

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 694 753**

51 Int. Cl.:

C21B 5/06 (2006.01)

C21B 9/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2013** **E 13306802 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.09.2018** **EP 2886666**

54 Título: **Método de operación de una instalación de alto horno de reciclaje de gas superior**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.12.2018

73 Titular/es:

**L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR
L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES
GEORGES CLAUDE (100.0%)**

**75, Quai d'Orsay
75007 Paris, FR**

72 Inventor/es:

GRANT, MICHAEL G. K.

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 694 753 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método de operación de una instalación de alto horno de reciclaje de gas superior

La presente invención se refiere a la producción de hierro en un alto horno de reciclaje de gas superior.

5 La industria del acero es responsable de un porcentaje significativo de las emisiones mundiales de CO₂. En la actualidad, los esfuerzos se centran en reducir en gran medida estas emisiones y, por lo tanto, la "huella de carbono" de la industria del acero.

Existen dos maneras de producir acero:

1. produciendo hierro a partir de mineral de hierro en un alto horno (BF) que se carga con mineral de hierro y con coque y en cuyo interior también es posible inyectar como combustible materia combustible, tal como carbón, y un reductor; refinándose el hierro así producido hasta formar acero en un horno de oxígeno básico (BOF);
- 10 2. fundiendo chatarra o hierro de reducción directa (DRI) en un horno de arco eléctrico (EAF).

Resulta universalmente aceptado que el alto horno produce significativamente más CO₂ que el método que usa un horno de arco eléctrico: las emisiones de CO₂ de un proceso de BF/BOF son aproximadamente 1,3 veces las emisiones del proceso de EAF/DRI y aproximadamente 4,3 veces las del proceso de EAF/Chatarra.

15 Para reducir las emisiones de CO₂ generadas por la producción de hierro en un alto horno, se ha desarrollado el alto horno de reciclado de gas superior (TGRBF). El TGRBF utiliza sustancialmente la totalidad del gas de alto horno (BFG), una vez se ha eliminado del mismo sustancialmente todo el CO₂, para su reinyección en el alto horno, reduciendo de este modo el consumo de coque y las emisiones de CO₂. En los TGRBF se usa oxígeno en vez de una ráfaga de aire convencional (no TGRBF) o de una ráfaga de aire enriquecido con oxígeno.

20 La validez del concepto TGRBF se ha demostrado usando un alto horno a escala piloto. Se demostró que fue posible evitar aproximadamente el 25% de las emisiones de CO₂ reciclando el gas superior de alto horno del que se había eliminado el CO₂ (BFG descarbonatado). Si fuese posible obtener una retención y almacenamiento del CO₂ (por ejemplo, en el subsuelo), entonces sería posible evitar aproximadamente el 50% de las emisiones de CO₂.

25 En altos hornos convencionales no TGRBF, la eficiencia energética aumenta calentando la ráfaga de aire (opcionalmente, enriquecido con oxígeno) en calentadores corriente arriba con respecto al BF. En la mayor parte de casos, el BFG es el combustible principal usado para calentar los calentadores. De este modo, con frecuencia, el BFG se enriquece con una pequeña cantidad de gas de horno de coque (COG) o gas natural (NG) para aumentar la temperatura de llama suficientemente para conseguir la temperatura de cúpula necesaria en los calentadores.

30 En el caso de los TGRBF, es posible aumentar de forma ventajosa la eficiencia energética calentando de forma similar el BFG descarbonatado corriente arriba con respecto al BF.

EP-A-2584052 describe un método específico de operación de una instalación de alto horno que comprende un TGRBF.

35 Según dicho método conocido, el gas superior del alto horno se separa en un chorro de gas de proceso enriquecido con CO y un chorro de gas de proceso sin CO. Según la realización preferida mostrada del método según EP-A-2584052, se suministra gas combustible y gas oxidante a un quemador y los gases de tiro calientes así creados se usan para calentar calentadores regenerativos. El gas combustible es una mezcla del gas de cola de bajo poder calorífico y de un gas de alto poder calorífico, tal como gas de horno de coque. El gas oxidante puede ser aire o una mezcla de gas de tiro procedente de los calentadores regenerativos con oxígeno puro.

40 Después de la fase de calentamiento, el gas de proceso rico en CO se calienta en los calentadores regenerativos calentados y se reintroduce en el alto horno como gas reductor (fase de soplado).

45 Según una realización de dicho método conocido, se asegura que ningún gas oxidante está presente en los calentadores generativos al inicio de la fase de soplado, durante el cambio de la fase de calentamiento a la fase de soplado, deteniendo en primer lugar el suministro de oxígeno al quemador mientras la mezcla de gas combustible sigue siendo suministrada al quemador para consumir cualquier oxígeno residual presente en los calentadores regenerativos. Cuando todo el gas oxidante ha sido retirado del calentador regenerativo, el suministro de mezcla de gas al calentador regenerativo se interrumpe y la fase de soplado de dicho calentador regenerativo puede iniciarse de forma segura.

50 Tal como sucede en el caso de los TGRBF, el objetivo consiste en minimizar el consumo de coque y la producción de CO₂ asociada reciclando la mayor cantidad posible de gas superior descarbonatado, de modo que normalmente queda poca cantidad de BFG o ninguna cantidad del mismo para calentar calentadores para el calentamiento del BFG descarbonatado reciclado.

Durante la prueba del TGRBF a escala piloto, el BFG descarbonatado se calentó en un calentador de cuentas

usando un combustible gaseoso de hidrocarburo de alto poder calorífico suplementario, tal como propano o gas natural.

Un objetivo de la presente invención consiste en mejorar la eficiencia energética de los TGRBF. De forma más específica, un objetivo de la presente invención consiste en mejorar la eficiencia energética de los TGRBF calentando el BFG descarbonatado reciclado usando calentadores. Otro objetivo de la presente invención consiste en calentar el BFG descarbonatado reciclado en calentadores usando un mínimo de combustible diferente al BFG generado por el TGRBF.

Esta invención se refiere a la producción de hierro en una instalación de TGRBF que comprende calentadores para calentar el gas superior reciclado y un reactor transformador de gas para producir un gas combustible ventajoso para calentar dichos calentadores.

