zona es insuficiente
30



para producir hierro metálico y, por tanto, a pesar de las condiciones de equilibrio por lo demás favorables, no ocurre la formación de metano o de hidrocarburos superiores. No obstante, la reacción de desplazamiento agua-gas pasa en esencia al equilibrio mientras el óxido férrico es fácilmente deshidratado y reducido a óxido magnético de hierro. El uso del mineral de hierro alimentado en calidad de catalizador elimina la necesidad de un catalizador independiente para esta reacción. También en la zona 2ª, el mineral de hierro parcialmente reducido opera como catalizador para la reacción de gasificación que tiene lugar en esta zona en que el combustible hidrocarbonado es oxidado en parte y sometido a craking para producir carbono, monóxido de carbono e hidrógeno. No se usan catalizadores adicionales para el procedimiento y los dos catalizadores que normalmente se necesitarían son aportados por el hierro que se está reduciendo en realidad en el proceso.

El mineral de hierro presente está en forma de sólidos finamente divididos y las reacciones de reducción se realizan en lechos fluidificados por contacto directo de los sólidos fluidificados con gas reductor. Como se ilustra en el dibujo adjunto, se necesitan por lo menos tres zonas para llevar a cabo el procedimiento. Sin embargo, cualquiera de estas zonas puede dividirse todavía en dos o más lechos o pasos para proporcionar el grado deseado de escalonamiento de gases y sólidos y el tiempo de permanencia para que las reacciones tengan lugar en una zona particular. En una realización preferida, por ejemplo, la zona de conversión por desplazamiento de agua-gas y precalentamiento a baja temperatura se divide en una pluralidad de pasos para obtener una utilización mejor del calor. En una

342833



realización esencialmente preferida se emplean en la zona de conversión por desplazamiento de 2 a 7 aproximadamente e incluso más preferiblemente, de 2 a 3 pasos aproximadamente. Los pasos que contienen los lechos fluidificados de mineral de hierro varían entre 1,5 y 9 m de diámetro y aproximadamente 0,90 a 30 m de altura. En una operación con lechos fluidificados, la velocidad del gas usada depende del tamaño de las partículas y de la densidad del mineral y se elige de modo que los sólidos finamente divididos sean mantenidos en un lecho fluidificado turbulento denso que simula un líquido. Los sólidos finamente divididos sufren un extenso movimiento vertical y horizontal y asumen un nivel de pseudo-líquido. El mantenimiento del mineral en la forma de un lecho fluidificado durante la reducción queda asegurado haciendo pasar gas reductor y/o productos de combustión a través de los diversos lechos fluidificados. También, de manera semejante al agua, la presión en la parte inferior del lecho fluidificado será directamente proporcional a la altura de lecho fluidificado u de los gases de fluidificación que atraviesan el lecho hasta la parte alta del mismo. Es este cambio de presión al pasar por los diversos lechos fluidificados de sólidos finamente divididos el que debe ser compensado por una bomba la cual, al hacer recircular los gases recirculados en medida suficiente de modo que puedan introducirse en la parte baja del reactor. La bomba de recirculación debe compensar la diferencia de presión desde la parte alta del último lecho fluidificado hasta la parte baja del primer lecho fluidificado. La bomba debe compensar esta diferencia de presión cualquiera que sea la presión a que se lleva a cabo la reacción global de reducción.



Además de ser un factor importante en el mantenimiento de la fluidificación y en la disminución del tamaño de los reactores, el empleo de presiones elevadas simplifica la eliminación del agua de la reacción que se forma por la reacción de reducción y que está presente como agua libre procedente de la reacción de conversión por desplazamiento, y reduce el mínimo el efecto de la caída de presión que acompaña a la reacción de reducción. Es preciso separar el agua de la corriente de hidrógeno recirculada para impedir que el agua actúe como agente oxidante cuando se introduce en la zona de reducción de ferroso. Si se usa presiones elevadas, no se necesita una costosa refrigeración para condensar el agua de la corriente de recirculación. Otro factor que hace deseable el empleo de una presión elevada es que la nueva puesta a presión de la corriente del gas de recirculación para vencer la caída de presión que ocurre en las zonas de reacción de retirada del dióxido de carbono y del agua, es efectuada económicamente a presiones elevadas. A baja presión, por ejemplo, la atmosférica, la potencia requerida para compensar una caída de presión equivalente es sustancialmente mayor que la necesaria para compensar la misma caída de presión a presiones elevadas.

