

368673

COMISION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE C-21
SUBCLASE B

PATENTE DE INVENCION

Case 4584.

Memoria Descriptiva

sobre:

24 JUN.



PROCEDIMIENTO Y APARATO PARA REDUCIR
OXIDO DE HIERRO.

Solicitante: MIDLAND-ROSS CORPORATION, entidad norteamericana,
residente en 55, Public Square, Cleveland, Ohio
44113, EE. UU. de A.



Este invento se refiere a un procedimiento y aparato para reducir óxido de hierro a hierro metálico utilizando un proceso continuo que emplea un gas reductor con un elevado contenido de H_2 y CO elaborado reformando catalíticamente una mezcla de hidrocarburo gaseoso y gas desprendido reaccionado procedente del proceso de reducción. El CO_2 más H_2O presente en el gas desprendido reaccionado se utilizan como oxidante para reformar el hidrocarburo, sin añadir oxidante modificador o reformante procedente de una fuente externa.

Este invento se refiere al terreno general de la reducción directa de materiales de óxido de hierro para reducir hierro metálico en estado sólido, denominado con frecuencia como esponja de hierro. Muchos investigadores han llevado a cabo experimentos, descubrimientos y trabajos en plantas piloto con una variedad de procedimientos



tos de reducción directa utilizando materiales carbonosos sólidos, fuel-oil o combustibles gaseosos como fuente de agente reductor. Este trabajo ha comprendido procesos discontinuos, procesos semicontinuos en condiciones de elaboración cíclica, y procesos continuos, sometiendo a

5. tratamiento óxido de hierro en forma de mineral en terrones, polvo o, en años recientes, nódulos o pastillas. Aun cuando se han realizado grandes esfuerzos y se han empleado grandes cantidades de dinero a este respecto en diversas partes del mundo, en su mayoría estos esfuerzos no han

10. llegado a conseguir un procedimiento aceptable a escala industrial, bien por razones técnicas, razones económicas o ambas.

En años recientes, como las exigencias o especificaciones de control de calidad del hierro y el acero acabado son cada vez mas estrictas, ha aumentado correspondientemente la necesidad de las industrias del hierro y el acero de disponer de una fuente económica de material de fundición con una elevada calidad. La presencia de

15. componentes extraños, como son el cobre y el estaño en la chatarra de hierro y acero, supone cada vez un mayor problema en estas industrias. Los nódulos o finos metalizados, elaborados por reducción directa de nódulos de óxido de

20. hierro o finos procedentes de concentrados de hierros, cuyos concentrados se encuentran generalmente libres de

25



componentes extraños indeseables, son materiales ideales de fundición para los hornos de elaboración del hierro y el acero eléctricos o sopladados con oxígeno. La barrera impuesta a la utilización de tales nódulos o finos metalizados, a escala industrial, en estas industrias ha sido principalmente el factor económico de producir nódulos o finos metalizados con el grado elevado de metalización necesario para una fundición directa económica.

Este invento se refiere además a un procedimiento de reducción caracterizado porque se produce gas reductor reciente mediante reformaje catalítico continuo de un hidrocarburo gaseoso como es el gas natural, propano y otro hidrocarburo fácilmente vaporizable para producir CO y H₂, y porque el oxidante utilizado para el reformaje del hidrocarburo es CO₂ y vapor de agua formado en el proceso de la reducción. La utilización de CO₂ y vapor de agua que se forma en el proceso de la reducción y que se encuentra presente en el gas desprendido reaccionado procedente del proceso de reducción como oxidante reformador, sin añadir oxidante como es el aire, oxígeno o vapor de agua procedentes de una fuente externa, se suele hacer en la industria del ramo, junto con un reformado catalítico continuo para producir un gas reductor rico en contenido de H₂ y CO, es un avance importante en el arte de la reducción directa que da por resultado una



eficacia térmica óptima.

Por lo tanto, este invento tiene por objeto proporcionar un procedimiento económico para reducir óxido de hierro a hierro metálico.

5. Otro objeto del invento es proporcionar un procedimiento perfeccionado para convertir nódulos de óxido de hierro en nódulos metalizados, en un reformador catalítico de hidrocarburo gaseoso para proporcionar una eficacia térmica general no alcanzada hasta el momento en la industria del ramo.
10. Otra finalidad del invento es proporcionar un procedimiento perfeccionado para reformar catalíticamente un hidrocarburo gaseoso con el fin de producir un gas reductor caliente que tenga un potencial reductor elevado y una proporción controlada de agentes reductores para alcanzar una eficacia térmica óptima.
15. Otro de los fines de este invento es proporcionar un procedimiento de reducción para reducir óxido de hierro a hierro metálico caracterizado porque se reforma un hidrocarburo gaseoso para producir CO y H₂ utilizando el oxígeno eliminado del óxido de hierro en forma de CO₂ y H₂O como oxidante para el reformado del hidrocarburo.
20. Otro fin más de este invento es proporcionar un aparato para convertir económicamente material de óxido de hierro al estado metálico.
- 25.



-5-

Otro de los objetos de este invento es proporcionar un procedimiento y aparato de reducción para convertir nódulos de óxido de hierro en nódulos muy metalizados, que se caracterizan porque el contenido de carbono en los nódulos metalizados se controla a un nivel conveniente controlando la proporción de agentes reductores respecto a los agentes oxidantes en el gas reductor.

Otro de los fines del invento es proporcionar un aparato para reducir óxido de hierro, cuyo aparato comprende medios para hacer reaccionar oxidantes en el gas gastado de la reacción de reducción con un hidrocarburo al objeto de producir el gas reductor para la reducción.

Otro objeto más de este invento es proporcionar el reformaje catalítico continuo de un hidrocarburo gaseoso utilizando CO_2 como oxidante principal de reformado, de una manera que proteja el catalizador reformante de la destrucción por la deposición de carbón procedente del hidrocarburo.

Los objetos anteriores y otros objetos y características del invento se harán más evidentes en el transcurso de la descripción detallada que sigue, tomando referencia del dibujo adjunto, en el que:

La fig. 1 es una ilustración esquemática del



equipo de elaboración y representa un esquema de avance de producción del proceso de elaboración del presente invento.

5. La fig. 2 es una vista de corte transversal de un horno reformador utilizado para llevar a la práctica el invento.

La fig. 3 es un gráfico que representa los requisitos térmicos del proceso general en condiciones variadas de operación.

10. La fig. 4 es un gráfico que ilustra la cantidad de gas reductor necesaria para el proceso general de elaboración en condiciones de operación variadas.

15. Se ha descubierto un procedimiento para la reducción directa y la producción de hierro y acero de gran calidad elaborando nódulos metalizados de calidad, con un grado elevado de eficacia térmica. Este proceso de elaboración utiliza el reformado catalítico continuo de un hidrocarburo gaseoso, como es el gas natural, propano u otro hidrocarburo fácilmente vaporizable, para producir CO y H₂ para el proceso de reducción, utilizando CO₂ y vapor de agua que se ha formado en la reacción de CO y H₂ con óxido de hierro en el proceso de reducción como oxidante de reformado. El reformado catalítico continuo se realiza mediante el uso de un lecho de catalizador calentado indirectamente. El proceso es capaz de producir también nódulos metalizados con un contenido controlado de carbón, lo

20.

25.



21 JUN

5. cual hace que los nódulos sean además atractivos como material de fundición. El procedimiento comprende perfeccionamientos en la tecnología del reformaje catalítico de hidrocarburo gaseoso para producir un gas reductor con un contenido controlado y elevado de agente reductor (H_2 y CO) con relación al contenido de oxidante (H_2O y CO_2), lo cual tiene importancia no solamente con relación a la eficiencia térmica general, sino también con relación a la obtención de un elevado grado de metalización de los nódulos en un tiempo de elaboración razonable.

10. Refiriéndonos ahora a la figura 1 del dibujo, se ilustra de un modo general por el número 10 un horno de reducción del tipo de cuba vertical, que tiene una tolba de alimentación 12 montada en la parte superior del mismo en la que se alimentan nódulos de óxido de hierro 14 u otras masas, aglomerados, o terrones conteniendo óxido de hierro. Los nódulos 14 descienden por la acción de la fuerza de gravedad al horno de cuba 10 desde la tolba 12 a través de un conducto de alimentación de nódulos 16. En la parte inferior del horno de cuba 10 se encuentra un conducto de nódulos de descarga 18. Un alimentador de descarga de nódulos 20 de tipo tradicional, como puede ser un alimentador eléctrico vibrador, se encuentra situado por debajo del conducto de descarga 18 y recibe nódulos metalizados procedentes del conducto de



descarga 18, estableciendo de este modo un descenso por gravedad del nódulo cargado en el horno de cuba 10.

