

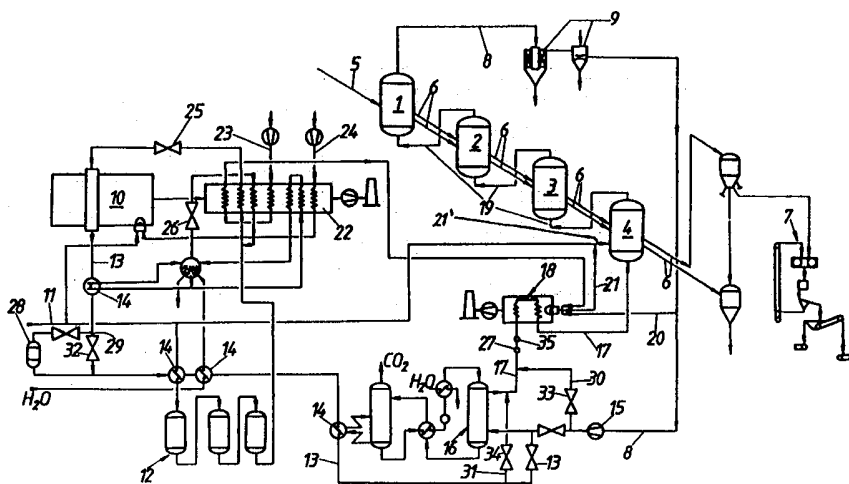
(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C21B 13/14, 13/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/20171 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. Mai 1998 (14.05.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT97/00236 (22) Internationales Anmeldedatum: 5. November 1997 (05.11.97) (30) Prioritätsdaten: A 1933/96 6. November 1996 (06.11.96) AT (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): VOEST-ALPINE INDUSTRIEANLAGENBAU GMBH [AT/AT]; Turmstrasse 44, A-4020 Linz (AT). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): REIDETSCHLÄGER, Johann [AT/AT]; Bachlbergweg 62, A-4040 Linz (AT). ZELLER, Siegfried [AT/AT]; Anton-Oberschneiderweg 24, A-4060 Leonding (AT). WALLNER, Felix [AT/AT]; Roseggerstrasse 75, A-4020 Linz (AT). WHIPP, Roy, Hubert, Jr. [US/US]; 116 Butler Street, Windermere, FL 34786 (US). (74) Anwälte: KOPECKY, Helmut usw.; Wipplingerstrasse 32/22, A-1010 Wien (AT).		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, BY, CA, ID, JP, KR, KZ, MX, RU, TT, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING SPONGE IRON BY DIRECT REDUCTION OF IRON OXIDE-CONTAINING MATERIALS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM HERSTELLEN VON EISENSCHWAMM DURCH DIREKTREDUKTION VON EISENOX-
IDHÄLTIGEM MATERIAL

(57) Abstract

In a process for producing sponge iron by direct reduction of iron oxide-containing materials, synthesis gas is mixed with the top gas produced during direct reduction of the iron oxide-containing material and used as CO- and H₂-containing reduction gas for the direct reduction and heating of the iron oxide-containing materials up to a reduction temperature. In order to save energy during steel production, in particular during the refining process, one proceeds as follows during direct reduction: a carbon-containing gas, such as natural gas, or a gas with higher hydrocarbons, is used for the direct reduction besides the reduction gas; the iron oxide-containing material is exposed to the reduction gas and to the additionally supplied carbon-containing gas for a period of time longer than that required to finish reduction; and a CO/CO₂-ratio from 2 to 5, preferably over 2.5, is set in the reduction gas.