Como hemos descrito antes, el procedimiento del invento exige el uso de por lo menos tres zonas. La primera zona (o zonas) es una zona de calentamiento y reducción preliminares para el mineral, que funciona también como zona de conversión por desplazamiento de agua-gas y como zona de enfriamiento para el gas reductor. La segunda zona de gasificación en la cual se quema combustible carbono-



so. En general, se queman monóxido de carbono e hidrógeno con oxígeno, o se producen y queman por oxidación parcial de un combustible hidrocarbonado. Esta zona es también una zona de reducción primaria y también una zona de calentamiento. La tercera zona es, principalmente, una zona de reducción en que gases reductores de gran capacidad son puestos en contacto con hierro ferroso para reducirlo a hierro metálico. Los gases reductores de estas tres zonas pasan en contra-corriente a la circulación de sólidos, cuyos sólidos circulan desde la primera a la segunda y a la tercera zonas por acción de la gravedad. Estas tres zonas tienen el hierro presente en los lechos como lechos fluidificados de mineral y el hierro circula de manera muy parecida a como lo hace el agua al rebosar de una zona y caer en la siguiente, etc. Aun cuando el diseño del presente invento ofrece mucha flexibilidad para llevar a cabo la reacción, las condiciones dentro de cada zona deben ser controladas de modo que se favorecen las reacciones deseadas.

En la zona 1ª, que es la zona de calentamiento y reducción preliminares y de conversión por desplazamiento y de enfriamiento del gas, la temperatura se mantiene a unos 315-482° y, de preferencia, a unos 371-427°. Se obtiene esto controlando el calor sensible de los gases calientes introducidos en esta zona desde la zona 2ª y gobernando la cantidad de vapor de agua o de agua añadida a esta zona. Controlando la velocidad de alimentación del mineral de hierro a esta zona, el tiempo de permanencia del mineral en esta zona y la velocidad de introducción de gases desde la zona 2ª, la temperatura en esta zona puede ser controlada cuidadosamente al valor deseado. La presión en



5 el reactor, esto es, con inclusión de las zonas 1ª, 2ª y
3ª, variará entre aproximadamente la atmosférica hasta
unos 59,5 kgs/cm², con preferencia desde unos 4,90 a unos
45,50 kgs/cm². Sin embargo, la diferencia de presión entre
10 los gases salientes que abandonan la zona 1ª y la presión
existente en el fondo del lecho fluidificado de la zona
3ª puede variar entre 0,35 y 14 Kgs/cm². Esta diferencia
de presión dependerá en gran medida de la altura de los le-
chos fluidificados empleadas en el sistema y del número de
15 lechos fluidificados empleados. También hay una ligera cai-
da de presión cuando los gases salientes de la zona 1ª atra-
viesan la zona de separación de agua y los lavadores del
dióxido de carbono. Esta diferencia de presión, sin embar-
go, es pequeña en comparación con la caída de presión exis-
tente en el reactor entre las zonas 1ª y 3ª.

El mineral de hierro introducido en la zona 1ª
consiste principalmente en Fe₂O₃ y, quizás, algunos óxidos
inferiores, como el Fe₃O₄. Los gases salientes retiradas
de la zona 1ª contienen menos de 10% de monóxido de carbo-
no en volumen y, con preferencia, menos del 5% en volumen.
20 La cantidad de dióxido de carbono en esta zona se aumenta
sobre la existente en el gas saliente de la zona 3ª, debi-
do a la reducción de algo del mineral de hierro en esta zo-
na con monóxido de carbono. Asimismo, la cantidad de agua
25 en esta zona es aumentada sobre la existente en el gas sa-
liente de la zona 2ª, debido a la reducción parcial del mi-
neral con hidrógeno durante el ciclo de calentamiento pre-
liminar. La cantidad de agua presente se aumenta por cual-
quier cantidad de vapor de agua o de gua inyectada para
30 ayudar a la realización de la reacción de desplazamiento

21.9.67

342833



agua-gas.

La zona 2ª, que funciona como zona de calentamiento, zona de gasificación y zona de reducción, es hecha funcionar a una temperatura de 649-982º, preferiblemente a una temperatura de 815-927º. El mineral de hierro que fué precalentado en la zona anterior, es introducido en esta zona y reducido desde mineral consistente primordialmente en FeO y algo de Fe₃O₄. Por oxidación de monóxido de carbono o hidrógeno, o de ambos, o por oxidación parcial del combustible hidrocarbonado en condiciones controladas, la relación dióxido de carbono/monóxido de carbono y la relación agua/hidrógeno en los gases de salida de esta zona se mantienen por debajo del nivel de equilibrio requerido para la reducción de Fe₃O₄ a FeO. La relación de dióxido de carbono a monóxido de carbono puede ser de 1,5 a 5,25 y, con preferencia, de 3,0 a 4,6, y la relación de agua a hidrógeno puede ser de 0,9 a 9,0 y de preferencia de 3,0 a 6,7. Estos gases a estas relaciones son introducidas en la zona 1ª en la cual el monóxido de carbono reacciona con agua y es convertido en cantidades molares aproximadamente iguales de hidrógeno y dióxido de carbono. Algo de monóxido de carbono y de hidrógeno reaccionan con el mineral y lo reducen parcialmente. El combustible hidrocarbonado es mezclado con aire en la zona 2ª y oxidado parcialmente, siendo la relación atómica de oxígeno en el aire a la relación de carbono en el hidrocarburo de entre 0,5 a 3,0 y con preferencia, de entre 0,75 y 1,5.