De forma más específica, la presente invención da a conocer un método de operación de una instalación de alto horno que comprende un TGRBF que genera BFG, que comprende las siguientes etapas:

a. descarbonatar el BFG generado para obtener un chorro de gas de cola rico enriquecido con CO_2 y un chorro de BFG descarbonatado que contiene no más del 3% en volumen de CO_2 ,

b. transformar un combustible gaseoso que contiene hidrocarburo no generado por el alto horno para generar un chorro de gas transformado que contiene al menos el 70% en volumen de CO y H_2 en total (es decir, $\text{C}_{\text{CO}+\text{H}_2}$), preferiblemente al menos el 80% en volumen y más preferiblemente al menos el 90% en volumen, y como máximo el 7% en volumen de hidrocarburo, preferiblemente como máximo el 6% en volumen,

c. producir un combustible gaseoso de bajo poder calorífico que tiene un poder calorífico de 2,8 a 7,0 MJ/Nm^3 y preferiblemente de 5,5 a 6,0 MJ/Nm^3 y que contiene (i) una parte del chorro de gas de cola y (ii) al menos una parte del chorro de gas transformado, y usar dicho combustible gaseoso de bajo poder calorífico para calentar calentadores,

d. calentar al menos el 70% en volumen del chorro de BFG descarbonatado en los calentadores hasta una temperatura entre 700 °C y 1300 °C, preferiblemente entre 850 °C y 1000 °C y más preferiblemente entre 880 °C y 920 °C, para generar BFG descarbonatado calentado, y

e. inyectar el BFG descarbonatado calentado en el alto horno.

En un proceso de TGRBF de este tipo, antes del descarbonatado del BFG que abandona la parte superior del alto horno, preferiblemente, se elimina el polvo del mismo, obteniéndose un BFG denominado "limpio". De forma específica, el sistema de eliminación de polvo del TGRBF puede comprender una lavadora que elimina partículas de polvo finas mediante su contacto directo con agua y el BFG y/o un precipitador electrostático que también elimina el polvo fino.

El BFG, o, después de la eliminación del polvo, el BFG limpio, entra en un sistema de eliminación de CO_2 para su descarbonatado. El sistema de eliminación de CO_2 podría ser un VPSA, un PSA, un sistema que usa un adsorbente que separa físicamente el CO_2 del BFG o un sistema que usa un absorbente químico, tal como aminas, para eliminar el CO_2 del BFG. El descarbonatado del BFG (limpio) elimina sustancialmente la totalidad del CO_2 del mismo para obtener un gas de "producto" o BFG descarbonatado que consiste principalmente en CO y H_2 con cantidades mínimas de CO_2 y N_2 .

Dentro de los límites del proceso de TGRBF, la mayor cantidad posible de este gas de producto se calienta hasta al menos 700 °C y, preferiblemente, hasta al menos 900 °C antes de ser reciclado al interior del alto horno, generalmente en las toberas de solera o, posiblemente, en las toberas de solera y en las toberas de cuba al nivel de la cuba. El CO y el H_2 reciclados inyectados en el alto horno sustituyen el carbono del coque utilizado normalmente para producir gases reductores para reducir el oxígeno de hierro a hierro metálico.

El CO_2 eliminado del BFG durante el descarbonatado forma normalmente aproximadamente el 80 – 90% del gas de cola que abandona la unidad de descarbonatado de gas (con cantidades mínimas de CO y H_2). Este gas de cola no tiene sustancialmente ningún poder calorífico y, por lo tanto, puede ser usado como un gas inerte o puede ser tratado adicionalmente para su almacenamiento en el subsuelo.

En general, los calentadores BF están diseñados para ser calentados mediante gas de bajo poder calorífico que contiene principalmente CO y H_2 como materia combustible. Por lo tanto, se generan grandes volúmenes de gas de combustión durante la combustión del gas de bajo poder calorífico para calentar los calentadores. El quemador del calentador tiene normalmente un diseño sencillo y robusto y está hecho de ladrillo cerámico, con una línea vertical central para introducir el gas de bajo poder calorífico y con unos orificios de aire horizontales circundantes.

De forma típica, el gas de bajo poder calorífico es BFG, de modo que dicho BFG puede enriquecerse con COG (5,5 - 6,0 MJ/Nm^3) para obtener una temperatura de llama adecuada para conseguir una temperatura de cúpula suficiente en el calentador.

5 En las operaciones del BF en las que no se dispone de COG, o en las que el COG disponible se usa para otras cosas, se ha usado BFG enriquecido con NG (en vez de COG) para conseguir el poder calorífico adecuado. No obstante, la presencia de altas concentraciones de hidrocarburos en el "gas mezclado" (BFG+NG) resulta con frecuencia en vibraciones intensas en el quemador y en la cámara de combustión del calentador debido a las características de combustión de los hidrocarburos gaseosos. Estas vibraciones pueden dañar seriamente el equipo del calentador. Se cree que estas vibraciones son provocadas al menos parcialmente por el craqueo de los hidrocarburos presentes en el combustible. Debido al contenido más reducido de hidrocarburos del BFG+COG, este problema es menos pronunciado en el caso de dichas mezclas.

10 Por lo tanto, los calentadores BF solamente pueden calentarse de manera fiable usando gases de bajo poder calorífico que contienen pocos hidrocarburos o que carecen de los mismos.

15 Cuando se usan calentadores y se dispone de una cantidad insuficiente de BFG para calentar los calentadores, tal como, por ejemplo, en el caso de los TGRBF, para calentar los calentadores, es necesario sustituir el BFG por combustible de bajo poder calorífico alternativo que contiene pocos hidrocarburos o que carece de los mismos.

15 Por ejemplo, en el caso de los TGRBF, sería posible considerar mezclar el gas de cola enriquecido con CO₂ (poder calorífico ≈ 1,0 MJ/kg) con gas natural o COG para producir un gas de bajo poder calorífico con un poder calorífico de 5,5 - 6,0 MJ/Nm³ para los calentadores. No obstante, en tal caso, la cantidad de gas o COG necesaria para enriquecer el gas de cola sería suficientemente alta como para crear problemas de vibraciones significativas cuando la mezcla se quema en una cámara de combustión de calentador convencional, de modo que esta opción no es factible.

20 Esto se ilustra en las Tablas 1 a 4 mostradas más adelante con respecto a instalaciones de alto horno equipadas con calentadores que requieren un poder calorífico de gas de 5,9 MJ/Nm³.

25 La Tabla 1 muestra una composición típica y el poder calorífico de un BFG generado mediante un alto horno convencional (no TGRBF) y una composición típica y el poder calorífico de COG, así como la composición de la mezcla (gas mezclado) de BFG y COG en correspondencia con el poder calorífico mencionado anteriormente.

25 La última línea de la Tabla 1 muestra el volumen de gas mezclado que sería necesario para obtener suficiente energía para permitir que dicho calentador caliente un flujo de BFG descarbonatado reciclado a 900 °C en el caso de un TGRBF, así como los volúmenes correspondientes de BFG y COG contenidos en dicho gas mezclado.

30 En el caso de un gas mezclado con un poder calorífico de 5,9 MJ/Nm³ y que consiste en BFG y COG, el gas mezclado contendría el 5,5% en volumen de hidrocarburos.

30 Tabla 1

	Gas Alto Horno	Gas Horno Coque	Gas Mezclado
H ₂	4,0	55,0	14,7
H ₂ O	0,0	0,0	0,00
CO ₂	22,0	3,0	18,0
CO	22,0	6,0	18,6
N ₂	52,0	10,0	43,2
Hidrocarburos	0	26,0	5,5
Poder calorífico (MJ/Nm ³)	3,2	16,0	5,9
Volumen (Nm ³ /thm)	139,0	37,1	176,1

35 La Tabla 2 describe la situación en la que el BFG está enriquecido con NG (en vez de COG), siendo todos los otros factores iguales. En tal caso, la concentración de hidrocarburos en el gas mezclado aumenta un 40%. De forma adicional, la concentración de hidrógeno en el gas mezclado disminuye un 75%. Este tipo de gas mezclado no resulta adecuado para calentar calentadores debido a las vibraciones generadas durante su combustión.