5. En la parte superior del horno de cuba 10 se encuentra un sistema de busa y tobera, indicado de un modo general en 22, a través del cual se introduce gas reductor para que fluya en sentido ascendente y en contra de la corriente con relación a los nódulos 14 y salga del horno a través del conducto de extracción o expulsión de gases 24, según indican las flechas, situado en la parte superior del horno. El tubo alimentador de nódulos 16 se
10. extiende por debajo del conducto de escape 24, cuya disposición geométrica, crea una cámara impelente de desprendimiento del gas reaccionado 26 que permite que el gas se desprenda generalmente de una forma simétrica de la línea
15. de descenso de la carga de nódulos y fluya libremente al conductor de extracción o escape.

En la parte inferior del horno 10 se habilita un sistema de recirculación de circuito cerrado, indicado de un modo general en 27, para enfriar los nódulos antes
20. de su descarga y comprende un enfriador indirecto 28, un ventilador impelente 30 de recirculación de gases, una boca de admisión de gas 32 y una boca de salida de gas 34. El ventilador impelente 30 está situado en un conducto de admisión 31 que se dirige del enfriador 28 a la
25. boca de admisión de gas 32 que es un elemento de gas situa-



do dentro del horno 10. La boca de salida de gas 34 está situada por encima de la boca de admisión de gas 32 y se encuentra conectada al enfriador 28 por medio de un tubo 33.

5.

Para generar gas reductor caliente se utiliza un horno reformador 38, con quemadores de combustible 40, un conducto de humos 42 y una pluralidad de cambiadores de calor indirectos, tubos catalizadores 44, calentados externamente, de los que solo se ilustra uno. El gas reductor fluye de los tubos catalizadores 44 al sistema de busa y tobera 22 a través de un conducto de gas 46 que contiene un analizador-regulador de gas 47.

10.

15.

El gas reaccionado que sale del horno de cuba 10 a través del tubo o conducto de escape 24 fluye a un enfriador-depurador de gas 60 donde se enfría el gas y se limpia de polvo. Aunque este enfriador-depurador 60 puede ser de cualquier tipo tradicional, el tipo preferido es un enfriador de contacto directo por agua, como es una torre de rectificación de relleno y de contracorriente con el gas fluyendo en sentido descendente y el agua refrigerante en sentido descendente por la acción de la gravedad a través del relleno. La temperatura de condensación del agua del gas reaccionado que sale por el tubo de extracción o escape 24 será considerablemente mayor que la temperatura del agua refrigerante prevaleciente

20.

25.

21 JU



5. en general, y es conveniente para obtener una eficacia térmica el condensar lo más posible del vapor de agua del gas. Una torre de rectificación de relleno y de contracorriente es muy eficaz para conseguir este resultado, puesto que el gas puede enfriarse fácilmente prácticamente a la temperatura del agua refrigerante.

10. Una mayor parte del gas reaccionado que sale del enfriador-depurador 60 se alimenta a un compresor de gas 62 a través de un conducto 64. Gas natural, propano, u otro combustible de hidrocarburo en forma gaseosa proporcionado por una fuente de combustible 65 se mezcla en una mezcladora 68 con el gas reaccionado enfriado que sale del compresor 62. La cantidad de hidrocarburo mezclada se controla por medio de una válvula 65 sensible a un analizador-regulador de gas 47 que actúa para regular el contenido de CO_2 (u otro componente) en el gas reformado que sale de los tubos catalizadores 44. Para la puesta en marcha y detención del dispositivo se utiliza un gas inerte de purga. Un método para obtener este gas de purga, que es sólo necesario de una forma intermitente y en cantidades relativamente pequeñas, es el de extraer y enfriar una parte de los productos de combustión generados en el horno reformador 38 por los quemadores 40. Esto puede conseguirse por un conducto 69 que se dirija del horno reformador 38 a la mezcladora 68, cuyo conducto tiene una válvula 25.



vula 70 y un enfriador 71 en el mismo.

5. Un tubo 32 proporciona comunicación entre el tubo 64 y los quemadores 40, a través de cuyo tubo el resto del gas enfriado y depurado fluye a los quemadores con el fin de utilizar el combustible contenido en el gas excedente. Situados dentro del tubo 72 se encuentran un respiradero 73 una válvula 74 y un elemento sensor de la presión 76. El valor térmico del gas reaccionado enfriado excedente que arde en los quemadores 40 no es suficiente para satisfacer toda la demanda térmica del horno reformador 38. Se suministra combustible suplementario, que puede ser cualquier combustible apropiado disponible como es el fuel-oil o gas natural, a los quemadores 40 por medio de una fuente suplementaria de combustible 78 conectada al tubo 72 por medio de un conducto 79 que tiene una válvula de regulación de flujo 81 en el mismo.
- 10.
- 15.

- El aire para la combustión en los quemadores 40 en el horno reformador se suministra por medio de un ventilador impelente apropiado 80. El horno reformador 38 funciona normalmente a una temperatura comprendida entre 982 y 1,038°C. A esta temperatura de funcionamiento del horno, resulta económico el disponer de un recuperador 82 para precalentar el aire de combustión para los quemadores 40, a una temperatura del orden de 426 a 760°C, por medio de cambio de calor con el gas de la
- 20.
- 25.



21 JUN 1964

5. combustión que sale del horno reformador 38 a través de un conducto de humos 42. Este aire precalentado es llevado a los quemadores 40 a través de un conducto 84 que sale del cambiador de calor 82 y reduce al mínimo la cantidad de combustible suplementario necesaria de la fuente de combustible 78 para el proceso de elaboración. El recuperador 82 está provisto de un tubo de ventilación 86 por el que se expulsan los gases de la combustión.

10. El flujo de combustible suplementario procedente de la fuente 78 es regulado automáticamente por la válvula de regulación de flujo 81 situada en el conducto 79 en respuesta a un elemento de regulación de temperatura situado en el horno reformador 38. Se utiliza equipo normal de regulación aire/combustible, no ilustrado, para dosificar el flujo de aire de combustión a los quemadores 40 en respuesta a los valores del flujo y Btu del gas reaccionado y combustible suplementario suministrado a los quemadores.

20. En el caso de que el gas reaccionado en el tubo 24 no se encuentre excesivamente cargado de polvo, la parte de este gas se alimenta a los quemadores 40 del horno reformador puede desviarse al enfriador-depurador 60, según se indica por medio de la línea discontinua 72'. Los quemadores 40 tolerarán una cierta cantidad de polvo, mientras que el gas reaccionado suministrado a los tubos re-

25.

21 JUN. 1959

formadores 44 deberá tener la menor cantidad prácticamente posible de polvo para evitar el cegamiento u obstrucción del lecho catalizador.

- Refiriéndonos a la figura 2, que ilustra
5. detalles de un dispositivo de un horno reformador 38, de preferencia, se sujeta una conexión de admisión de mezcla 92 empleando medios apropiados al extremo inferior del tubo catalizador 44. El tubo catalizador 44 está fabricado con una aleación termo resistente, preferiblemente
 10. de una calidad apropiada para trabajar a una temperatura comprendida entre 925 y 1.093°C. Para calentar previamente la mezcla a la temperatura de reformado, el extremo del tubo 44 de admisión de gas que en el dibujo se ilustra en la parte inferior, pero que, si así se desea, podría encontrarse
 15. en el extremo superior, está relleno de terrones refractarios no catalíticos 94 sostenidos sobre una criba apropiada 96. A la salida de los terrones refractarios 94 se encuentra un lecho de catalizador 98, que puede ser generalmente un catalizador portador de níquel. En el
 20. extremo de salida del tubo de catalizador 44 se encuentra una pieza postiza de aleación termo resistente revestida de aislamiento 102 que sirve para reducir las pérdidas de radiación térmica en el extremo de salida del tubo. El tubo o conducto 46 va unido a una pieza postiza
 25. 100 y transporta gas reductor caliente al horno de cuba 10. El tubo 46 está preferiblemente revestido de ladri-



21.

llo aislante apropiado 104 para reducir las pérdidas térmicas.