Las condiciones de funcionamiento de la zona 3ª son sustancialmente menos críticas que las de la zona 1ª o la 2ª. Sin embargo, deben mantenerse de tal modo que la



reducción del FeO a hierro metálico en esta zona pueda llevarse a cabo efizcamente sin aglomerar y sinterizar el mineral. En esta zona, la tempertura es mentenida a 482-871º y, con preferencia, a 593-760º, para una eficaz reducción del FeO por el hidrógeno. Se introduce hidrógeno de pureza de 50 a 90% o más en esta zona y se oxida parcialmente a gua reduciendo el FeO y estando la relación de agua a hidrógeno en los gases que salen de esta zona por debajo de la requerida por las condiciones de equilibrio oara la reducción de FeO a Fe. La relación de agua a hidrógeno ne esta zona puede ser de 0,19 a 0,56 y, de preferencia, 0,32 a 0,47. Si se usa aire como gas oxidante introducido en la zona 2ª para oxidar parcialmente el combustible hidrocarbónico, una cantidad media de nitrógeno en los gases introducidos en esta zona será de 10 a 70%, de preferencia de 20 a 50% aproximadamente de estos gases. También, dependiendo del grado de terminación de la reducción en la zona 2ª y de la reducción en la zona 1ª, puede haber pequeñas cantidades de gas metano introducido en la zona 3ª con el hidrógeno recirculado. Esta cantidad es mantenida por debajo del 10% de preferencia por debajo de 5% del gas metano.

Dpendiendo de la presión a la cual se mantiene el sistema, los gases salientes a hacer recircular después de la reacción de conversión por desplzamiento pueden enfriarse por medios de enfriamiento indirecto adecuados a una temperatura de menos de 149º, proferiblemente de menos de 100º, por intercambio de calor indirecto con un fluido adecuado, por ejemplo, gas de recirculación frio. Puede realizarse por refrigeración adicional en enfriamiento suplementario, si es preciso, hasta aproximadamente la temperatu-

342833



ra ambiente. La cantidad de enfriamiento requerida para eliminar el agua dependerá de la presión a la cual se lleva a cabo la reacción.

5 Después de enfriar hasta temperatura aproximadamente ambiente, los gases de salida son introducidos a un lavador usual del dióxido de carbono.

10 Un lavador típico del dióxido de carbono es uno que supone el uso de una solución de lavado que es hecha recircular continuamente entre una columna de absorción y una columna de regeneración. La operación de lavado implica las operaciones de puesta en contacto de la mezcla gaseosa que contiene dióxido de carbono en una columna de absorción mantenida a presión superatmosférica de al menos 3,50 kgs/cm² man. con una solución de lavado que comprende una solución acuosa de un reactivo alcalino tal como carbonatos
15 alcalinos, fosfatos alcalinos alcanolaminas. El dióxido de carbono es absorbido en la solución y la solución es conducida desde la columna de absorción con vapor de agua. En ella, la presión sobre la solución es reducida, en general
20 al valor atmosférico o al menos sustancialmente por debajo de la presión en la columna de absorción. Luego, la solución caliente descomprimida sin enfriamiento intermedio sustancial es sometida a ebullición y separación con vapor en una operación a contra-corriente. En la operación de ebullición
25 y separación con vapor, la columna es mantenida a una presión que corresponde a temperaturas de ebullición de la solución fluctuando estas en general desde unos 79 a unos 140°. Luego, la solución regenerada es hecha recircular a la columna de absorción y tratada en ella a una temperatura que va desde
30 unos 79 a unos 140° y, en general, de no más de unos 30°C



por debajo de la temperatura de la solución que sale de la columna de regeneración.