Tabla 2

	Gas Alto Horno	Gas Natural	Gas Mezclado
H ₂	4,0	0,0	3,7
H ₂ O	0,0	0,0	0,0

ES 2 694 753 T3

	Gas Alto Horno	Gas Natural	Gas Mezclado
CO ₂	22,0	0,2	20,2
CO	22,0	0,0	20,1
N ₂	52,0	0,6	47,8
Hidrocarburos	0	97,4	8,3
Poder calorífico (MJ/Nm ³)	3,2	34,9	5,9
Volumen (Nm ³ /thm)	161,1	15,0	176,1

En un alto horno TGRBF, la cantidad de BFG para usar en los calentadores es insuficiente, de modo que sería necesario encontrar o crear un combustible de bajo poder calorífico alternativo si se usan los calentadores.

- 5 Las Tablas 3 y 4 muestran el caso hipotético en el que se genera gas de bajo poder calorífico usando gas de cola y, respectivamente, COG y gas natural, siendo todos los otros factores tal como se ha descrito con respecto a la Tabla 1.

Tabla 3

	Gas Cola (V)PSA	Gas Horno Coque	Gas Mezclado
H ₂	0,4	55,0	16,0
H ₂ O	0,0	0,0	0,00
CO ₂	84,7	3,0	61,3
CO	14,4	6,0	12,0
N ₂	0,5	10,0	3,2
Hidrocarburos	0	26,0	7,4
Poder calorífico (MJ/Nm ³)	3,2	16,0	5,9
Volumen (Nm ³ /thm)	125,8	50,4	176,1

Tabla 4

	Gas Cola (V)PSA	Gas Natural	Gas Mezclado
H ₂	0,4	0,0	0,3
H ₂ O	0,0	0,0	0,0
CO ₂	84,7	0,5	74,4
CO	14,4	0,00	12,7
N ₂	0,5	2,1	0,7
Hidrocarburos	0	97,4	11,9
Poder calorífico (MJ/Nm ³)	3,2	34,9	5,9
Volumen (Nm ³ /thm)	154,5	21,6	176,1

- 10 De nuevo, se observan niveles significativamente más altos de hidrocarburos y niveles significativamente más bajos de H₂ en los gases mezclados en comparación con el gas mezclado que consiste en BOF y COG, tal como se muestra en la Tabla 1, lo que, nuevamente, hace que los gases mezclados no resulten adecuados para calentar calentadores.

- 15 Por lo tanto, la presente invención da a conocer claramente un método muy necesario para crear combustible gaseoso de bajo poder calorífico suplementario adecuado para calentar calentadores de alto horno si se dispone de una cantidad insuficiente de BFG, tal como sucede en los TGRBF.

La presente invención da a conocer una manera de seguir usando los (tipos de) calentadores existentes conocidos de BF convencionales para calentar el BFG descarbonatado reciclado de un TGRBF. Esto se consigue diseñando

un sistema totalmente nuevo para calentar el BFG descarbonatado reciclado.

Según una realización de la invención, el combustible gaseoso que contiene hidrocarburo contiene gas natural y/o gas de horno de coque. De forma típica, el combustible gaseoso que contiene hidrocarburo consiste en gas natural o gas de horno de coque o una mezcla de los mismos.

- 5 Un método de transformación del combustible gaseoso que contiene hidrocarburo es su combustión parcial. Otro método de transformación del combustible que contiene hidrocarburo consiste en el uso de un proceso de reformado de combustible. Estos métodos también pueden usarse de forma combinada.

De este modo, es conocido en la técnica el uso de un proceso de reformado para mejorar el BFG.

- 10 La patente US 3 884 677 describe el uso de hidrocarburos, preferiblemente aceite, para “regenerar” gas de alto horno mediante la reacción de CO₂ en el BFG con el hidrocarburo, de modo que muy poco CO₂ permanece en el gas de producto reciclado al interior del alto horno. El proceso de eliminación de CO₂ se obtiene a través del proceso de transformación y no usa un (V)PSA o un absorbente químico para reducir el contenido de CO₂ del gas reciclado. El mayor inconveniente de este proceso consiste en que aproximadamente la mitad del gas de alto horno es necesario como combustible para llevar a cabo las reacciones. Esto hace que quede menos BFG para reciclar y, por
15 lo tanto, limita la cantidad de coque que puede ser sustituido. No obstante, incluso aunque aproximadamente la mitad del BFG se “regenera”, el gas total que debe tratarse es considerable (en el orden de 800 – 1000 Nm³ BFG/thm). Esto hace necesaria una inversión considerable de capital para producir un reactor que pueda tratar enormes cantidades de gas.

- 20 La solicitud de patente US 2011/0209576 A1 describe el uso de hidrocarburos sólidos que se desvolatilizan rápidamente en primer lugar para producir gas de síntesis que se usa para tratar el gas superior recuperado a través de un proceso de reformado. El objetivo de esta invención consiste en eliminar la necesidad de un sistema de eliminación de CO₂, tal como un (V)PSA o una unidad de absorción química, transformando en su lugar el CO₂ en el BFG en CO mediante el reformado con el gas de síntesis creado en la unidad de desvolatilización rápida. Esta invención presentará el mismo problema que la patente US 3.884.677, ya que será necesario transformar una gran
25 cantidad de BFG, lo que hace necesaria una inversión considerable de capital, aunque en la solicitud de patente US 2011/0209576 A1 se afirma que la inversión de capital necesaria será inferior a la necesaria en un (V)PSA.

- En el contexto de la presente invención, un posible método de reformado del combustible que contiene hidrocarburo es el reformado con vapor. Un método preferido de reformado del combustible que contiene hidrocarburo utiliza CO₂ como agente de reformado. En la técnica esto se conoce como reformado seco. Según la invención, el reformado
30 seco (usando CO₂) puede ser usado de manera conocida para el reformado del combustible gaseoso que contiene hidrocarburo, tal como COG, NG o cualquier otro combustible de hidrocarburo no generado mediante el alto horno. En tal caso, el proceso de reformado usa preferiblemente el gas de cola, que es rico en CO₂ (de forma típica, 80 – 90% en volumen), para tratar el combustible que contiene hidrocarburo a efectos de crear un gas rico en CO y H₂ que puede quemarse fácilmente en calentadores después de que dicho gas se ha diluido con gas de cola para
35 reducir el poder calorífico a un nivel que sea compatible con la combustión en el calentador. Según la invención, también es posible usar vapor y CO₂, preferiblemente en forma de gas de cola, como agentes de reformado para producir el chorro de gas transformado.