5. La temperatura del gas reductor caliente que sale de los tubos de catalizador 44 se encontrará generalmente a una temperatura de 93 a 149° por encima de la temperatura preferida para el funcionamiento del horno de cuba 10. Con el fin de enfriar el gas reductor a una temperatura controlada para su introducción en el horno de cuba 10 se mezcla una parte del gas reaccionado enfriado del tubo o conducto 64 con el gas reductor caliente del tubo o conducto 46 por medio de un sistema de regulación 48 que tiene un tubo de regulación 50, un ventilador impelente 52 y una válvula de regulación de flujo de gas 54 sensible a un elemento sensor de temperatura 56. Aún cuando podrían emplearse otros medios para regular la temperatura del gas reductor que penetra en el horno de reducción independientemente de la temperatura del gas que sale de los tubos de catalizador, es preferible emplear el dispositivo anterior. El reciclado en el horno de cuba 10 de una parte del gas reaccionado enfriado sirve para mejorar la eficacia térmica del proceso en general. El gas reaccionado enfriado tiene un valor reductor útil en virtud a que se ha enriquecido en contenido de CO y H₂ por la eliminación por condensación de algo de vapor de agua en el enfriador-depurador 60.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Para poner en marcha el horno reformador 38,



- éste se pone a la temperatura de trabajo por medio del aire impelido por el ventilador 80 y el combustible procedente de la fuente 78, y el horno de cuba 10 se llena con nódulos de óxido fríos. Los productos de combustión del horno reformador 38 son aspirados a través del conducto 69, enfriados en el cambiador de calor 71 e introducidos a la mezcladora 68. El compresor 62 se pone entonces en marcha y se purga toda la instalación de aire abriendo el respiradero 73 situado en el conducto 72.
5. Después de la purga, se admite gradualmente hidrocarburo gaseoso en la mezcladora 68 y se comienza el reformado, utilizando el CO_2 y vapor de agua residual de los productos de combustión como oxidante de reformado. Después de haberse calentado los nódulos en el horno de producción
10. y de haber comenzado a reducir, y después de haberse formado CO_2 y vapor de agua en el horno de reducción, se corta el flujo de los productos de combustión a la mezcladora 68 a través del conducto 69. Cuando el gas reaccionado procedente del horno de reducción ha alcanzado un valor
15. adecuado Btu para arder en el horno reformador, se cierra el respiradero 73 en el conducto 72 y se abre la válvula 74.
- 20.

- El hidrocarburo admitido en la mezcladora 68 procedente de la fuente 66 se reforma en los tubos de catalizador 44 para producir CO y H_2 haciéndolo reaccionar
- 25.



- con CO_2 y vapor de agua residual en el gas reaccionado enfriado que se alimenta en la mezcladora 68 desde el compresor 62. La cantidad de hidrocarburo admitida deberá aproximarse pero no exceder de la cantidad necesaria para
5. una reacción estequiométrica con el CO_2 y vapor de agua en el gas reaccionado enfriado. La cantidad de gas reaccionado enfriado alimentada del compresor 62 se regula a un régimen deseado. Igualmente, se regula el flujo de hidrocarburo para mantener la relación deseada, respecto al
10. flujo de gas reaccionado enfriado. Así, la mayor parte del oxidante necesario para el reformaje se suministra por medio de los nódulos de óxido de hierro. Durante la puesta en marcha, el ventilador impelente 80 actúa como fuente original de oxidante, pero después de la reducción
15. de los nódulos y de haberse recerrado la válvula 70, el oxidante necesario sale de los nódulos.

- El gas reductor caliente, que comprende CO y H_2 producido en el horno reformador 38, es llevado por el conducto 46 al sistema de busa y tobera 22 y al horno de cuba 10 en el que sirve para calentar y reducir los
20. nódulos. La temperatura del gas reductor se mantiene preferiblemente entre unos 704 y 788°C por medio del sistema de regulación 48 para evitar que se peguen entre sí los nódulos metalizados. El gas reductor reacciona con nódulos
25. de óxido de hierro, metalizando de este modo dichos



nódulos y produciendo CO_2 y H_2O . El gas reaccionado, que contiene una cantidad apreciable de H_2 y CO , sale del horno a través del conducto 24 y pasa a través del depurador-enfriador 60. El depurador 60 elimina una parte sustancial del agua y polvo del gas reaccionado. La mayor parte del gas depurado es transportada a través del ventilador impelente 62 a la mezcladora 68 donde se mezcla con hidrocarburo procedente de la fuente de suministro 66. La mezcla pasa entonces a través de los tubos de catalizador calentados 44 donde el CO_2 y H_2O reacciona con el hidrocarburo para producir el gas reductor para el horno de reducción. De este modo se habilita un sistema cerrado en el que oxidante necesario para reaccionar con el hidrocarburo y producir el gas reductor es suministrado por el óxido de hierro que se reduce sin depender de una fuente externa de oxidante.

La relación de agente reductor (CO más H_2) a oxidante (CO_2 mas H_2O) se mantiene preferentemente a 9:1 o a un valor mayor por medio del analizador-regulador 67 que sirve para regular el flujo de hidrocarburo a mezcladora 68.

En la química del reformaje de hidrocarburo, cada metro cúbico de CO_2 reaccionado con carbono del hidrocarburo produce dos metros cúbicos de CO , y cada metro cúbico de vapor de agua reaccionado con carbono del hi-

21 JUN.



drocarburo un metro cúbico de CO y un metro cúbico de H₂. Además de esta dilatación de volumen, el radical de hidrógeno en el hidrocarburo se convierte en H₂, lo cual supone una expansión adicional de volumen. Así,

5. saldrá por los tubos de catalizador en el conducto 46 un volumen normal considerablemente mayor de gas que el que penetra en los tubos de catalizador procedente de la mezcladora 68.

10. Durante las reacciones de reducción que tienen lugar en el horno de cuba 10, el gas reductor suministrado al horno no experimenta cambio de volumen antes de salir al conducto de extracción o escape 24. Así, cada metro cúbico de CO reaccionado con óxido de hierro produce un metro cúbico de CO₂, y cada metro cúbico de H₂ reaccionado con óxido de hierro produce un metro cúbico de vapor de agua.
- 15.

20. Puesto que el horno de cuba 10 es esencialmente estanco en el conducto de alimentación de nódulos de 16 y conducto de descarga 18, el volumen de gas que sale del horno a través del conducto 24 es esencialmente el mismo que el que penetra en el horno a través del sistema de conducto 46.

25. En el enfriador-depurador 60, el gas reaccionado experimenta una disminución de volumen debido a la condensación de una parte, o de la mayor parte, del vapor



- de agua que se ha formado en el tubo de cuba 10. No obstante, esta disminución de volumen es considerablemente menor que la expansión o dilatación de volumen que tiene lugar durante el reformaje en los tubos de catalizador 44. Así, habrá un exceso de gas reaccionado enfriado en conducto 64 si se compara con el que pasa por el compresor 62. Este exceso de gas se utiliza en los quemadores de combustible 40 para proporcionar calor al horno reformador 38 y sirve para proporcionar una parte muy sustancial del calor necesario para los tubos de catalizador 44. Por lo tanto, es preferible utilizar todo el exceso de gas reaccionado enfriado disponible. A este fin, el elemento sensor de la presión del gas 76 se emplea para accionar la válvula de regulación de flujo 74 en el tubo de excedente 72 que sale del tubo o conducto para imponer automáticamente una contrapresión en el tubo o conducto 64. Este sistema de regulación de contrapresión afecta al menos tres condiciones de operación: primera, el compresor 62 funciona con una presión positiva de gas en su boca de admisión que mejora su eficacia de bombeo; segunda, el horno de cuba 10 funciona con una presión positiva en la cámara impelente 26 que evita la fuga de aire a la instalación a través del conducto de alimentación de nódulos 16. Y, tercera, cualquier cantidad en exceso de gas reaccionado enfriado que hubiera
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

21 JUL 1954

disponible fluye a los quemadores 40 a través del conducto 62 debido a la presión positiva regulada existente en el mismo.

- Refiriéndonos a la figura 3, se ilustra la
5. demanda total de combustible del proceso general en función a la relación de agente reductor (CO mas H_2) a oxidante (CO_2 mas H_2O) en el gas reductor. La demanda total de combustible se expresa en términos de Btu por libra de
10. hierro metálico producida en el horno de reducción, basada en la conversión de nódulos de óxido de hierro de hematita de gran calidad a nódulos muy metalizados. El gráfico indica la ventaja que ofrece el producir un gas reductor con una elevada proporción o relación de agente reductor a oxidante. Se observará que cuando la relación
15. de agente reductor a oxidante es de aproximadamente 9:1, la curva experimenta una pronunciada ascensión.