5 Los gases secos, lavados del dióxido de carbono, son comprimidos de nuevo a continuación por medio de un compresor adecuado, en cantidad suficiente para ser reintroducidos luego en la parte baja del reactor. Esto, normalmente, exige un aumento de la presión de unos 0,35 a 7 Kgs/cm² man. Después de la recompensación, el hidrógeno recirculado es introducido en la parte baja del reactor pero, antes
10 de su introducción, es precalentado a unos 649-1093^o, más usualmente a 815-982^o. Este grado de precalentamiento será normalmente suficientemente alto para suministrar cualesquiera exigencias de calor a la zona de reducción de ferroso no aportados por el calor sensible del mineral de hierro
15 parcialmente reducido introuducido en esta zona.

Para una mejor comprensión del presente invento será hecha referencia al dibujo anejó que comprende un diagrama de flujo típico que ilustra las operaciones del procedimiento de acuerdo con el presente invento. Aunque el
20 dibujo ilustra una disposición de aparatos en la cual puede practicarse el procedimiento de este invento, no pretende limitar el invento a la instalación o a los materiales particulares descritos.

Se introduce mineral de hierro procedente de un origen exterior no mostrado en la zona 1^a por la tubería
25 13. Este mineral ha sido triturado adecuadamente en un molino, no mostrado, para producir partículas fluidificables con un tamaño medio que fluctúa desde unas 10 a unas 3000 micras. Una corriente de hidrocarburo es precalentado por
30 medios no ilustrados e introducida por la tubería 20 en la

21.9.67

342820



zona 2ª. Se introduce en la zona 2ª por la tubería 4 aire que ha sido precalentado por medios no mostrados. La zona 2ª es mantenida como lecho fluido y consiste principalmente en mineral de hierro en estado de FeO y una cantidad pequeña de como Fe₃O₄. El mineral de hierro es introducido en la zona 2ª desde la zona 1ª principalmente como Fe₂O₃ y Fe₃O₄ y es rápidamente reducido en la zona 2ª a FeO y Fe. La temperatura en la zona 2ª es controlada a unos 871ª gobernando la relación de combustible a aire introducidos en esta zona. El combustible inyectado en la zona 2ª es oxidado parcialmente por el aire para formar principalmente monóxido de carbono e hidrógeno y pequeñas cantidades de dióxido de carbono y agua. También tiene lugar algo de cracking del hidrocarburo para formar carbono e hidrógeno. Se producen dióxido de carbono y agua adicionales como productos de oxidación de monóxido de carbono e hidrógeno que son los productos de la reacción de oxidación de la reducción de Fe₃O₄ a FeO. Las relaciones de dióxido de carbono a monóxido de carbono y de agua a hidrógeno en esta zona están por debajo de los valores de equilibrio exigidos para la reducción de Fe₃O₄ a FeO. La relación de dióxido de carbono a monóxido de carbono es de 3,0 a 4,6 y la de agua a hidrógeno es de 3,0 a 6,7. La relación atómica de oxígeno en el aire a carbono en el combustible hidrocarbonado puede ser de 0,75 a 1,5. A medida que el mineral precalentado es introducido en la zona 2ª por el tubo de bajada 11, el mineral reducido en la zona 2ª rebosa al tubo de bajada 10 y es alimentado a la zona 3ª. Los gases de salida de la zona 2ª pasan a la cámara 9 y contienen arrastradas en ellos pequeñas partículas sólidas de mineral de hierro. Análogamente, los gases de salida de la zona 3ª pasan

a



a la cámara 38 y contienen arrastradas en ellos pequeñas partículas sólidas de mineral de hierro. El gas y los sólidos arrastrados son retirados de la cámara 9 (o de la cámara 38, según el caso) por la tubería 5 (o la 37) al separador ciclónico 6 (o 34), en el que los sólidos son separados y devueltos al lecho 2 (o 3) por la tubería 7 (o 35) y los gases exentos de sólidos son retirados del ciclón 6 (o del 34) por la tubería 8 (o 36) e introducidas en la zona 2ª de calentamiento y reducción preliminares (o en la zona 2ª). Estos gases fluidifican el mineral de hierro finalmente dividido de esta zona y precalientan el mineral de hierro en esta zona transfiriendo al mineral de hierro frío el calor sensible de los gases de salida de la zona 2ª. Aunque tienen lugar calentamiento y reducción preliminares del mineral de hierro en la zona 1ª, la función primordial de la zona 1ª es la de proporcionar un catalizador para convertir el monóxido de carbono y el agua de los gases de salida de la zona 2ª en dióxido de carbono e hidrógeno. Esta reacción de conversión se realiza hasta aproximadamente 90 a 95% de su terminación y los gases que salen de la zona 1ª son retirados por la tubería 16 y consisten principalmente en dióxido de carbono, hidrógeno, agua y nitrógeno y un poco de monóxido de carbono o metano, si los hay. Estos gases, que contienen algo de sólidos arrastrados son introducidos por la tubería 16 en el separador ciclónico 14 en el cual los sólidos son separados del gas devueltos por la tubería 15 a la zona 1ª y los gases libres de sólidos son retirados por la tubería 17.