(57) Zusammenfassung

Bei einem Verfahren zum Herstellen von Eisenschwamm durch Direktreduktion von eisenoxidhaltigem Material wird Synthesegas mit bei der Direktreduktion des eisenoxidhaltigen Materials entstehendem Topgas vermischt und als CO- und H₂-haltiges Reduktionsgas zur Direktreduktion und zur Erhitzung des eisenoxidhaltigen Materials auf eine Reduktionstemperatur verwendet. Um auf wirtschaftliche Weise bei der Herstellung von Stahl Energie einsparen zu können, insbesondere beim Frischprozeß, wird beim Direktreduzieren wie folgt vorgegangen: zusätzlich zum Reduktionsgas wird für die Reduktion ein kohlenstoffhaltiges Gas, wie Erdgas, oder ein Gas mit höheren Kohlenwasserstoffen, eingesetzt; das eisenoxidhaltige Material wird über eine bestimmte Zeitdauer, die über die zur Fertigreduktion erforderliche Zeit hinausgeht, dem Reduktionsgas und dem zusätzlich zugeführten kohlenstoffhaltigen Gas ausgesetzt, und es wird ein CO/CO₂-Verhältnis zwischen 2 und 5 im Reduktionsgas eingestellt, vorzugsweise ein Verhältnis über 2,5.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

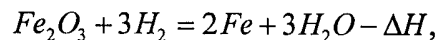
AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Verfahren zum Herstellen von Eisenschwamm durch Direktreduktion von eisenoxidhaltigem Material

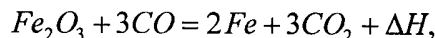
Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von Eisenschwamm durch Direktreduktion von eisenoxidhaltigem Material, wobei Synthesegas, vorzugsweise reformiertes Erdgas, mit bei der Direktreduktion des eisenoxidhaltigen Materials entstehendem Topgas vermischt und als CO- und H₂-haltiges Reduktionsgas zur Direktreduktion und zur Erhitzung des eisenoxidhaltigen Materials auf eine Reduktionstemperatur verwendet wird.

Ein Verfahren dieser Art ist beispielsweise aus der US-A - 2,752,234, der US-A - 5,082,251 und der EP-A - 0 571 358, der WO-96/00304 und der DE-B - 24 05 898 bekannt.

Aus der EP-A - 0 571 358 ist es bekannt, die Reduktion von Feinerz nicht ausschließlich über die stark endotherme Reaktion mit H₂ gemäß



sondern zusätzlich über die Reaktion mit CO, gemäß



die exotherm ist, durchzuführen. Hierdurch gelingt es, die Betriebskosten, insbesondere die Energiekosten, beträchtlich zu senken.

Durch Direktreduktion von eisenoxidhaltigem Material gemäß diesem Stand der Technik hergestellter Eisenschwamm weist in der Regel einen Kohlenstoffgehalt in der Höhe zwischen 1 und 1,5 % auf. Für die Weiterverarbeitung des Eisenschwammes ist jedoch ein erhöhter Kohlenstoffgehalt von Vorteil, um beim Einschmelzen des Eisenschwammes und beim anschließenden Frischprozeß Energie einsparen zu können, ohne daß eine separate Kohlenstoffzugabe (Aufkohlung) erforderlich ist.

Die Erfindung stellt sich daher die Aufgabe, ein Verfahren gemäß der eingangs beschriebenen Art dahingehend zu modifizieren, daß der Eisenschwamm einen erhöhten Kohlenstoffgehalt, vorzugsweise in der Größenordnung zwischen 2 und 4 %, insbesondere über 2,5 %, aufweist. Dies soll jedoch nur mit einem geringfügig, wenn überhaupt höheren Energieaufwand ermöglicht sein, so daß gegenüber herkömmlichen Verfahren zur Herstellung von Eisenschwamm nur geringe Zusatzkosten anfallen und die sich beim Frischprozeß einstellende Energieeinsparung nicht kompensiert wird, sondern sich möglichst vollständig auf die Wirtschaftlichkeit des Herstellungsverfahrens für Stahl bzw. Stahlvormaterial auswirkt.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Kombination folgender Merkmale gelöst:

- zusätzlich zum Reduktionsgas wird für die Reduktion ein kohlenstoffhaltiges Gas, wie Erdgas, oder ein Gas mit höheren Kohlenwasserstoffen, eingesetzt
- das eisenoxidhaltige Material wird über eine bestimmte Zeitdauer, die über die zur Fertigreduktion erforderliche Zeit hinausgeht, dem Reduktionsgas und dem zusätzlich zugeführten kohlenstoffhaltigen Gas ausgesetzt, und
- es wird ein CO/CO₂-Verhältnis zwischen 2 und 5 im Reduktionsgas eingestellt, vorzugsweise ein Verhältnis über 2,5, und insbesondere ein Verhältnis über 3.