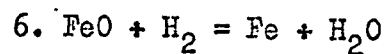
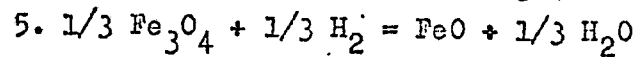
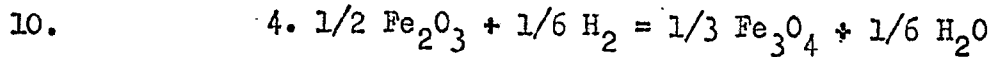
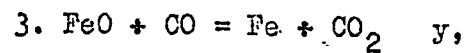
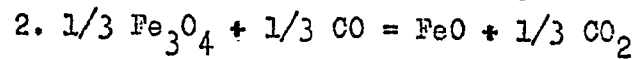
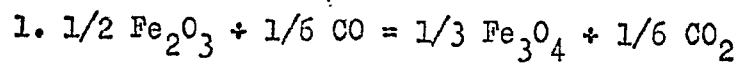
- Refiriéndonos a la figura 4, la cantidad de
20. gas reductor que debe suministrarse al proceso de elaboración, por libra de hierro metálico producido se indica como una función de la relación de agente reductor a oxidante en el gas reductor. La cantidad de gas reductor que debe suministrarse al proceso de elaboración ejerce una marcada influencia en el tamaño del reformador 36, en el tamaño del horno de cuba 10 y en el tamaño y cantidad de la
25. fuerza de que debe disponer el compresor 62, que de hecho



gobierna el proceso de elaboración.

Con relación al procedimiento básico de reducción directa, la reducción de hematita (Fe_2O_3) a hierro metálico (Fe) con monóxido de carbono o hidrógeno tiene en lugar en etapas según las reacciones que

5. siguen, cada una de ellas basadas en un mol de hierro.



En cualquier proceso de reducción directa práctico, los agentes reductores CO y/o H_2 en el gas reductor no pueden hacerse reaccionar hasta su agotamiento en el horno de reducción debido a los oxidantes CO_2 y H_2O que se forman a medida que continúa la reducción. El límite extremo de utilización del CO y/o H_2 en la etapa de reducción está definido por una relación de

20. equilibrio de CO a CO_2 y de H_2 a H_2O . Esta relación puede determinarse experimentalmente o bien calcularse utilizando datos termodinámicos publicados. Por ejemplo, las relaciones para las ecuaciones (1) a (6) citadas anteriormente, son las siguientes a 760°C :



21 JUN. 1969

1. $\text{CO}/\text{CO}_2 = 1 \times 10^{-5}$
2. $\text{CO}/\text{CO}_2 = 0,62$
3. $\text{CO}/\text{CO}_2 = 1,65$
4. $\text{H} / \text{H}_2\text{O} = 1,4 \times 10^{-5}$ y,
5. $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O} = 0,70$
6. $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O} = 2,0$

10. En un horno de reducción del tipo de cuba y de contracorriente, cuyo tipo de horno está adaptado particularmente para un tiempo de retención o permanencia de sólidos de tres a cuatro horas en la zona de reducción así como un excelente contacto de los sólidos con el gas, se puede hacer que las reacciones anteriores se realicen prácticamente en equilibrio. Los gráficos ilustrados en las figuras 3 y 4 estan basados en las reacciones llevadas a cabo en equilibrio en el horno de reducción y utilizando gas natural normal con un elevado contenido de metano como fuente de hidrocarburo gaseoso para el reformador. Los gráficos están basados tambien en la práctica normal de ingeniería de los expertos en la materia

15. respecto al tamaño y diseño debidos de los componentes principales ilustrados en la figura 1 como son el horno de cuba 10, el horno reformador 38 y el cambiador de calor 82.

25. Con relación al asunto general del reformado del hidrocarburo gaseoso, se utiliza con profusión vapor

21 JUN. 1904

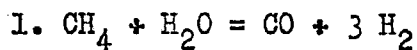
-23-

de agua como oxidante reformador. Con el procedimiento del presente invento, se emplea CO_2 como oxidante reformador principal. El reformado con vapor de agua (H_2O) es muy endotérmico. El reformaje por CO_2 es aún mas endotérmico. El reformado con aire es mucho menos endotérmico.

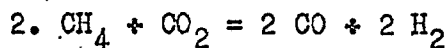
5.

Las reacciones que se indican a continuación son reacciones bien conocidas basadas en el metano hidrocarburo gaseoso (CH_4) que es el hidrocarburo principal del gas natural:

10.

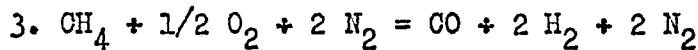


* El calor endotérmico es de 87,9 calorías/0,028 m³ de CH_4 reformado.



* El calor endotérmico es de 100 calorías/0,028 m³ de CH_4 reformado.

15.



* El calor endotérmico es de 25,9 calorías/0,028 m³ de CH_4 reformado.

* La demanda de calor endotérmico se basa en una mezcla a 25°C y gas reformado a 871°C.

20.

En el reformado catalítico de hidrocarburo gaseoso con vapor de agua, es una práctica común en este ramo de la industria utilizar una relación de vapor de agua/hidrocarburo considerable en exceso a las propor-

25.



- ciones estequiométricas, con el fin de evitar la deposición de carbón y la consiguiente destrucción física del catalizador. El reformaje con un exceso considerable de oxidante produce un gas reformado que tiene una proporción relativamente baja de agentes reductores respecto a oxidantes. Dicho gas reformado con una proporción relativamente baja de agentes reductores respecto a oxidantes no puede ser utilizado para la reducción directa de óxido de hierro a hierro metálico con un grado elevado de eficacia térmica. Con el fin de reformar hidrocarburo gaseoso con vapor de agua y producir un gas reformado que tenga una elevada relación de agentes reductores a oxidantes, muchos investigadores han añadido oxígeno y aire en la mezcla a reformar, se supone que es para reducir la demanda de calor endotérmico.
- 5.
 - 10.
 - 15.

Además de concebir y desarrollar el procedimiento presente de la reducción ilustrado en la figura 1, los inventores han descubierto y desarrollado los medios y aparato para el proceso de elaboración para conseguir el reformado catalítico continuo de un hidrocarburo gaseoso y producir un gas reformado que tenga una elevada relación de agentes reductores a oxidantes, utilizando el CO_2 y vapor de agua presentes en el gas desprendido reaccionado del proceso de reducción como oxidante reformador.

- 20.
 - 25.
- Una primera exigencia del proceso de elabora-



21 JUN 1963

- ción que se ha averiguado es importante con relación al reformado de gas reaccionado procedente del proceso de reducción es que la mezcla que se ha de reformar debe calentarse previamente a una temperatura de por lo menos
5. unos 815°C. antes de ponerse en contacto con el catalizador, con el fin de proteger el catalizador de la desintegración producida por la deposición de carbón. La mezcla que se ha de precalentar y reformarse ulteriormente contendrá cantidades importantes de CO, CO₂, H₂, una menor
 10. cantidad de H₂O y el hidrocarburo gaseoso. Para precalentar dicha mezcla se somete el CO a descomposición y deposición de carbono en la escala de temperaturas de aproximadamente 315,5 a 649°C. mediante la reacción bien conocida: $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$. Además, el hidrocarburo se somete a termofraccionación para depositar carbono y liberar
 15. H₂ a temperaturas superiores a unos 649°C. Con el fin de conseguir con éxito el precalentamiento de mezcla sin la perjudicial deposición de carbón, se ha averiguado que el cambiador de calor utilizado para el precalentamiento de-
 20. berá ser de un material refractario que no sea catalítico a la descomposición de CO y termofraccionación del hidrocarburo. Los terrones de óxido de aluminio fundido son un material refractario que ha demostrado ser muy útil. Se cree que la mayoría de los óxidos metálicos que no se pueden reducir al estado metálico mediante CO o H₂ en las
 - 25.



21 JUN. 1969

condiciones de operación que prevalecen en el precalentador serían virtualmente no catalíticos, como por ejemplo, el óxido de magnesio, óxido de silicio, y óxido de cromo.