Si se usa aire como gas oxidante para oxidar parcialmente este combustible en la zona 2ª, existe tendencia

21.9.67

342833



a la acumulación de nitrógeno y gases inertes en los gases de salida de la tubería 17. Estos gases pueden ser periódicamente purgados abriendo la válvula 18 y dejando que los gases escapen por la tubería 19. Los gases de salida de la zona 1ª se introducen luego por la tubería 17 en una zona adecuada 21 de intercambio de calor ddonde los gases son enfriados, por ejemplo, por intercambio indirecto de calor con el hidrógeno gaseoso frío de la tubería 31. En esta realización del invento, las reacciones de reducción son llevadas a cabo a una presión de unos 1,40 a 45,50 Kgs/cm2 man. y la diferencia de presión desde la parte baja de la zona 3ª a la parte alta de la zona 1ª es de unos 0,7 a 4,20 Kgs/cm2. man. Por consiguiente, los gases introducidos en el enfriador 21 están a la presión 0,70 a 44,80 Kgs/cm2. man. y, al ser enfriados por intercambio indirecto de calor en el enfriador 21 a una temperatura de 149º, algo o la totalidad del agua del gas es condensada y retirada por la tubería 24. Los gases reducidas así en su contenido de agua pueden introducirse en un segundo enfriador 22 donde se introduce agua de enfriamiento a temperaturas aproximadamente ambiente por la tubería 28 y se saca por la tubería 29. Los gases son así enfriados a temperatura aproximadamente ambiente y cualquier humedad residual se condensa y se retira. Los gases así secados son retirados por la tubería 26. El agua condensada del enfriador 22 es separada por la tubería 27.

Los gases secos, consistentes principalmente en hidrógeno y (O₂, SON RETIRADOS del enfriador 22 por la tubería 26 e introducidos en la zona 23 que contiene un disolvente selectivo para el dióxido de carbono, por ejemplo,

342833



monoetanolamina, para separar dióxido de carbono de los gases secos. El disolvente que contiene el dióxido de carbono absorbido es retirado por la tubería 30 y regenerado e introducido de nuevo en el lavador 23 del dióxido de carbono. El gas es retirado del lavador 23 por la tubería 31 y consiste principalmente en hidrógeno puro y cantidades secundarias de nitrógeno, dependiendo de que gas oxidante se usó en la zona de gasificación. Pueden estar presentes cantidades muy pequeñas de metano debidas a una combustión incompleta de los hidrocarburos introducidos en la zona 2ª. Sin embargo, cualquier incompleta de los hidrocarburos introducidos en la zona 2ª. Sin embargo, cualquier metano no oxidado en la zona 2ª puede ser oxidado en la zona 1ª por contacto con el mineral muy oxidado de esta zona; por consiguiente, estará presente en los gases de recirculación menos aproximadamente 10% de metano, preferiblemente menos de 5% de metano. Los gases fríos a aproximadamente 0,70 a 44,80 Kgs/cm². man. son comprimidos más por la bomba-compresor 32 en unos 2,80 a 4,20 Kgs/cm². man. y, debido a la compresión, su temperatura aumenta ligeramente y son retirados de la bomba por tubería 31 e intercambiador de calor 21 con los gases de salida calientes de la zona 1ª, donde las temperaturas son aumentadas desde aproximadamente la ambiente a unos 260-371º.

Los gases así precalentados son alimentados por la tubería 31 e introducidos en un horno adecuado 33 donde la temperatura es aumentada más, hasta un valor de aproximadamente 871 a 1204º. Usualmente, el hidrógeno de recirculación será aumentado en temperatura hasta 110-330º por encima de la temperatura de la zona de reacción 3ª, de modo

21.9.67

342833



que el calor sensible del hidrógeno proporcionará parte del calor requerido para llevar a cabo la reacción de reducción endotérmica de la zona 3ª. La temperatura en la zona 3ª para la ventajosa reducción a presiones de unos 1,40 a 42 Kgs/cm2 man. se mantiene a unos 593-760º. El hierro en esta zona es reducido de FeO hasta Fe de aproximadamente 90-98%. Usando hidrógeno sustancialmente puro como agente reductor en esta zona se obtiene el gas de máximo poder reductor donde se necesita más. La relación de agua a hidrógeno en esta zona es menor de 0,32-0,47. El hidrógeno introducido en esta zona está sustancialmente seco pero se produce agua como producto de oxidación de la reacción de reducción. La concentración de nitrógeno en los gases introducidos a la zona 3ª en que se usó aire enriquecido en oxígeno para quemar el combustible hidrocarbonado en la zona 2ª es de 10-30% aproximadamente en volumen. Un porcentaje o rendimiento calculado de la reducción por pasada en esta zona es aproximadamente 50% de la teoría. El hierro en esta zona rebosa el tubo de bajada 39 y es sacado de la zona de reacción y llevado a almacenaje o a tratamiento ulterior.