Aus der WO-96/00304 ist es bekannt, „metal dusting“ zu vermindern bzw. zu verhindern, indem ein bestimmtes CO/CO₂-Verhältnis eingestellt wird, und zwar in einem Bereich zwischen 1 und 3, wobei jedoch ein Bereich zwischen 1,5 und 2 angestrebt wird, was für sich zur Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabe nichts beiträgt.

Die Herstellung von Eisenschwamm mit einem Kohlenstoffgehalt zwischen 0,5 und 2,5 % ist aus der WO-A - 93/14228 bereits bekannt, u.zw. werden bei diesem bekannten Verfahren kleine Mengen von Erdgas zur Kohlenstoffeinstellung herangezogen, wobei das Erdgas direkt in einen Wirbelschichtreaktor eingebracht wird. Alleine diese Maßnahme ist jedoch wenig effizient, da ein gänzlicher Zerfall des Erdgases bei den bei der Direktreduktion vorgesehenen Reduktionstemperaturen nicht gesichert ist.

Aus der US-A - 5,137,566 ist es bekannt, hochkonzentriertes Eisenkarbid aus Eisenerz mit Hilfe von Reduktionsgas und Aufkohlungsgas herzustellen, wobei infolge der Zeitabhängigkeit der Eisenkarbidbildung eine höhere Verweilzeit für die Umsetzung angestrebt wird. Alleine die Erhöhung der Verweilzeit des eisenoxidhaltigen Materials bei einer Direktreduktion bedingt einen beträchtlichen Produktionsrückgang, d.h. einen wesentlich verringerten Ausstoß an reduziertem Material pro Zeiteinheit. Dieses Verfahren ist daher relativ aufwendig und das so hergestellte Eisenkarbid wird dementsprechend nur als Zusatz für die Stahlherstellung eingesetzt, wogegen erfindungsgemäß als Aufgabe gestellt ist, daß der gesamte für die Stahlherstellung eingesetzte Eisenschwamm einen erhöhten Kohlenstoffgehalt aufweist, d.h. dieser so hergestellte Eisenschwamm mit erhöhtem Kohlenstoffgehalt wird nicht nur als Zusatz für die Stahlherstellung verwendet, sondern bildet selbst den Basisstoff hierzu.

Ein Verfahren dieser Art ist auch aus der US-A - 5,437,708 bekannt. Hierbei wird Eisenkarbid mit Hilfe eines Reduktionsgases in einem Direktreduktionsschachtofen hergestellt. Nachteilig

ist bei diesem Verfahren ebenfalls die hohe Verweilzeit des eisenoxidhaltigen Materials im Reduktionsreaktor. Die Verweilzeit liegt in einem Bereich von 9 bis 15 Stunden, was - wie bereits oben dargelegt - zu einem beträchtlichen Produktionsrückgang führt.

Aus der US-A - Re-32,247 ist es bekannt, eisenoxidhaltiges Material in einer ersten Stufe zu Eisenkarbid umzusetzen und in einer zweiten Stufe direkt aus dem Eisenkarbid Stahl zu erzeugen. Bei diesem bekannten Verfahren wird ein wasserstoffhaltiges Reduktionsgas für die Reduktion und ein kohlenstoffhaltiges Material zur Bildung von Eisenkarbid eingesetzt. Nachteilig ist hierbei die vollständige Umsetzung des Eisens zu Eisenkarbid, da dies ebenfalls mit einem hohen Energieaufwand (hoher Verbrauch an kohlenstoffhaltigem Material bei der Direktreduktion) verbunden ist.