5. Se ha descubierto que un segundo requisito del proceso de elaboración, importante con relación al reformaje de gas reaccionado es que el catalizador reformado deberá mantenerse a una temperatura de por lo menos $807,5^{\circ}\text{C}$ con el fin de evitar la destrucción física por deposición
10. de carbón en los poros del catalizador. Puesto que un lecho de terrones de catalizador no es muy buen conductor del calor y la reacción de reformaje con CO_2 , como oxidante reformador principal es muy endotérmico, el núcleo de un lecho catalizador en un tubo reformador trabaja a
15. una temperatura mucho menor que la temperatura de la pared del tubo. Refiriéndonos a la figura 2, se ha descubierto que con un tubo 44 de 203 mm. de diámetro, y con un diámetro nominal de 25 a 38 mm. de terrón de catalizador 98, el horno reformador 38 deberá funcionar a una
20. temperatura comprendida entre 982 y 1.093°C para evitar la destrucción del catalizador en la zona del núcleo del tubo. Con un diámetro menor, estas temperaturas podrían reducirse algo.

25. El terrón de catalizador preferido 98 es aquel que tenga una buena conductibilidad térmica y una buena



21 JUN 1969

porosidad. Se ha averiguado que el tipo preferido de catalizador es la alúmina tabular de elevada pureza impregnada con un 5% a un 10% de níquel.

5. Con relación al proceso general de la fig. 1, los análisis que se indican a continuación son representativos que se basan en volumen húmedo del gas reductor caliente, el gas desprendido reaccionado del horno de reducción, el gas enfriado y depurado de la reacción, y la mezcla suministrada a los tubos reformadores. Estos
10. análisis se basan en los datos obtenidos empleando gas natural con elevado contenido de metal como hidrocarburo gaseoso. Para los fines de este cálculo se expresa como metal el hidrocarburo antes de ser reformado. En la tabla se indica el lugar correspondiente en la fig. 1.
- 15.



	CO	H ₂	CH ₄	CO ₂	H ₂ O	O ₂	* N ₂
Mezcla a los tubos re- formadores (en la mez- cladora 68)	26,6	36,6	15,3	19,0	0,8	0,0	1,7
Gas reductor (en el tu- bo 46)	46,2	48,8	0,2	1,8	1,2	0,0	1,8
Gas reaccionado (en el tubo 24)	27,1	37,4	0,4	19,4	14,0	0,0	1,7
Gas reaccionado enfria- do (en el tubo 64)	31,2	43,1	0,5	22,3	0,9	0,0	2,0

10. * No medido- obtenido por diferencia.

Con un 46,2% de CO, 48,8% de H₂, 1,8% de CO₂ y 1,2% de H₂O en el gas reductor anterior, la relación de agente reductor a oxidante es aproximadamente de 32:1.

15. El valor en calorías del gas reaccionado es aproximadamente 53,67 calorías por cada 0,028315 metros cúbicos.

20. El valor en calorías del gas reaccionado enfriado enriquecido es aproximadamente de 62 calorías por cada 0,028315 metros cúbicos. Estos datos se tomaron durante una operación en invierno con una temperatura en el agua refrigerante de aproximadamente 4,4°C al enfriador-depurador, lo que supone el bajísimo contenido residual de H₂O en el gas reaccionado enfriado. Con agua mas templada al enfriador-depurador, el contenido de H₂O en el

25. gas reaccionado enfriado sería, como es lógico, correspon-



dientemente mayor.

- Es conveniente tanto desde un punto de vista de eficacia térmica del proceso general y desde un punto de vista de reformado, el evitar la notable dilución de
5. CO y H₂ en el gas reaccionado, como ocurriría si se añadiera un oxidante reformador como es el aire procedente desde una fuente externa en cualquier cantidad apreciable a la mezcla que se ha de reformar, Con relación a la eficacia térmica, cuanto mayor sea el porcentaje de CO y
10. H₂ en la mezcla a reformar, tanto menor será la cantidad de hidrocarburo que debe añadirse a la mezcla para producir una cantidad dada de gas reformado caliente con un contenido dado de CO y H₂. Con relación al reformaje en si, cuanto mayor sea la relación de H₂ a hidrocarburo en
15. la mezcla que se ha de reformar, tanto menor será la tendencia inherente a la deposición de carbón de carbón en el catalizador reformador. El hidrógeno en la mezcla que se ha de reformar actúa para suprimir la termofraccionación de hidrocarburo a carbono e hidrógeno cuando se calienta
20. la mezcla.

- Aun cuando es conveniente añadir oxidante de una fuente externa a la mezcla que se ha de reformar, el proceso del presente invento es llevado a cabo con éxito añadiendo aire a la mezcla en una cantidad de hasta un
25. 15% aproximadamente en volumen. Es de suponer que podría



añadirse también una pequeña cantidad de vapor de agua si fuera conveniente para aumentar la relación de H_2 a CO en el gas reformado.

5. El reformaje continuo del presente invento permite que se mantengan en condiciones estables de reformado, lo cual es importante no sólo para una larga duración del catalizador, sino que también permite una exacta regulación o control de la calidad del gas reformado, particularmente respecto a la relación de agente reductor a oxidante.

10. Respecto a la fase de reducción de óxido de hierro del proceso de elaboración, se han realizado un considerable número de experimentos de laboratorio en un horno de reducción del tipo de cuba similar al ilustrado en la figura 1. Para estos experimentos se utilizaron nódulos de óxido de hematita preparados a partir de concentrado de mineral de hierro de gran calidad y con diámetro nominal de 9 a 16 mm. Se averiguó que la temperatura de reducción preferida era de aproximadamente $788^{\circ}C$,
15. puesto que a una temperatura de $815,5^{\circ}C$ se observó que los nódulos tenían la tendencia a adherirse entre sí y formar aglomerados que interferían en el libre descenso de los nódulos cargados en el horno de cuba. A una temperatura de reducción de $788^{\circ}C$. y con nódulos de óxido fríos cargados en el horno, se averiguó que un tiempo de permanen-
- 20.
- 25.



5. cia de los nódulos desde la línea de introducción del gas reductor a 788°C de aproximadamente cuatro horas era un amplio período para producir nódulos con un 95% a un 97% de metalización (siendo el hierro metálico de un 95 a 97% del hierro total).

10. Se produjeron nódulos muy metalizados que tenían diferentes niveles de carbono, variando la relación de agente reductor a oxidante en el gas reductor caliente. Esta relación puede controlarse regulando la proporción de hidrocarburo respecto al oxidante en la mezcla que se está reformando. Un una relación de agente reductor a oxidante de aproximadamente de 52:1, los nódulos contenían aproximadamente un 2,0% de carbono. Con una relación de aproximadamente de 20:1, los nódulos contenían aproximadamente un 0,5% de carbono. Con una relación de 9:1, el contenido de carbono sería virtualmente de cero. Además de controlar la relación de agente reductor a oxidante en el gas reductor caliente, se puede añadir una cantidad controlada de hidrocarburo gaseoso al gas reductor caliente antes de su introducción en el horno de reducción, para conseguir el contenido de carbono deseado en los nódulos metalizados.

25. Se cree conveniente que los nódulos metalizados tengan carbono en una cantidad que sea al menos suficiente para reducir el óxido de hierro residual exis-

- tente en los nódulos a hierro metálico mientras que funden los nódulos. Parece ser que el carbono existente en los nódulos reacciona muy eficazmente para reducir el óxido de hierro residual durante la fusión. Por ejemplo,
5. en la fundición en un horno de arco eléctrico de unas 20 toneladas de nódulos 96% metalizados que contenían un término medio de aproximadamente 1,5% de carbono, se averiguó que en el acero producido aparecía un 99% del hierro total contenido en los nódulos. El carbono en estos nódulos estaba presente parcialmente como carbono libre en los poros de los nódulos y parcialmente como carburo de hierro.
- 10.

- El proceso de reducción general ilustrado en la fig. 1 será descrito específicamente con relación a la reducción de nódulos de óxido de hierro en un horno de reducción del tipo de cuba; no obstante, el proceso general es aplicable también a otras formas de óxido de hierro que contengan masas tales como terrones o finos y a otros tipos de equipo de reducción como son los hornos de transportador y cubas de lecho fluidificado, donde el gas reaccionado puede recogerse y reciclarse sin una dilución excesiva en aire.
- 15.
- 20.

- Aun cuando se han descrito e ilustrado solo algunas formas de realización de este invento, se comprenderá que se pueden realizar cambios y modificaciones al mismo y que esta descripción tiene un carácter únicamente
- 25.

21 JUN. 1969

ilustrativo y no el objeto de limitar este invento a los detalles ilustrados o escritos a excepción de los límites impuestos por los términos de las cláusulas adjuntas.