Es evidente por la anterior descripción que han sido vencidos varios de los inconvenientes básicos de la reducción directa de mineral de hierro. Se suministra amplio calor a cada una de las tres zonas y la cantidad de calor requerida en una zona dada puede regularse y controlarse cuidadosamente. El problema de la carbonización catastrófica durante el calentamiento del gas de recirculación ha sido superado introduciendo hidrógeno puro en la zona 3ª y, durante el enfriamiento, refrigerando los gases de recircu-

21.9.67

342833



lación en la zona 1ª por contacto con un mineral muy oxidado lo que reduce la tendencia del carbono a depositarse y acumularse en la zona. El procedimiento arriba descrito representa un mínimo de inversión en equipo y de dispositivos fijos porque dos de las zonas ejecutan dos o tres funciones rebajando de este modo el coste de la instalación necesaria. El coste del gas reductor es reducido sustancialmente haciendo recircular gases reductores sin convertir.

5

10

15

20

El invento es ilustrado todavía por el ejemplo siguiente: Gas natural en proporción de unos 2380 m³. por día precalentado a unos 482° y hecho reaccionar a una presión de unos 5,60 Kgs/cm². man. y una temperatura de unos 843° con unos 6810 m³ por día de aire que estaba precalentado a unos 649° para producir unos 12.760 m³ por día de gas de síntesis que comprende predominantemente hidrógeno y monóxido de carbono de una relación volumétrica de monóxido de carbono a hidrógeno de 0,5. El monóxido de carbono y el hidrógeno del gas reaccionan con mineral de hierro precalentado a una temperatura de 843° para reducir el mineral de hierro a FeO. Los gases de salida de esta zona contienen una relación de dióxido de carbono a monóxido de carbono de aproximadamente 0,23 y de agua a hidrógeno de aproximadamente 0,21.

25

30

Los gases de salida son puestos en contacto a contra-corriente en un lecho fluidificado con mineral de hierro frío, siendo el mineral de hierro precalentado a una temperatura de 371° y secado y el monóxido de carbono y el agua de los gases introducidos en la zona de precalentamiento son convertidos en dióxido de carbono e hidrógeno. Esta reacción tiene lugar a una temperatura de unos 371°. La conversión por desplazamiento de agua que tiene lugar en esta

22.9.67

342833

26 SEP



zona convierte de 90 a 95% de monóxido de carbono presente en dióxido de carbono por reacción con agua que es convertida en H_2 , dando una cantidad molar igual de hidrógeno. El contenido en monóxido de carbono de los gases de salida de esta zona es de 1,5% en volumen. Estos gases son enfriados y tratados adecuadamente para eliminar el dióxido de carbono y el agua y se obtiene gas hidrógeno seco libre de dióxido de carbono. La composición de este gas es como sigue: hidrógeno, 83%; nitrógeno, 14%; metano, 1%; otros, 2%. Este gas está a aproximadamente 4,55 kgs/cm².man. y es comprimido en una bomba adecuada a unos 8,40 Kgs/cm². man y calentado desde la temperatura ambiente aproximadamente hasta unos 871^o, lo que está aproximadamente 165% por encima de la temperatura de reducción en la zona de reducción de FeO a Fe que se mantiene a un valor de unos 705%. El hidrógeno así precalentado proporciona calor para la reacción endotérmica en esta zona y reduce el FeO a Fe y convierte algo de hidrógeno en agua. Se saca de la zona de reducción con hidrógeno un producto caliente que contiene aproximadamente 85% del hierro en la forma metálica que se trata adecuadamente para hacerlo no pirofórico y se almacena para uso posterior.

En la zona de gasificación en la cual se produjo el gas de síntesis y se inició la reducción, la relación atómica de oxígeno en el gas oxigenado respecto al carbono del metano es aproximadamente de 1,0. De acuerdo con este procedimiento, los gases de síntesis producidos en la zona de gasificación pueden hacerse recircular hasta extinción con aproximadamente 10% en volumen de purga periódica para mantener la concentración del nitrógeno entre 10 y 30%.