- El combustible gaseoso de bajo poder calorífico puede consistir en una mezcla de la totalidad o al menos una parte del chorro de gas transformado y una parte del chorro de gas de cola, de modo que el gas de cola diluye el gas transformado, disminuyendo de esta manera el poder calorífico hasta el nivel necesario para el funcionamiento
40 seguro de los calentadores.

- Según una realización preferida, al menos una parte del chorro de gas transformado se mezcla con el BFG descarbonatado para obtener un chorro de BFG descarbonatado reforzado corriente arriba con respecto a los calentadores. Reforzar el BFG descarbonatado mejora el proceso del alto horno, aumentando el contenido de
45 hidrógeno del gas de producto para obtener un proceso de reducción suave, ya que es conocido que el hidrógeno facilita la estabilización de un alto horno.

- En tal caso, el combustible gaseoso de bajo poder calorífico puede contener una primera parte del chorro de BFG descarbonatado reforzado o consistir en la misma. Cuando se usa la combustión parcial del combustible gaseoso que contiene hidrocarburo en un reactor de combustión parcial para generar el chorro de gas transformado, es
50 posible usar una segunda parte del chorro de BFG descarbonatado reforzado para calentar el reactor de combustión parcial, en cuyo caso dicha segunda parte se quema preferiblemente con aire. Cuando se lleva a cabo un proceso de reformado en un reformador para generar el chorro de gas transformado, es posible usar una tercera parte del chorro de BFG descarbonatado reforzado para calentar el reformador, por ejemplo, quemando dicha tercera parte con aire. En el presente contexto, la referencia a una primera, segunda y tercera partes del chorro de BFG
55 descarbonatado reforzado sirve simplemente para distinguir entre los usos distintos de dichas partes. La referencia a la “segunda parte” no implica necesariamente que también se use una “primera parte” en el proceso, y la referencia a la “tercera parte” no implica necesariamente que también se use una “primera parte” y/o una “segunda parte”. No obstante, según la invención, es perfectamente posible usar cualquier combinación de dichas “primera parte”,

“segunda parte” y “tercera parte”.

Por lo tanto, la invención hace posible usar el gas de cola procedente del gas de alto horno, por ejemplo, producido mediante un (V)PSA, y que comprende del 85 al 90% en volumen de CO₂, para el reformado de combustible gaseoso que contiene hidrocarburo, tal como gas de horno de coque y/o gas natural, para reforzar el BFG descarbonatado reciclado antes de su inyección en el alto horno. Esta realización de la invención permite obtener BFG descarbonatado adicional suficiente para obtener un gas de alto poder calorífico (que apenas contiene o no contiene sustancialmente hidrocarburos) que puede ser mezclado nuevamente a continuación con el gas de cola restante, produciendo un combustible de bajo poder calorífico para calentar los calentadores. Al mismo tiempo, la proporción de hidrógeno en el BFG descarbonatado reciclado aumenta, permitiendo la reducción adicional del consumo de coque, y reduciendo por lo tanto también las emisiones totales de CO₂.

De forma ventajosa, menos del 100% en volumen del chorro de BFG descarbonatado se recicla e inyecta en el alto horno. Preferiblemente, del 80 al 90% en volumen del chorro de BFG descarbonatado se calienta en los calentadores y se inyecta en el alto horno.

El éxito del TGRBF depende de la capacidad de reciclar la mayor parte posible del BFG descarbonatado. No obstante, el reciclaje del BFG puede crear nuevos problemas en el proceso del alto horno, tal como la acumulación de nitrógeno. El nitrógeno tiene numerosos usos en el alto horno, tal como (i) transportar carbón en polvo a las toberas, (ii) purgas de instrumentación, (iii) presurización de los materiales que cargan las tolvas de cierre, etc., y, tal como se muestra en las Tablas 1 a 4, el BFG contiene algo de nitrógeno, incluso en el caso de los TGRBF que funcionan con oxígeno en lugar de con aire o aire enriquecido con oxígeno, tal como es el caso de los BF convencionales. La mayor parte del nitrógeno en el BFG sale de la parte superior del horno a través del sistema de limpieza de gas (en caso de estar presente) y a través del sistema de eliminación de CO₂, de modo que el mismo se recicla al interior del alto horno con el BFG descarbonatado. Debido al BFG descarbonatado reciclado, el nitrógeno se acumula en el circuito de gas del TGRBF, diluyendo por lo tanto los gases reductores y provocando potencialmente una pérdida de productividad, o requiriendo aumentos en la cantidad de combustible del alto horno para mantener su productividad. La purga de parte del BFG descarbonatado, es decir, el no reciclaje de dicha parte del BFG descarbonatado al alto horno, hace posible evitar esta acumulación de nitrógeno en el BFG.

Una ventaja específica de la presente invención y, de forma específica, de la realización en la que la totalidad o al menos parte del chorro de gas transformado se mezcla con el BFG descarbonatado para reforzar el BFG descarbonatado, consiste en que el proceso de la invención permite obtener una cantidad de gas superior suficiente y, por lo tanto, también de BFG descarbonatado, para reciclar BFG descarbonatado al interior del alto horno y para calentar los calentadores.

EL BFG descarbonatado calentado puede ser inyectado en el alto horno a través de toberas de solera y, opcionalmente, también a través de toberas de cuba.

Tal como se ha mencionado anteriormente, es posible usar un VPSA, un PSA o una unidad de absorción química para descarbonatar el BFG.

Para calentar los calentadores, es posible quemar el combustible gaseoso de bajo poder calorífico con cualquier oxidante de combustión adecuado, de forma típica, con aire.

La presente invención aprovecha el uso de tecnologías de eliminación de CO₂ disponibles. Se transforma una cantidad relativamente pequeña de gas, es decir, el combustible gaseoso que contiene hidrocarburo, para producir un gas rico en CO y H₂ que puede ser usado directamente en los calentadores después de su disolución con gas de cola adicional y/o que puede mezclarse con el BFG descarbonatado procedente de la unidad de eliminación de CO₂ para enriquecer el gas reciclado con H₂ y, de este modo, para aumentar la facilidad de reducción en el alto horno.

Cuando el gas rico en CO y H₂ se mezcla con el BFG descarbonatado procedente de la unidad de eliminación de CO₂, se crea un BFG descarbonatado más rico con un poder calorífico más alto, parte del cual puede ser utilizado para calentar los calentadores después de su disolución con parte del gas de cola restante. El BFG descarbonatado reciclado restante que se inyecta en el alto horno es suficiente para conseguir al menos la misma reducción de cantidad de coque que un TGRBF que simplemente recicla la totalidad de su BFG descarbonatado. El objetivo consiste en obtener suficiente gas rico en CO+H₂ para calentar los calentadores, manteniendo al mismo tiempo la reducción de cantidad de coque elevada original anticipada reciclando sustancialmente la totalidad del gas de producto.