- N O T A -

5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

10. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Norteamérica nº 739.377 de 24 de junio de 1.968, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y por lo que se solicita Patente

15. de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO Y APARATO PARA REDUCIR OXIDO DE HIERRO, caracterizándose por lo siguiente:

20. 1ª.- Procedimiento para reducir óxido de hierro, caracterizado porque comprende poner en contacto el óxido de hierro con un gas reductor a una temperatura a la que el óxido de hierro se reduzca a hierro metálico; extraer el gas desprendido de la reacción, mezclar al menos una parte del gas desprendido con hidrocarburo gaseoso, hacer pasar la mezcla de una forma
25. continua a través de un lecho de catalizador a una temperatura suficientemente elevada para reformar la mezcla y producir un gas reductor.

30. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el lecho de catalizador se calienta indirectamente.



21 JUN 1965

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque el lecho de catalizador se mantiene a una temperatura de por lo menos 815,5°C.

5. 4ª.- Procedimiento para reducir óxido de hierro, caracterizado porque comprende suministrar un gas reductor que comprende agentes reductores CO más H₂ a un lecho de óxido de hierro a una temperatura a la que el óxido de hierro se reduzca a hierro metálico, reduciendo de este modo el óxido de hierro y produciendo los oxidantes CO₂ más H₂O; mezclar al menos una parte del gas reaccionado con una cantidad de hidrocarburo gaseoso, y hacer pasar el gas mezclado caliente a través de
10. un lecho de catalizador indirectamente calentado, por lo que se produce un gas reductor que comprende los agentes reductores CO y H₂ mediante la reacción de una parte por lo menos de los oxidantes existentes en el gas reaccionado con el hidrocarburo
15. 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª, caracterizado porque la relación de agentes reductores a oxidantes en el gas reductor es de por lo menos 9:1 aproximadamente.
20. 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª, caracterizado porque la relación de agentes reductores a oxidantes se regula para producir hierro metálico con una cantidad controlada de carbono.
25. 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 6ª, caracterizado porque comprende el añadir
- 30.



un hidrocarburo gaseoso al gas reductor antes de suministrarse al lecho de óxido de hierro.

- 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque comprende: hacer pasar un gas reductor con una temperatura a la que el óxido de hierro se reduzca a hierro metálico, a través de un lecho de óxido de hierro para reducir el óxido de hierro a hierro metálico; recoger el gas desprendido de la reacción; mezclar al menos una parte del gas desprendido con un hidrocarburo; calentar la mezcla de gas haciendola pasar a través de un medio ambiente no catalítico a una temperatura de por lo menos 815,5°C; y hacer pasar la mezcla de gas calentada a través de un catalizador para producir el gas reductor.
- 5.
- 10.
- 15.

9ª.- Procedimiento según la reivindicación 8ª, caracterizado porque el catalizador se calienta indirectamente.

- 10ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque comprende: suministrar un gas reductor los agentes reductores CO más H₂ a un lecho de óxido de hierro a una temperatura a la que el óxido de hierro se reduzca a hierro metálico, reduciendo de este modo el óxido de hierro y haciendo reaccionar al menos una parte del gas reductor a CO₂ más H₂O; mezclar al menos una parte del gas reaccionado con una cantidad de hidrocarburo gaseoso en cantidad suficiente para que el gas reaccionado sirva como fuente principal de oxidante necesario para reaccionar con el hidrocarburo;
- 20.
- 25.
- 30.



5. calentar el gas mezclado a una temperatura de por lo menos $815,5^{\circ}\text{C}$ aproximadamente, hacer pasar de una forma continua el gas calentado a través de un lecho de catalizador por lo que se produce un gas reductor que comprende los agentes reductores CO más H_2 mediante la reacción de reformado de los oxidantes del gas reaccionado y del hidrocarburo, y alimentar el gas reducido al lecho de óxido de hierro en el que el gas reducido reacciona con el
10. óxido de hierro para producir hierro metálico y gas reaccionado.
- 11^a.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque la relación de agentes reductores a oxidantes en el gas reductor es de por lo menos 9:1 aproximadamente.
15. 12^a.- Procedimiento según la reivindicación 10^a, caracterizado porque la relación de agentes reductores a oxidantes se controla para producir hierro metálico con una cantidad controlada de
20. carbono.
- 13^a.- Procedimiento según la reivindicación 12^a, caracterizado porque comprende el añadir el hidrocarburo gaseoso al reductor antes de que se suministre al lecho de óxido de hierro.
25. 14^a.- Procedimiento según la reivindicación 12^a, caracterizado porque el gas reaccionado se enfría a temperatura por debajo de su punto de condensación antes de mezclarse con el hidrocarburo.
30. 15^a.- Aparato para realizar el procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7 anteriores,

21 JUN. 1964



- caracterizado porque comprende: un horno reductor adaptado para recibir un lecho de óxido de hierro y que tiene una boca de admisión de gas y una boca de salida de gas con una parte por lo menos de dicho lecho situada entre medias de dichas entrada y salida, un recinto que tiene una boca de admisión de gas y una boca de salida de gas, medios de calentar exteriormente dicho recinto, un primer reductor que proporciona comunicación entre dicha boca de salida del recinto y dicha boca de admisión del horno reductor, un segundo conducto que proporciona comunicación entre dicha boca de admisión del recinto y dicha boca de salida del horno reductor, un lecho no catalítico alojado dentro de dicho recinto, un lecho catalítico alojado dentro de dicho recinto entre medias de dicho lecho no catalítico y dicha boca de salida del recinto, y medios selectivos para suministrar un hidrocarburo gaseoso a dicho segundo conducto.
5. 16^a.- Aparato, según la reivindicación 15^a, caracterizado porque comprende medios recibidos por dicho primer conducto para analizar la composición del gas contenido en el mismo.
10. 17^a.- Aparato, según las reivindicaciones 15 y 16, caracterizado porque comprende un horno de reducción del tipo de cuba vertical, medios para cargar sólidos de óxido de hierro a una región o zona superior del horno y medios para descargar sólidos de hierro metálico de una región o zona inferior del horno y establecer una columna descendente por
15. 20. 25. 30.



- la acción de la gravedad; medios para introducir gas reductor caliente a una zona o región inferior de la columna y medios para extraer gas reaccionado de una zona o región superior de la columna y establecer un contacto de gas / sólidos contracorriente, el perfeccionamiento que comprende: un horno de reformador de hidrocarburo; medios para calentar el horno; reformador; un cambiador de calor conteniendo catalizador situado dentro del horno reformador;
5. medios para extraer gas reaccionado del horno de cuba; medios para mezclar un hidrocarburo con el gas reaccionado; medios para hacer pasar la mezcla a través del cambiador de calor.
- 10.
15. 18ª.- Aparato según la reivindicación 17ª, caracterizado porque el cambiador de calor comprende un elemento tubular que contiene catalizador adaptado para ser calentado externamente por el horno reformador.
20. 19ª.- Aparato según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende un horno reductor adaptado para recibir sólidos de óxido de hierro para reducción por contacto del óxido de hierro con un gas reductor, el perfeccionamiento que comprende: un horno reformador; un cambiador de calor que contiene catalizador alojado dentro de dicho horno reformador; medios para calentar dicho reformador; medios para extraer gas reaccionado del horno reductor; medios para mezclar un hidrocarburo al menos con una parte del gas reaccionado extraído;
25. medios para hacer pasar el gas mezclado a través
- 30.



21 JUN. 1969

del catalizador de dicho cambiador de calor y medios para suministrar el gas al horno reductor después de haber pasado a través del catalizador.

5. 20ª.- Aparato, según la reivindicación 19ª, caracterizado porque dicho cambiador de calor comprende un elemento tubular que contiene catalizador adaptado para ser calentado externamente por el horno reformador.

10. 21ª.- Aparato según las reivindicaciones anteriores para la reducción de bolas de óxido de hierro, caracterizado porque comprende: un horno de cuba; medios para alimentar de una forma selectiva bolas de óxido de hierro a la parte superior de dicho horno de cuba; medios para sacar de una forma selectiva las bolas del fondo de dicho horno de cuba por lo que se puede establecer una columna gravitacionalmente descendente de bolas dentro del horno de cuba; medios para suministrar un gas reductor en sentido ascendente a través de una parte por lo menos de dicha columna; medios para calentar dicha parte a la temperatura de reducción del óxido de hierro; medios para recoger el gas desprendido de la parte superior del horno de cuba; medios para mezclar el gas desprendido con un hidrocarburo; medios para calentar de una forma selectiva el gas mezclado a una temperatura de por lo menos $815,5^{\circ}\text{C}$ aproximadamente; medios catalíticos para hacer reaccionar de una forma continua los gases calientes mezclados y medios para suministrar el gas reaccionado
- 15.
- 20.
- 25.
30. a los citados medios de suministro de gas reductor.