22.9.67

- 35 - 342833



N O T A

10 Los puntos de invención propia y nueva, que se
presentan, para que sean objeto de esta solicitud de Patente
de Invención, en España por VEINTE años, son los siguientes:

15 1.- Un procedimiento escalonado de reducción de
mineral de hierro, en el cual óxidos de hierro son fluidi-
ficados mediante gases ascendentes, reducidos, el gas de
salida del proceso es tratado por eliminación de agua y
dióxido de carbono para regenerar el poder reductor de di-
cho gas de salida, y en el cual se retira el hierro reduci-
do producido de una etapa final, caracterizado por la mejo-
20 ra que comprende: aportar combustible carbonoso y oxígeno
en una zona intermedia; quemar dicho combustible y reducir
el mineral de hierro oxidado a óxido ferroso a temperaturas
que van desde 649° a 982° para dar un gas de salida que in-
cluye monóxido de carbono, hidrógeno y agua; retirar el gas
25 de salida calentado y alimentado a una zona precedente con-
tigua, que contiene óxido férrico; precalentar y reducir
en parte el óxido férrico mientras se mantiene una tempera-
tura que va de 315° a 482° en dicha zona para convertir
agua en hidrógeno.

30 2.- El procedimiento de la reivindicación 1, en

342833



el cual dicha operación de precalentamiento y de reducción parcial se lleva a cabo en una pluralidad de etapas de precaldeo de preferencia en hasta siete etapas de precaldeo.

5 3.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el cual dicha aportación de combustible carbonoso y oxígeno en una zona intermedia consiste en inyectar un combustible hidrocarbonado y un gas oxigenado en dicha zona intermedia.

10 4.- El procedimiento de la reivindicación 3, en el cual vapor de agua procedente de un origen exterior es añadido directamente a dicha zona precedente para suministrar humedad adicional para conversión en hidrógeno.

15 5.- Un procedimiento para reducir mineral de hierro oxidado a hierro metálico, en el cual se incluye una serie de zonas de reacción que contienen mineral de hierro fluidificado y en el que el mineral es hecho pasar sucesivamente de una zona de reacción a otra y al mismo tiempo es reducido consecutivamente de óxido férrico a hierro metálico sustancialmente por contacto en contra-corriente
20 con gases reductores, incluyendo dichas zonas una zona inicial de precalentamiento y conversión que contiene óxido férrico, una zona intermedia de gasificación y reducción en la que el mineral parcialmente reducido se reduce aún más y una zona adyacente de reducción de ferroso, caracterizado por la combinación de operaciones que comprenden 1)
25 inyectar un combustible hidrocarbonado y un gas oxigenado en la zona de gasificación y reducción que contiene óxidos de hierro fluidificados y precalentados para someter a cracking y oxidar en parte el hidrocarburo para formar un gas
30 de salida que consiste en esencia en monóxido de carbono e



hidrógeno, y reducir simultáneamente los óxidos de hierro a óxido ferroso y cantidades secundarias de hierro metálico con formación de un gas de salida adicional que contiene agua y dióxido de carbono, al tiempo que se mantiene una temperatura de 649° a 982°, de preferencia de 815° a 927° dentro de dicha zona, 2) retirar óxido ferroso de la zona de gasificación y reducción y hacerlo pasar a la de reducción de ferroso, 3) alimentar gas de salida caliente desde la zona de gasificación y reducción a la zona de precalentamiento y conversión para reducir parcialmente el óxido férrico y para convertir el monóxido de carbono y el agua en exceso un gas de reacción que consiste esencialmente en dióxido de carbono e hidrógeno, para precalentar el mineral de hierro y para mantener una temperatura de 315° a 482°, de preferencia de 371° a 427° dentro de dicha zona, 4) retirar los óxidos parcialmente reducidos de la zona de precalentamiento y conversión y hacerlos pasar a la zona de gasificación y reducción, 5) retirar los gases de reacción de dicha zona de precalentamiento y conversión, separar dióxido de carbono y agua de ellos para formar un gas residual consistente en esencia en hidrógeno, 6) hacer pasar el hidrógeno gaseoso residual a la zona de reducción de ferroso y poner en ella en contacto entre sí el hidrógeno y el óxido ferroso al tiempo que se mantiene una temperatura que va desde 482° a 871°, de preferencia de 593° a 760°, para reducir de modo eficaz dicho óxido ferroso a hierro sustancialmente metálico, y 7) hacer pasar los gases generados en la zona de reducción de ferroso a la zona de gasificación y reducción.

6.- El procedimiento de la reivindicación 5, en

23.9.67

34263



el cual, después de la operación 7), el mineral de hierro es recuperado con una metalización del 50% al 99%.