La presente invención y sus ventajas resultarán más comprensibles a la vista de los siguientes ejemplos, descritos haciendo referencia a las figuras 1 y 2, que son representaciones esquemáticas de dos realizaciones del proceso según la invención.

La figura 1 describe una realización preferida de la invención. Un alto horno 1 se carga por la parte superior con coque y mineral 2 de hierro, que descienden en el alto horno 1. Oxígeno 22 sustancialmente puro, carbón pulverizado 23 (u otra sustancia combustible orgánica) y gas 21 de alto horno descarbonatado reciclado (también denominado gas de producto) se inyectan en las toberas 1b de solera. Opcionalmente, una parte de gas 29 de

5 producto reciclado se inyecta en la tobera 1c de cuba para su combinación en el interior del alto horno con los gases producidos en las toberas de solera a efectos de producir un gas reductor 1d que asciende en el interior del alto horno 1, contacta con el mineral de hierro y el coque 2 y reduce los óxidos de hierro contenidos en el mineral a hierro metálico. Este hierro metálico sigue descendiendo hacia el fondo del alto horno 1, donde es retirado 1a (a través de una llave) conjuntamente con escoria que contiene impurezas de óxido. El gas 3 de alto horno (BFG) sale del alto horno 1 y pasa a una unidad 4 de eliminación de polvo inicial donde se eliminan partículas grandes de polvo. El mismo sigue desplazándose hacia un segundo sistema 5 de eliminación de polvo que elimina las partículas de polvo finas para producir un "gas limpio" 6. Opcionalmente, se elimina el agua del gas limpio 6 antes de entrar en el sistema 7 de eliminación de CO₂. El sistema 7 de eliminación de CO₂ puede ser un sistema de adsorción por oscilación de presión de vacío (VPSA), un sistema de adsorción por oscilación de presión (PSA) o un sistema de absorción química, tal como un sistema de absorción basado en aminas o cualquier otro tipo de sistema que elimina el CO₂ del BFG (limpio). En 7 se elimina sustancialmente la totalidad del CO₂, con la excepción del que no resulta práctico eliminar (< 10% en volumen).

15 El chorro 6 de gas limpio se divide en dos chorros durante la separación del CO₂: un gas 8 de cola enriquecido con CO₂ y un gas de producto con poco CO₂ o BFG descarbonatado 9. El gas 8 de cola rico en CO₂ se mezcla con gas 10 de combustible suplementario y, en caso necesario, con vapor 10a, para obtener una composición 11 de gas que puede ser reformada o que puede quemarse parcialmente para crear la mezcla que contiene CO+H₂ deseada (contenido bajo de hidrocarburos) adecuada (a) para usar en el combustible con bajo poder calorífico para calentar los calentadores y (b) para mezclar con el BFG descarbonatado 9 para su reciclaje al interior del alto horno (ver más adelante). La cantidad de gas de cola rico en CO₂ que se usa en el proceso de reformado o combustión parcial dependerá del proceso usado, el proceso para tratar la mezcla (reformado y/o oxidación parcial) y la presión en un reactor 14. La cantidad de gas 8 de cola que se usa en el reactor 14 y en el combustible de bajo poder calorífico (ver más adelante) se regulará usando unas válvulas 8b y 25a, que también determinan la cantidad de gas 8a de cola que abandona el sistema (purga).

25 El chorro 9 de gas de producto con poco CO₂ (BFG descarbonatado) sale del sistema 7 de eliminación de CO₂ a una presión elevada (de forma típica, 4 – 8 bares) y se refuerza con gas sintético (gas transformado) creado a partir del reformado y/o la oxidación parcial de NG o COG 18, consistiendo principalmente dicho gas sintético o transformado en CO y H₂ procedentes del reactor 14. Normalmente, será necesario presurizar el COG o NG 10 más (opcionalmente) vapor 10a y gas 8 de cola rico en CO₂ para mejorar la cinética del proceso de reformado y/o oxidación parcial que se lleva a cabo en 14. La presurización de estos gases se llevará a cabo en un compresor 12 para producir una mezcla presurizada 13 de gases reformados y/o parcialmente quemados en el reactor 14. Después de la transformación de los gases 13 en una mezcla rica en CO y H₂ (chorro 15), es posible que sea necesario despresurizar los gases 15 a una presión adecuada para su inyección en el alto horno. Esto podría conseguirse usando un dispositivo 17 de expansión de gas. Dependiendo de la caída de presión entre la entrada y la salida del dispositivo de expansión, sería posible usar energía procedente del dispositivo 17 de expansión para generar electricidad.

40 Se crea un chorro 19 de gas reforzado mezclando el chorro 9 con el chorro 18. Una parte 26 del chorro 19 es desviada para producir un "gas mezclado" 27 que se usará como un combustible de bajo poder calorífico para calentar los calentadores. Esta parte 26 del chorro 19 usada en el gas mezclado 27 se regula usando una válvula 26a. El gas mezclado 27 tiene un poder calorífico adecuado para calentar los calentadores 20. El gas mezclado 27 se crea usando una parte 25 de gas de cola enriquecido con CO₂ cuya cantidad estará regulada por la válvula 25a para su mezcla con una parte 26 del chorro 19. El poder calorífico del gas mezclado 27 es normalmente bajo (5,5 – 6,0 MJ/Nm³) y el gas mezclado tiene (a) un contenido bajo de hidrocarburos para evitar vibraciones en la cámara de combustión del calentador y (b) un contenido alto de CO y H₂ para facilitar una combustión suave. Otra parte del chorro 19 (chorro 16) se usa como combustible para calentar el reactor 14. La cantidad del chorro 16 se regulará usando una válvula 26b. Se usa un chorro 28 de aire como oxidante para quemar el chorro 27 a efectos de calentar los calentadores y se usa un chorro 24 de aire como oxidante para quemar el chorro 16 a efectos de calentar el reactor 14.

50 El chorro 19 de gas reforzado se calienta en los calentadores 20 para crear chorros 21 y 29 de gas con una temperatura superior a 700 °C y hasta 1300 °C. No obstante, la temperatura preferida del chorro 21 es entre 850 °C y 1000 °C y, más preferiblemente, de 880 °C - 920 °C, a efectos de evitar la posible reducción del material refractario de óxido que recubre el conducto al alto horno. El chorro 29 de gas puede ser o no ser utilizado dependiendo de la configuración del TGRBF específico. La distribución de caudales entre los chorros 21 y 29 es controlada mediante una válvula 30.