5. 22ª.- Aparato, según la reivindicación 21ª, caracterizado porque comprende medios para analizar la composición del gas reductor a medida que se suministra a los citados medios de suministro de gas.

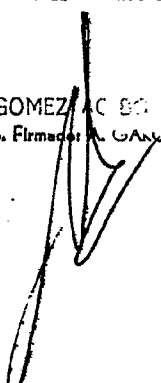
23ª.- Procedimiento y aparato para reducir óxido de hierro, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

10. Esta memoria consta de cuarenta hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

21 JUN 1969
MIDLAND-ROSS CORPORATION.

J. GOMEZ ACERO Y MODEI
p. p. Firmado por GARCIA BRAVO



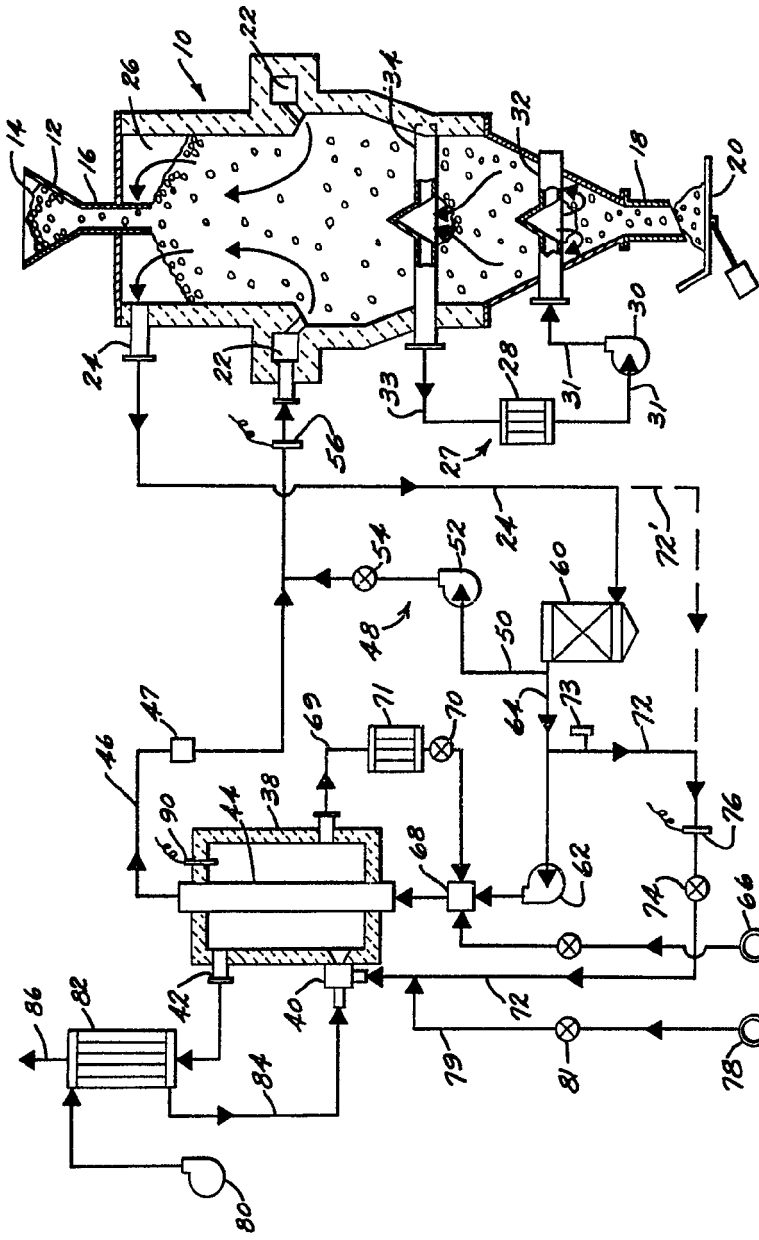


FIG. 1.

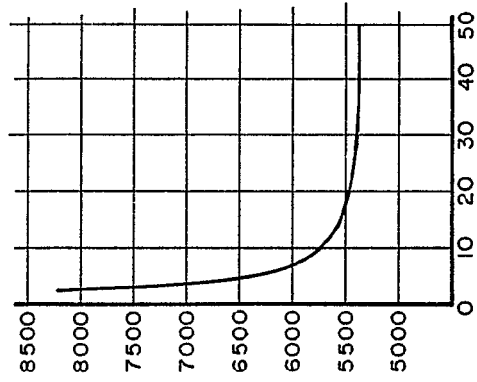


FIG. 3.

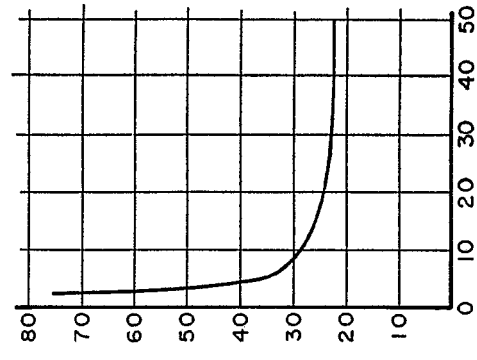


FIG. 4.

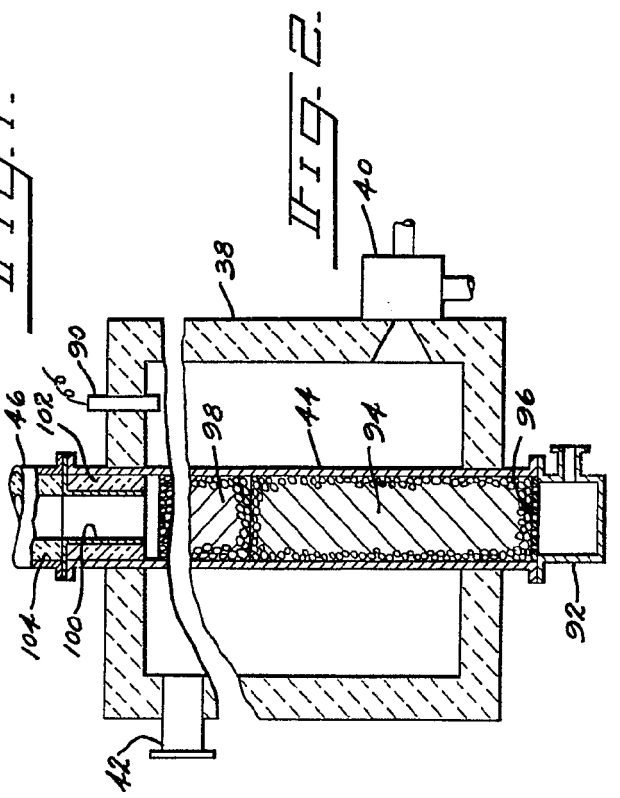


FIG. 2.