5 7.- El procedimiento de la reivindicación 5, en el cual los gases de salida de la zona de gasificación y reducción tienen una relación de dióxido de carbono a monóxido de carbono de menos de 1,5 a 5,25 y una relación de agua a hidrógeno de menos de 0,9 a 9,0.

10 8.- El procedimiento de la reivindicación 5, en el cual el gas de salida procedente de la zona de reducción de ferroso tiene una relación de agua a hidrógeno de menos de 0,19 a 0,56.

15 9.- El procedimiento de la reivindicación 5, en el cual el gas de salida alimentado a la operación 3) del procedimiento, es alimentado con vapor de agua a la zona de precalentamiento y conversión.

10.- Un procedimiento escalonado de reducción de mineral de hierro.

20 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y representado en los dibujos que se acompañan, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y nueve hojas escritas por una sola de sus caras.

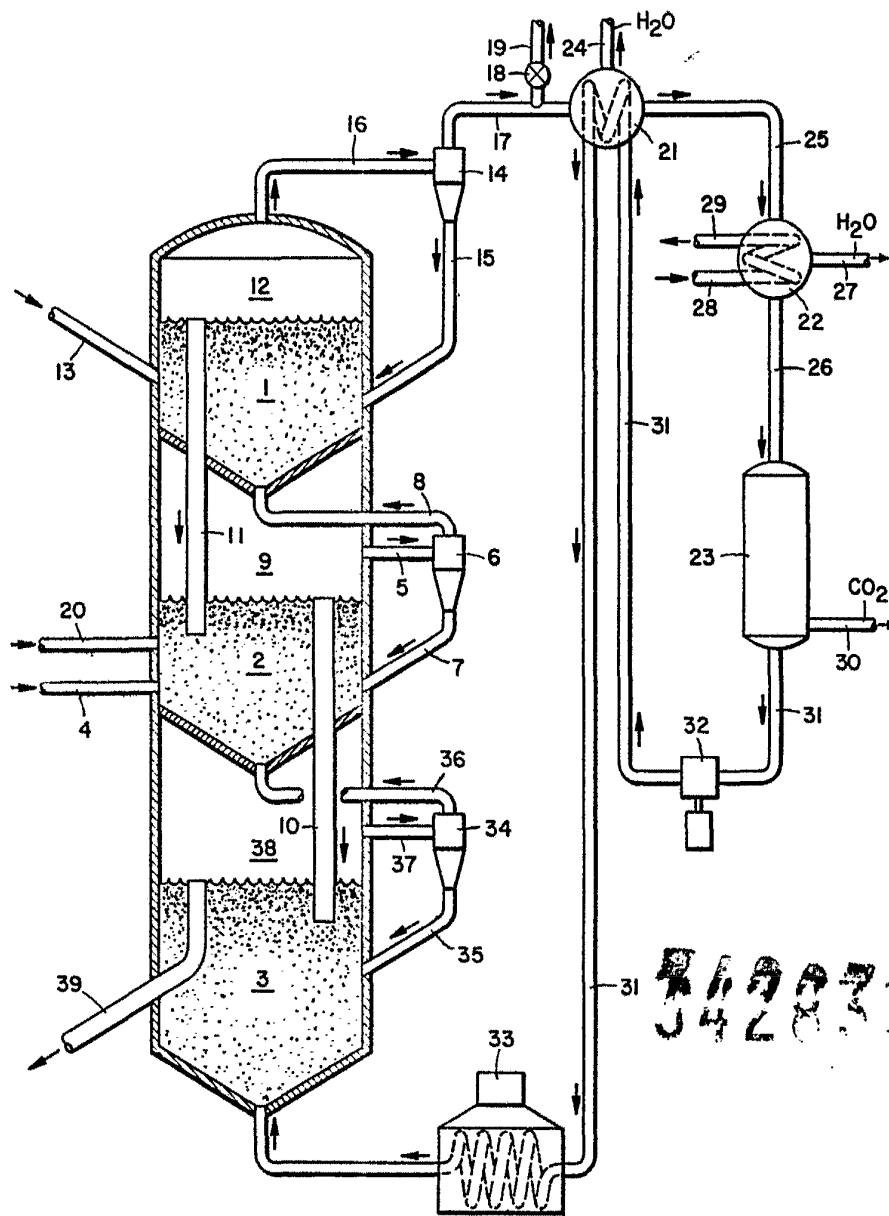
26 SEP. 1960

Madrid,

P.A.

Alberto de Ezpeleta
por Espeleta

342833



342833

Alberto de E. ...
Eng. Polym.