Erfindungsgemäß werden neben dem Reduktionsgas als zusätzliches kohlenstoffhaltiges Gas Kohlenwasserstoffe ab C_3H_8 eingesetzt, was den Vorteil aufweist, daß solche Kohlenwasserstoffe auch bei relativ niedrigen Temperaturen leicht zerfallen und daher für die Bildung eines erhöhten Kohlenstoffgehaltes voll wirksam sind. Es genügen erfindungsgemäß geringe Mengen solcher zusätzlich zum Reduktionsgas vorgesehener Kohlenwasserstoffe.

Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt, indem die Direktreduktion in zwei oder mehreren hintereinander geschalteten Wirbelschichtreaktoren durchgeführt wird und das Erdgas bzw. die höheren Kohlenwasserstoffe in den in Flußrichtung des eisenoxidhaltigen Materials letzten Wirbelschichtreaktor eingeleitet werden und diesen sowie nachfolgend die anderen Wirbelschichtreaktoren im Gegenstrom zum eisenoxidhaltigen Material durchströmen. Hierdurch ergibt sich eine besonders hohe Effizienz der in Kombination durchzuführenden Maßnahmen, so daß trotz der erhöhten Zeitdauer, die das eisenoxidhaltige Material dem Reduktionsgas ausgesetzt wird, kaum ein Produktionsrückgang gegeben ist.

Die erhöhte Zeitdauer für die Direktreduktion des eisenoxidhaltigen Materials kann gemäß einer bevorzugten Variante dadurch verwirklicht werden, daß die Direktreduktion in mindestens einem Wirbelschichtreaktor durchgeführt wird, wobei die Betthöhe der Wirbelschicht höher eingestellt ist als die Betthöhe, die mindestens erforderlich ist, um eine Fertigreduktion des eisenoxidhaltigen Materials zu erzielen, so daß das zu reduzierende Material über die Zeit, die zum Fertigreduzieren erforderlich ist, hinausgehend dem Reduktionsgas und dem zusätzlich zugeführten kohlenstoffhaltigen Gas ausgesetzt ist, oder auch dadurch bewirkt werden, daß die Durchsatzleistung bei der Direktreduktion gegenüber

der zur Fertigreduktion des eisenoxidhaltigen Materials notwendigen Mindest-Durchsatzleistung reduziert ist.

Eine weitere vorteilhafte Maßnahme für das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die Reduktion mit einer spezifischen Gasmenge an Reduktionsgas, die gegenüber der für die Fertigreduktion des eisenoxidhaltigen Materials notwendigen spezifischen Mindest-Gasmenge erhöht ist, durchgeführt wird.

Ein wesentlicher Verfahrensschritt zur Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes des Eisenschwammes besteht darin, daß das CO/CO₂-Verhältnis durch eine Einstellung der Fahrweise eines der Herstellung des Synthesegases aus Erdgas durch Reformieren dienenden Reformers durchgeführt wird, indem das Dampf-Erdgas-Verhältnis bei der Speisung des Reformers variiert wird, wobei zweckmäßig das Dampf-Erdgas-Verhältnis im Bereich von 3 bis 4,5, insbesondere auf einen Wert von etwa 3,5, eingestellt wird.

Vorzugsweise erfolgt die Einstellung des CO/CO₂-Verhältnisses dadurch, daß ein Teilvolumen des reformierten Gases, das in einem Reformier aus Dampf und Erdgas hergestellt und anschließend einer CO-Konvertierung zur Erhöhung des H₂-Gehaltes zugeführt wird, direkt, d.h. ohne der CO-Konvertierung unterzogen zu werden, dem Topgas zugemischt wird, wobei die Menge des direkt zugemischten reformierten Gases variabel ist.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsvariante ist dadurch gekennzeichnet, daß sowohl das reformierte Gas als auch das Topgas vor der Verwendung als Reduktionsgas einer CO₂-Eliminierung, vorzugsweise einer CO₂-Wäsche, unterzogen werden und daß das Einstellen des CO/CO₂-Verhältnisses dadurch erfolgt, daß zumindest ein Teilvolumen des reformierten Gases unter Umgehung der CO₂-Eliminierung dem Reduktionsgas direkt zugemischt wird.