55 La figura 2 describe una segunda realización en la que un alto horno 1 se carga por la parte superior con coque y mineral 2 de hierro que descienden en el alto horno. Oxígeno 22 sustancialmente puro, carbón pulverizado 23 (u otra sustancia combustible orgánica) y gas 21 de alto horno descarbonatado reciclado (gas de producto) se inyectan en las toberas 1b de solera. Opcionalmente, una parte de gas 29 de producto reciclado se inyecta en la tobera 1c de cuba para su combinación en el interior del alto horno con los gases producidos en las toberas de solera a efectos de producir un gas reductor 1d que asciende en el interior del alto horno 1, contacta con el mineral de hierro y el coque 2 y reduce los óxidos de hierro contenidos en el mineral a hierro metálico. Este hierro metálico sigue descendiendo hacia el fondo del alto horno, donde es retirado 1a (a través de una llave) conjuntamente con escoria

que contiene impurezas de óxido. El gas 3 de alto horno (BFG) sale del alto horno 1 y pasa a una unidad 4 de eliminación de polvo inicial donde se eliminan partículas grandes de polvo. El mismo sigue desplazándose hacia un segundo sistema 5 de eliminación de polvo que elimina las partículas de polvo finas para producir un "gas limpio" 6. Opcionalmente, se elimina el agua del gas limpio 6 antes de entrar en el sistema 7 de eliminación de CO₂. El sistema 7 de eliminación de CO₂ puede ser un sistema de adsorción por oscilación de presión de vacío (VSPA), un sistema de adsorción por oscilación de presión (PSA) y un sistema de absorción química, tal como aminas o cualquier otro tipo de sistema que elimina el CO₂ del "gas limpio". En 7 se elimina sustancialmente la totalidad del CO₂, con la excepción del que no resulta práctico eliminar (< 10%).

El chorro 6 de gas limpio se divide en dos chorros durante la separación del CO₂: un gas 8 de cola rico en CO₂ y un gas 9 de producto con poco CO₂ (BFG descarbonatado). El gas 8 de cola rico en CO₂ se mezcla con combustible suplementario 10 y, en caso necesario, con vapor 10a, para obtener una composición 11 de gas que puede ser reformada o que puede quemarse parcialmente para crear la mezcla de CO+H₂ deseada (contenido bajo de hidrocarburos) para usar en el combustible con bajo poder calorífico para calentar los calentadores. La cantidad de gas de cola rico en CO₂ que se usa en el proceso de reformado o combustión parcial depende del proceso usado, el proceso para tratar la mezcla (reformado y/o oxidación parcial) y la presión en un reactor 14. La cantidad de gas 8 de cola que se usa se regula usando unas válvulas 8b y 25a, que también determinan la cantidad de gas 8a de cola que abandona el sistema.

El chorro 9 de gas de producto con poco CO₂ sale del sistema 7 de eliminación de CO₂ a una presión elevada (de forma típica, 4 – 8 bares) y se divide en una parte 19 que se recicla en el alto horno y otra parte 16 que se usa para calentar el reactor 14. Normalmente, es necesario presurizar el COG o NG 10 más vapor 10a y gas 8 de cola rico en CO₂ para mejorar la cinética del proceso de reformado o de oxidación parcial que se lleva a cabo en el reactor 14. La presurización de estos gases se lleva a cabo en un compresor 12 para producir una mezcla presurizada 13 de gases reformada y/o parcialmente quemada en el reactor 14. Después de la transformación de los gases 13 en una mezcla rica en CO y H₂ (chorro 15), es posible que sea necesario despresurizar el chorro 15 de gas a una presión adecuada para su inyección en el alto horno. Esto se lleva a cabo usando un dispositivo 17 de expansión de gas. Dependiendo de la caída de presión entre la entrada y la salida del dispositivo 17 de expansión, sería posible usar energía procedente del dispositivo de expansión para generar electricidad. Una vez el chorro 15 rico en CO y H₂ se ha expandido en 17 para transformarse en el chorro 18 que, de forma adecuada, es rico en CO y H₂ y tiene una cantidad suficientemente reducida de hidrocarburos, el mismo se mezcla con un chorro 25 rico en CO₂ para tener un poder calorífico suficientemente bajo (5,5 – 6,0 MJ/Nm³) (chorro 27) para usar en los calentadores. Se usa un chorro 28 de aire como oxidante para quemar el chorro 27 a efectos de calentar los calentadores y se usa un chorro 24 de aire como oxidante para quemar el chorro 16 a efectos de calentar el reactor 14.

El chorro 19 de gas de producto se calentará en los calentadores 20 para crear chorros 21 y 29 de gas con una temperatura superior a 700 °C y hasta 1300 °C. No obstante, la temperatura preferida del chorro 21 es entre 850 °C y 1000 °C y, más preferiblemente, de 880 °C - 920 °C, a efectos de evitar la posible reducción del material refractario de óxido que recubre el conducto al alto horno. El chorro 29 de gas puede ser o no ser utilizado dependiendo de la configuración del TGRBF específico. La distribución de caudales entre los chorros 21 y 29 es controlada mediante una válvula 30.

La Tabla 5 ilustra las diferencias entre, por un lado, un TGRBF de la técnica anterior como el utilizado a escala piloto en pruebas en Europa y, por otro lado, un TGRBF según la realización preferida de la invención, tal como se muestra en la figura 1, usándose gas natural reformado y COG reformado para reforzar el gas superior reciclado.

Este ejemplo se calculó a partir de datos de alto horno reales usando un modelo de alto horno utilizado inicialmente para calcular el rendimiento de un TGRBF, teniendo en cuenta la eficiencia de reducción y las pérdidas de calor.

El modelo simuló un TGRBF que inyecta el 50% del gas reciclado calentado (900 °C) a través de las toberas de solera y el 50% a través de las toberas de cuba.

De este modo, se modeló la operación de un TGRBF para incluir la realización preferida con una utilización idéntica de gas al nivel de FeO, pérdidas de calor totales idénticas y porcentajes de pérdida de calor idénticos en la parte inferior del alto horno, a efectos de ilustrar las ventajas de la invención para la operación de los calentadores.

Debido al contenido de hidrógeno del COG, se prevé la mayor reducción en la cantidad de coque para un TGRBF que está utilizando COG reformado, tal como se ha descrito en la realización preferida de la invención. Se prevé una reducción de la cantidad de coque de 25 kg/thm usando la invención con COG. Es posible conseguir una reducción de la cantidad de coque significativa también usando gas natural reformado, siendo posible prever una reducción de la cantidad de coque de 21 kg/thm usando la invención.

En la totalidad de estos tres casos mostrados en la Tabla 5, la temperatura de llama adiabática de zona de toberas (RAFT) y la temperatura superior están dentro de los límites generalmente aceptados por los operarios de alto horno. No obstante, el TGRBF de referencia en la Tabla 5 funciona en sus límites máximos de RAFT (2300 °) y temperatura de gas superior (200 °C). Las predicciones calculadas para un TGRBF que usa la realización preferida muestran operaciones de alto horno que resultan más adecuadas con una RAFT bien por debajo del máximo

ES 2 694 753 T3

comúnmente aceptado. Usando la realización preferida de la invención es necesario suministrar menos oxígeno a un TGRBF.

5 La Tabla 5 también muestra cómo el gas adicional reformado a partir de COG o NG y usado para reforzar el gas de alto horno descarbonatado permitió que la relación de reciclado total (última fila de la Tabla 5) disminuyese al 80,0 – 81,5%. Esto permitió obtener suficiente gas restante para:

- calentar los calentadores,
- calentar el reformador;
- mejorar la termodinámica de la reducción.