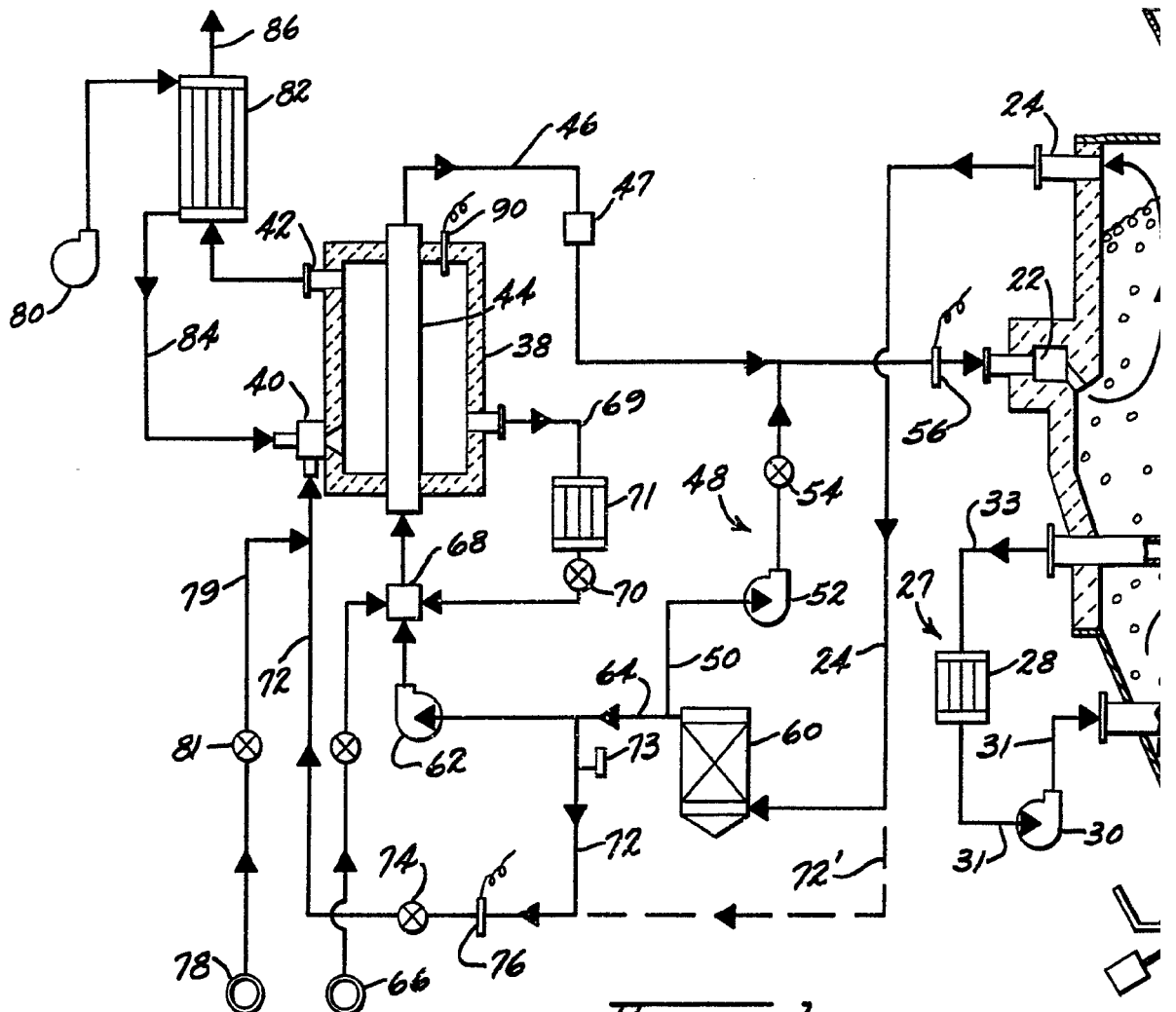


FIG. 1.

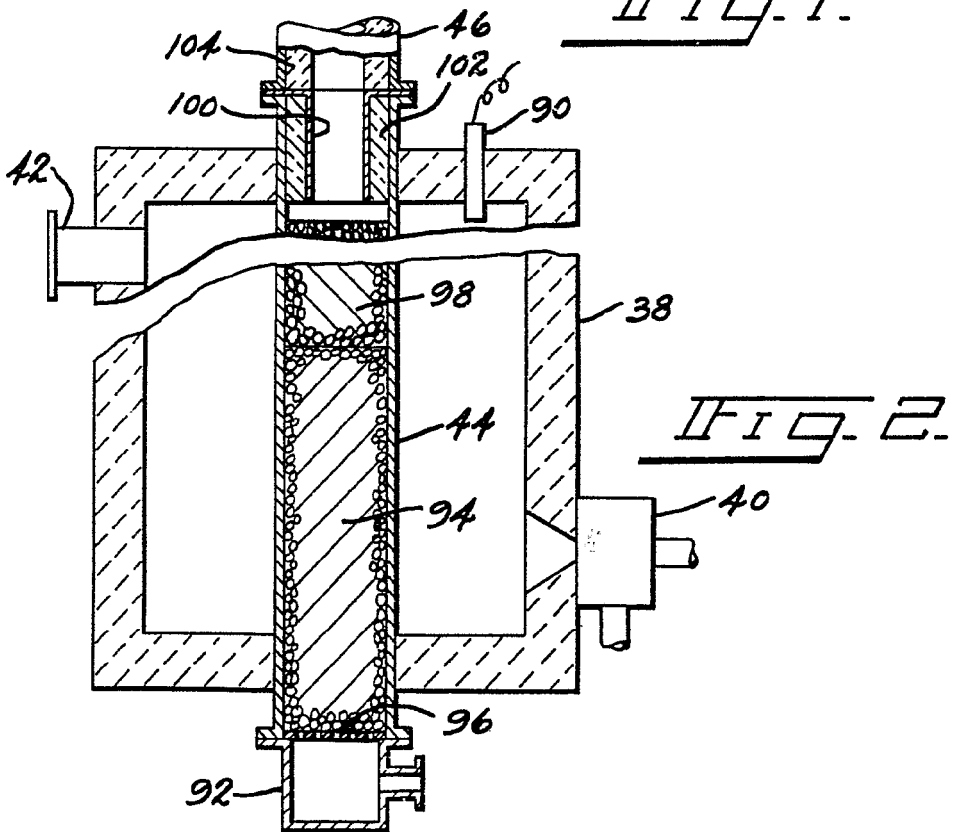


FIG. 2.

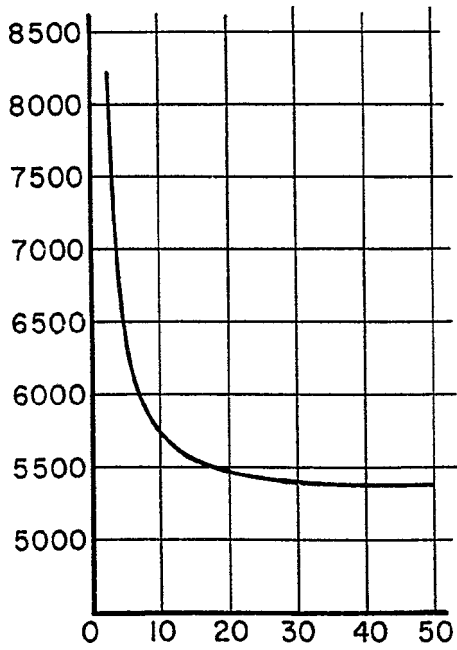
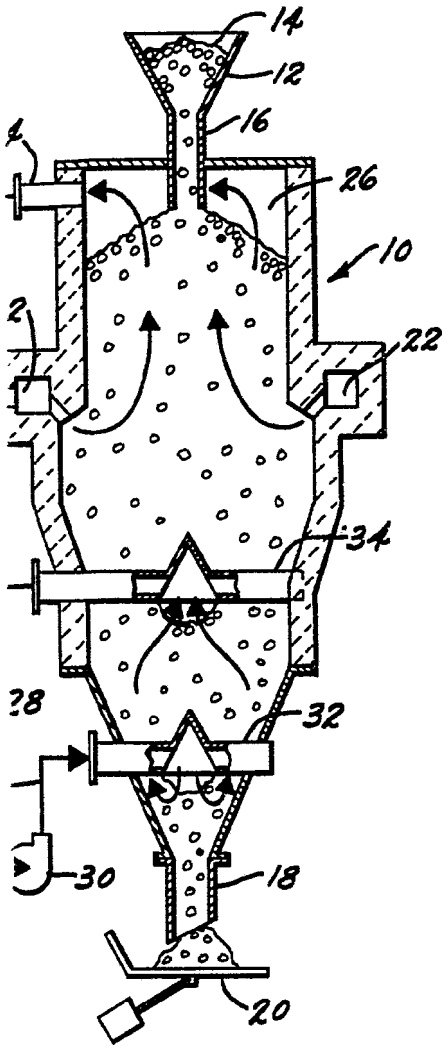


FIG. 3.

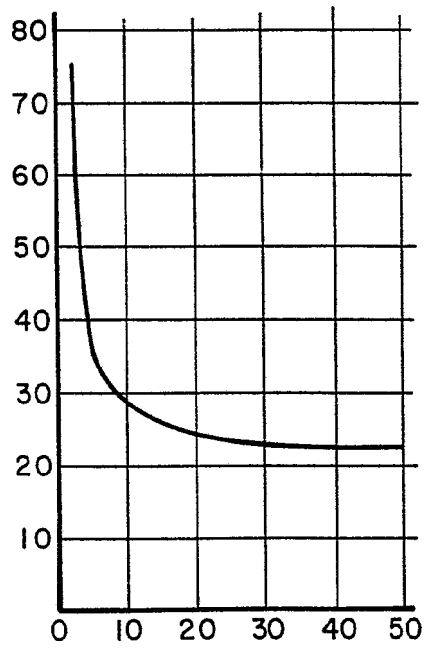


FIG. 4.