Die Einstellung des CO/CO₂-Verhältnisses kann auch dadurch erfolgen, daß sowohl das reformierte Gas als auch das Topgas einer CO₂-Eliminierung, vorzugsweise einer CO₂-Wäsche, unterzogen werden, wobei die Einstellung des CO/CO₂-Verhältnisses dadurch erfolgt, daß zumindest ein Teilvolumen des Topgases unter Umgehung der CO₂-Eliminierung dem Reduktionsgas direkt zugemischt wird. Es kann auch der Eliminierungsgrad für CO₂ variiert werden, u.zw. dahingehend, daß ein Teil des CO₂ im zu reinigenden Gas verbleibt.

Vorzugsweise wird die Verweilzeit des eisenoxidhaltigen Materials auf 40 bis 80 min, vorzugsweise 40 bis 60 min, erstreckt.

Zur Einstellung eines bestimmten Kohlenstoffgehaltes im Eisenschwamm kann vorzugsweise auch der H_2S -Gehalt im Reduktionsgas dienen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist nachstehend anhand der Zeichnung, die ein Verfahrensschema nach einer bevorzugten Ausführungsform zeigt, näher erläutert.

Eine Anlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens weist vier in Serie hintereinander geschaltete Wirbelschichtreaktoren 1 bis 4 auf, wobei eisenoxidhaltiges Material, wie Feinerz, über eine Erzzuleitung 5 dem ersten Wirbelschichtreaktor 1, in dem die Aufheizung auf Reduktionstemperatur (bzw. eine Vorreduktion) stattfindet, zugeleitet und anschließend von Wirbelschichtreaktor zu Wirbelschichtreaktor über Förderleitungen 6 geleitet wird. Das fertig reduzierte Material (Eisenschwamm) wird in einer Brikettieranlage 7 heißbrikettiert. Erforderlichenfalls wird das reduzierte Eisen während der Brikettierung vor einer Reoxidation durch ein nicht dargestelltes Inertgas-System geschützt.

Vor Einleitung des Feinerzes in den ersten Wirbelschichtreaktor 1 wird es einer Erzzvorbereitung, wie einer Trocknung und einem Sieben, unterzogen, die nicht näher dargestellt ist.

Reduktionsgas wird im Gegenstrom zum Erzdurchfluß von Wirbelschichtreaktor 4 zu Wirbelschichtreaktor 3 bis 1 geführt und als Topgas über eine Topgas-Ableitung 8 aus dem in Gasströmungsrichtung letzten Wirbelschichtreaktor 1 abgeleitet und in einem Naßwäscher 9 gekühlt und gewaschen.

Die Herstellung des Reduktionsgases erfolgt durch Reformieren von über die Leitung 11 zugeführtem und in einer Entschwefelungsanlage 12 entschwefeltem Erdgas in einem Reformer 10. Das aus Erdgas und Dampf gebildete, den Reformer 10 verlassende Gas besteht im wesentlichen aus H_2 , CO , CH_4 , H_2O und CO_2 . Dieses reformierte Erdgas wird über die Reformgasleitung 13 mehreren Wärmetauschern 14 zugeleitet, in denen es auf 80 bis 150°C abgekühlt wird, wodurch Wasser aus dem Gas auskondensiert wird.

Die Reformgasleitung 13 mündet in die Topgas-Ableitung 8, nachdem das Topgas mittels eines Kompressors 15 verdichtet wurde. Das sich so bildende Mischgas wird durch einen CO_2 -Wäscher 16 hindurchgeschickt und von CO_2 sowie dabei auch von H_2S befreit. Anstelle des CO_2 -Wäschers kann auch eine andere CO_2 -Entfernungsanlage, beispielsweise eine Druckwechsel-Adsorptionsanlage, vorgesehen sein. Das Mischgas steht nunmehr als Reduktionsgas zur Verfügung. Dieses Reduktionsgas wird über eine Reduktionsgaszuleitung