10 Esto se compara con el TGRBF de referencia, donde sería necesario reciclar más del 90% para obtener una reducción de la cantidad de coque más alta. El gas de suministro reciclado restante ($\approx 10\%$) no resultó suficiente para calentar los calentadores y, en este caso, habría sido necesario usar combustible (COG o NG) para calentar los calentadores.

Tabla 5: Mejora alto horno ilustrativo usando la realización preferida

		TGRBF Referencia	Realización preferida usando NG reformado	Realización preferida usando COG reformado
Consumo Reductor				
Cantidad coque calculada	Kg/thm	273	252	248
Cantidad inyección carbón	Kg/thm	150	150	150
Toberas				
Volumen oxígeno calculado	Nm3/thm	262	250	248
Volumen gas zona toberas (Volumen Gas Bosh)	Nm3/thm	1005	1009	1019
RAFT (Temp. llama adiabática zona toberas)	°C	2295	2205	2200
Gas Superior				
Volumen (seco)	Nm3/thm	1426	1403	1410
Temperatura	°C	199	189	188
CO	%	57,3	53,6	50,1
CO2	%	33,5	32,4	31,1
H2	%	6,6	12,3	14,5
N2	%	2,7	1,7	4,3
CO2/(CO+CO2)		0,369	0,376	0,383
Resultados Operativos BF				
Cantidad reducción directa global	%	10,2%	7,8%	7,5%
Grado reducción directa óxidos hierro	%	8,5%	6,0%	5,7%
Tipo de Operación				
Total gas reciclado en BF	Nm3/thm	816	869	897
Temperatura gas reciclado (°C)	°C	900	900	900
Porcentaje gas superior descarbonatado reciclado en alto horno	%	91,9	80,3	81,5

REIVINDICACIONES

1. Método de operación de una instalación de alto horno que comprende un alto horno (1) con reciclaje de gas superior que genera gas (3) de alto horno, que comprende las etapas de:
- 5 a. descarbonatar el gas (3) de alto horno para obtener un chorro (8) de gas de cola rico enriquecido con CO₂ y un chorro (9) de gas de alto horno descarbonatado que contiene no más del 3% en volumen de CO₂,
 - b. transformar un combustible gaseoso (10) que contiene hidrocarburo no generado por el alto horno para generar un chorro (15) de gas transformado que contiene al menos el 70% en volumen de CO y H₂ en total, preferiblemente al menos el 80% en volumen y más preferiblemente al menos el 90% en volumen, y como máximo el 7% en volumen de hidrocarburo, preferiblemente como máximo el 6% en volumen,
 - 10 c. producir un combustible gaseoso (27) de bajo poder calorífico que tiene un poder calorífico de 2,8 a 7,0 MJ/Nm³ y preferiblemente de 5,5 a 6,0 MJ/Nm³ y que contiene (i) una parte (25) del chorro (8) de gas de cola y (ii) al menos una primera parte del chorro (15, 18) de gas transformado, y usar dicho combustible gaseoso (27) de bajo poder calorífico para calentar calentadores (20),
 - 15 d. calentar al menos el 70% en volumen del chorro (19) de gas de alto horno descarbonatado en los calentadores (20) hasta una temperatura entre 700 °C y 1300 °C, preferiblemente entre 850 °C y 1000 °C y más preferiblemente entre 880 °C y 920 °C, para generar gas (21, 29) de alto horno descarbonatado calentado, y
 - e. inyectar el gas (21, 29) de alto horno descarbonatado calentado en el alto horno (1).
2. Método según la reivindicación 1, en donde el combustible gaseoso (10) que contiene hidrocarburo contiene gas natural y/o gas de horno de coque.
- 20 3. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde se usa una combustión parcial del combustible gaseoso (10) que contiene hidrocarburo para generar el chorro (15, 18) de gas transformado.
4. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde se usa un proceso de reformado de combustible para generar el chorro (15, 18) de gas transformado.
- 25 5. Método según la reivindicación 4, en donde el combustible (10) que contiene hidrocarburo es reformado usando CO₂ como agente de reformado, preferiblemente usando parte del gas (8) de cola como agente de reformado.
6. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde al menos una parte del chorro (15, 18) de gas transformado se mezcla con el gas (9) de alto horno descarbonatado para obtener un chorro (19) de gas de alto horno descarbonatado reforzado corriente arriba con respecto a los calentadores (20).
- 30 7. Método según la reivindicación 6, en donde el combustible gaseoso (27) de bajo poder calorífico contiene una primera parte (26) del chorro de gas de alto horno descarbonatado reforzado.
8. Método según una de las reivindicaciones 6 y 7, en donde la combustión parcial del combustible gaseoso que contiene hidrocarburo en un reactor (14) de combustión parcial se usa para generar el chorro de gas transformado, y en donde una segunda parte (16) del chorro (10) de gas de alto horno descarbonatado reforzado se usa para calentar el reactor (14) de combustión parcial, preferiblemente quemando dicha segunda parte (16) con aire (24).
- 35 9. Método según una de las reivindicaciones 6 a 8, en donde se lleva a cabo un proceso de reformado de combustible en un reformador (14) para generar el chorro (15, 18) de gas transformado, y en donde una tercera parte (16) del chorro de gas de alto horno descarbonatado reforzado se usa para calentar el reformador (14), preferiblemente quemando dicha tercera parte (16) con aire (24).
- 40 10. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde del 80 al 90% en volumen del chorro (9) de gas de alto horno descarbonatado se calienta en los calentadores (20) y se inyecta en el alto horno (1).
11. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el gas de alto horno descarbonatado calentado se inyecta en el alto horno (1) a través de toberas (1b) de solera y, opcionalmente, también a través de toberas (1c) de cuba.
- 45 12. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde se usa un VPSA, un PSA o una unidad (7) de absorción química para descarbonatar el gas de alto horno.
13. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde los calentadores (20) se calientan quemando el combustible gaseoso (27) de bajo poder calorífico con aire (28).