17 in einem dem CO₂-Wäscher 16 nachgeordneten Gaserhitzer 18 auf eine Reduktionsgastemperatur von etwa 800°C erhitzt und dem in Gasdurchflußrichtung ersten Wirbelschichtreaktor 4 zugeführt, wo es mit den Feinerzen zur Erzeugung von direktreduziertem Eisen reagiert. Die Wirbelschichtreaktoren 4 bis 1 sind in Serie geschaltet; das Reduktionsgas gelangt über die Verbindungsleitungen 19 von Wirbelschichtreaktor zu Wirbelschichtreaktor, u.zw. im Gegenstrom zum eisenoxidhaltigen Material.

Ein Teil des Topgases wird aus dem Gas-Kreislauf 8, 17, 19 ausgeschleust, um eine Anreicherung von Inertgasen, wie N₂, zu vermeiden. Das ausgeschleuste Topgas wird über eine Zweigleitung 20 dem Gaserhitzer 18 zur Erwärmung des Reduktionsgases zugeführt und dort verbrannt. Eventuell fehlende Energie wird durch Erdgas, welches über die Zuleitung 21 zugeführt wird, ergänzt.

Die fühlbare Wärme des aus dem Reformer 10 austretenden reformierten Erdgases sowie der Reformerrauchgase wird in einem Rekuperator 22 genutzt, um das Erdgas nach Durchlauf durch die Entschwefelungsanlage 12 vorzuwärmen, den für die Reformierung benötigten Dampf zu erzeugen sowie die dem Gaserhitzer 18 über die Leitung 23 zugeführte Verbrennungsluft sowie gegebenenfalls auch das Reduktionsgas vorzuwärmen. Die dem Reformer 10 über die Leitung 24 zugeführte Verbrennungsluft wird ebenfalls vorgewärmt.

Zur Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes im Eisenschwamm wird als eine der wichtigsten Maßnahmen ein bestimmtes CO/CO₂-Verhältnis eingestellt, u.zw. in einem Bereich zwischen 2 und 5, vorzugsweise in einem Bereich zwischen 2 und 3. Erfindungsgemäß wird dies nach einer ersten Variante dadurch erreicht, daß das Dampf/Erdgas-Verhältnis der Speisung des Reformers 10 variiert wird, wobei das Dampf/Erdgas-Verhältnis vorzugsweise auf einen in einem Bereich zwischen 3 bis 4,5 liegenden Wert, insbesondere auf einen Wert von 3,5 eingestellt wird. Die hierzu dienenden Stellventile bzw. Regelventile sind mit 25 und 26 bezeichnet und von einer das CO/CO₂-Verhältnis des Reduktionsgases messenden Meßstation 27 steuer- bzw. regelbar.

Wie aus der Zeichnung ersichtlich ist, wird das reformierte Gas, bevor es der CO₂-Wäsche bei 16 zugeleitet wird, zur Erhöhung des H₂-Gehaltes einem CO-Konverter 28 zumindest mit einem Teilvolumen zugeführt. Das restliche Teilvolumen des reformierten Gases wird direkt dem Topgas zugemischt, indem es über eine Bypass-Leitung 29 den CO-Konverter 28 überbrückt. Hierdurch gelingt es, den CO-Gehalt auf einen gewünschten Wert einzustellen, so daß auch durch diese Verfahrensmaßnahme das gewünschte CO/CO₂-Verhältnis zur Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes eingestellt werden kann.

Die Einstellung eines bestimmten CO/CO₂-Verhältnisses kann weiters dadurch erfolgen, daß ein Teilvolumen des Topgases über eine den CO₂-Wäscher 16 umgehende Bypass-Leitung 30 direkt in die Reduktionsgaszuleitung 17 eingeleitet wird. Weiters kann auch ein Teilvolumen des reformierten Gases über eine den CO₂-Wäscher 16 überbrückende Bypass-Leitung 31 der Reduktionsgaszuleitung 17 direkt zugeführt werden, welche Bypass-Leitung 31 dann von der Reformgasleitung 13 ausgeht.

Sämtliche Bypass-Leitungen 29, 30, 31 sind mit Stell- bzw. Regelventilen 32, 33, 34 ausgestattet, die aufgrund einer Messung des CO/CO₂-Verhältnisses des Reduktionsgases mittels der Meßstation 27 eingestellt bzw. geregelt werden.

Das gewünschte CO/CO₂-Verhältnis im Reduktionsgas kann auch dadurch eingestellt werden, daß zwar das gesamte Topgas und das gesamte reformierte Gas durch den CO₂-Wäscher 16 hindurchgeleitet werden, dieser jedoch auf einen Auswaschungsgrad eingestellt wird, bei dem ein Teil des CO₂ (und damit auch ein Teil des H₂S) im aus dem CO₂-Wäscher 16 austretenden Gas verbleibt. Dies hat den Vorteil, daß keine Nebeneinrichtungen, wie Bypass-Leitungen 29, 30, 31 mit Ventilen 32, 33, 34, vorgesehen werden müssen, bedingt allerdings, daß die gesamte Gasmenge, also das gesamte Topgas und das gesamte reformierte Gas, durch den CO₂-Wäscher 16 hindurchgeleitet werden müssen, so daß dieser auf diese Menge bemessen sein muß.

Das den Wirbelschichtreaktor 1 verlassende Topgas weist - in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt des Erzes - einen H₂S-Gehalt von 40 bis 140 ppmV auf. Das H₂S-Gas bildet sich während der Erhitzung des Feinerzes auf Reduktionstemperatur bzw. während der Vorreduktion des Feinerzes.

Da ein erhöhter H₂S-Gehalt im Reduktionsgas ebenfalls zur Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes des Eisenschwammes beiträgt, ist es besonders vorteilhaft, wenn H₂S nicht mehr zur Gänze mittels des CO₂-Wäschers aus dem Topgas ausgewaschen wird, sondern dafür Sorge getragen wird, daß der für das Reduktionsgas gewünschte Prozentsatz von H₂S aus dem Topgas dem Reduktionsgas zugeführt wird. Dies kann im vorliegenden Fall mittels der den CO₂-Wäscher 16 umgehenden Bypass-Leitung 30 verwirklicht werden, die über das Stell- bzw. Regelventil 33 von der Topgasableitung 8 ausgeht und in die Reduktionsgaszuleitung 17 mündet. Das Regelventil 33 ist derart einstellbar, daß ein H₂S-Gehalt in der Größe von 20 bis 40 ppmV, vorzugsweise in der Größe von etwa 25 ppmV, im

Reduktionsgas vorhanden ist. Das Regelventil wird in diesem Fall vorzugsweise über eine H_2S -Meßeinrichtung 35 aktiviert.

Die oben beschriebenen Maßnahmen zur Einstellung des gewünschten CO/CO_2 -Verhältnisses im Reduktionsgas können einzeln oder auch zu mehreren sowie auch alle gemeinsam ergriffen werden, so daß die für die jeweiligen Betriebsverhältnisse und in Abhängigkeit der Zusammensetzung des Erzes etc. günstigste Verfahrensvariante gewählt werden kann.

Die Einstellung des CO/CO_2 -Verhältnisses wird erfindungsgemäß mit der zusätzlichen Einleitung eines kohlenstoffhaltigen Gases, wie Erdgas, oder besser Kohlenwasserstoffe ab C_3H_8 zusätzlich zum Reduktionsgas in die Wirbelschichtreaktoren sowie mit einer Erhöhung der Zeitdauer, die das eisenoxidhaltige Material bei der Direktreduktion dem Reduktionsgas ausgesetzt ist, kombiniert angewendet.

Das zusätzlich zugeführte kohlenstoffhaltige Gas kann dem Reduktionsgas vor Einleitung in den in Flußrichtung des eisenoxidhaltigen Materials letztangeordneten Wirbelschichtreaktor 4 zugemengt werden oder es wird, wie in der Figur dargestellt, über eine separate Leitung 21' in den Wirbelschichtreaktor 4 eingebracht.