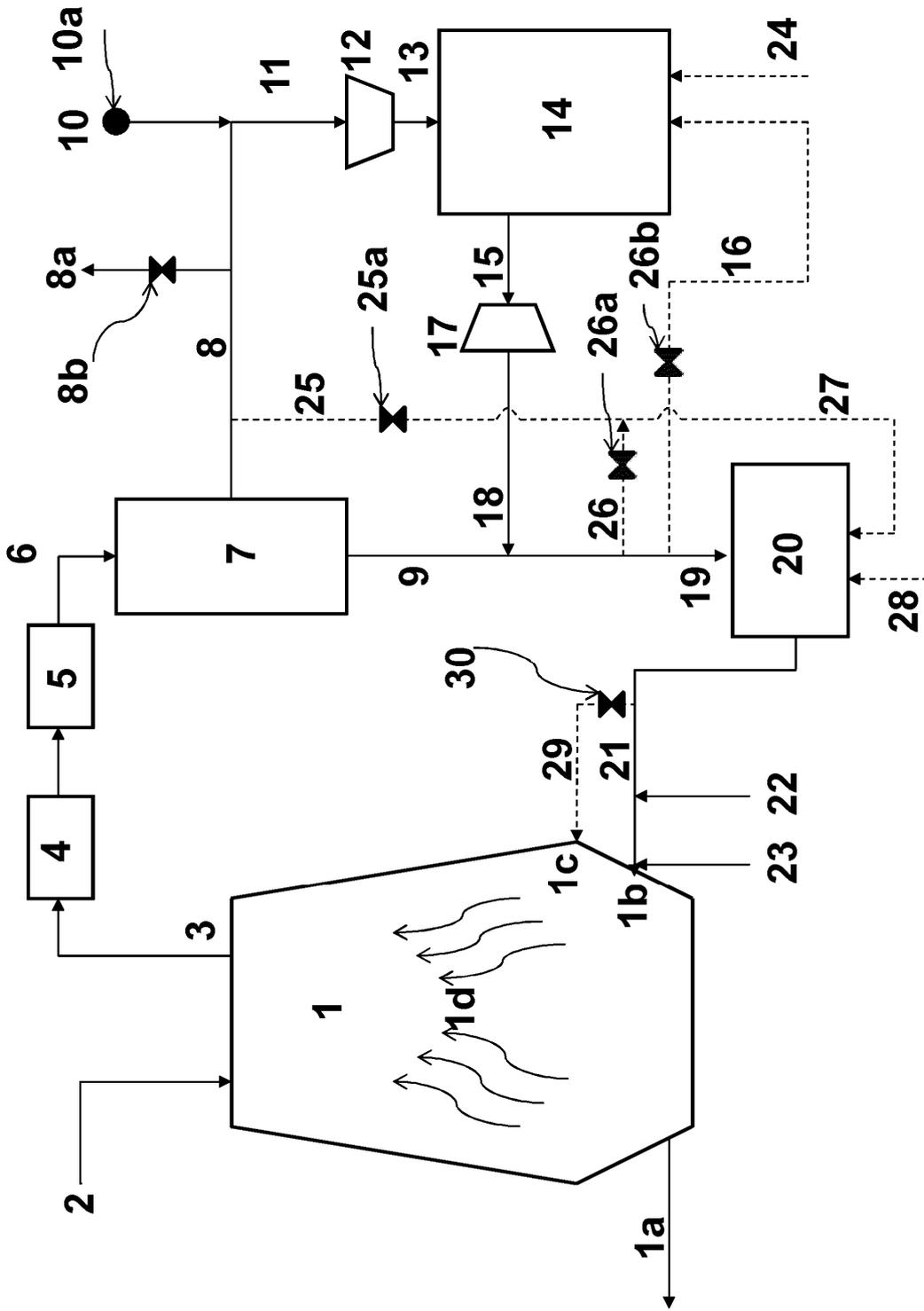


Figura 1

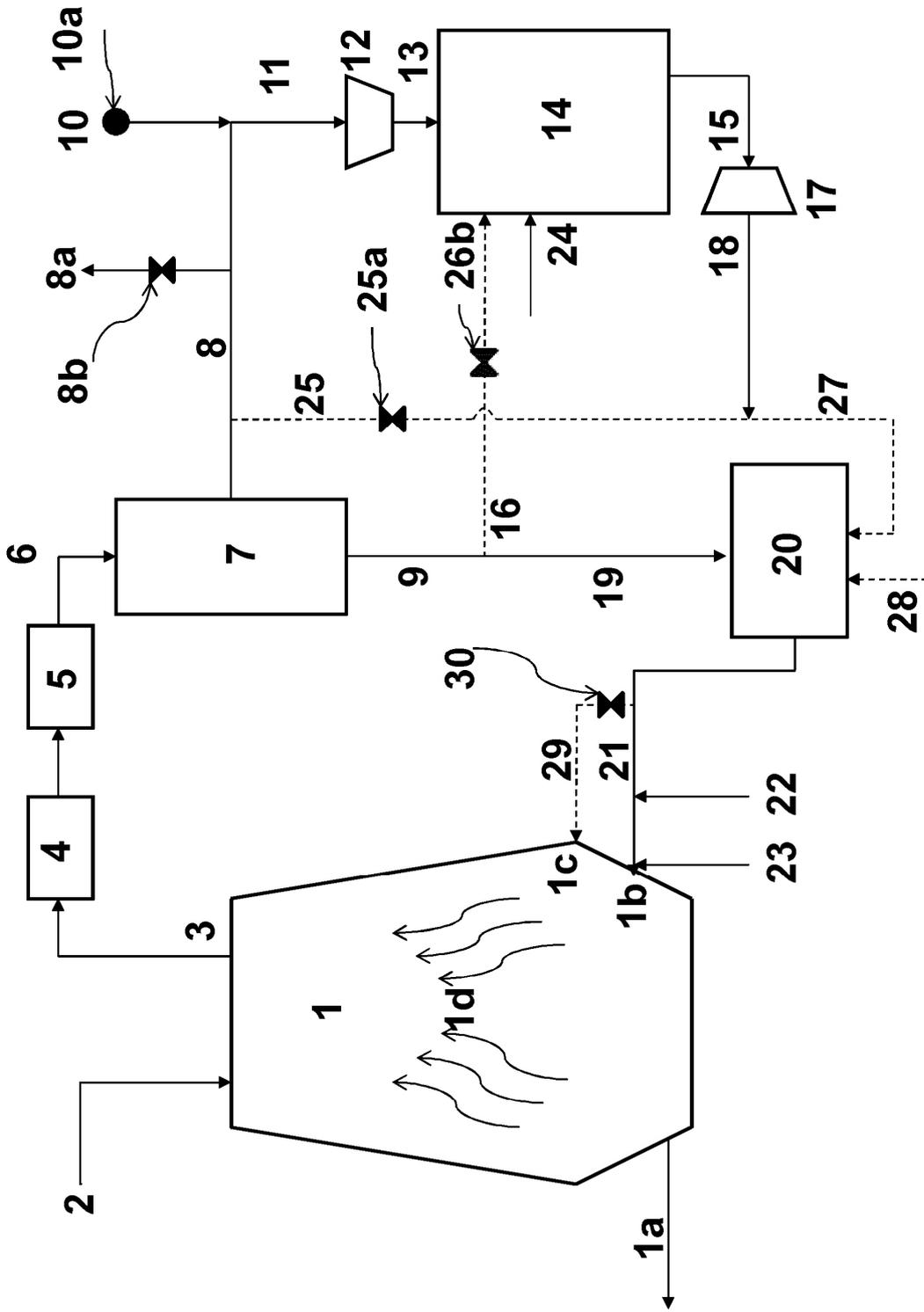


Figura 2