Die Erhöhung der Zeitdauer, die das eisenoxidhaltige Material dem Reduktionsgas sowie dem zusätzlich zugeführten kohlenstoffhaltigen Gas ausgesetzt wird, kann in Abhängigkeit vom gewünschten Endkohlenstoffgehalt des Eisenschwammes dimensioniert werden. Auf jeden Fall wird das eisenoxidhaltige Material über die zur Fertigreduktion erforderliche Zeit hinaus dem Reduktionsgas sowie dem zusätzlich zugeführten kohlenstoffhaltigen Gas ausgesetzt.

Beispiel I

In einer Anlage gemäß obiger Beschreibung zur Direktreduktion von Feinerz, die auf eine Erzeugung von 70 t/h von Eisenschwamm ausgelegt ist, werden 100 t/h getrocknetes Feinerz eingebracht. Die Analyse des Feinerzes ist folgende:

Hämatit	94,2 %
Gangart	2,2 %
Schwefel	0,02 %

Von dem bei der Direktreduktion entstehenden Topgas werden 79.000 Nm^3/h mit 54.000 Nm^3/h reformiertem kaltem Erdgas gemischt und über den CO_2 -Wäscher 16 geleitet, in dem das gemischte Gas von CO_2 und vom größten Anteil des Schwefels befreit wird.

Das reformierte Erdgas und das Topgas weisen die in der nachstehenden Tabelle angegebene chemische Zusammensetzung auf (Vol.%):

	Reformiertes Erdgas	Topgas
CH ₄	3,0	31,7
CO	10,5	6,1
CO ₂	10,0	6,0
H ₂	63,0	51,8
H ₂ O	13,5	0,70
N ₂	0,0	3,70
H ₂ S	0,0	78,0 ppmV

Die Temperatur des reformierten Erdgases beträgt 120°C, die des Topgases 100°C. Das aus dem CO₂-Wäscher 16 austretende Gasgemisch wird dem Direkt-Kühler 25 zugeführt und auf eine Temperatur von 68°C gekühlt. Die chemische Zusammensetzung des gekühlten Gasgemisches ist wie folgt:

CH ₄	21,8
CO	9,8
CO ₂	1,3
H ₂	63,0
H ₂ O	1,7
N ₂	2,4
H ₂ S	5 ppmV

Dieses Gasgemisch wird mit 79.000 Nm³/h des Topgases, das nicht durch den CO₂-Wäscher 16 hindurchgeleitet wurde, sondern über die Bypass-Leitung 26 in die Reduktionsgaszuleitung 17 zugeleitet wird, gemischt. Durch dieses Mischen wird das dem Gaserhitzer 18 und nachfolgend den Wirbelschichtreaktoren 1 bis 4 zugeführte Reduktionsgas gebildet, das eine Temperatur von 75°C und folgende chemische Zusammensetzung aufweist:

Reduktionsgas	
CH ₄	25,2
CO	8,0
CO ₂	2,9
H ₂	59,7
H ₂ O	1,4
N ₂	2,8
H ₂ S	30 ppmV

Zusätzlich wird Erdgas in einer Menge von 3.400 Nm³/h in den Wirbelschichtreaktor 4 über die Leitung 21' eingespeist.

Die Verweilzeit im untersten Wirbelschichtreaktor 4 beträgt ca. 40 min.

Der Metallisierungsgrad (Fe_{met}/Fe_{ges}) des Eisenschwammes beträgt ca. 92 %, der C-Gehalt ca. 2,5 %, maximal 5 %.

Beispiel II

Anhand nachstehender Tabelle ist die Produktion von Eisenschwamm mit 1,1 % Kohlenstoff gemäß dem Stand der Technik verglichen mit der Herstellung von Eisenschwamm mit einem erhöhten Kohlenstoffgehalt von 2,5 %.

Erzzusammensetzung Gew.%		Produktzusammensetzung Gew.%		Reduktionsgaszusammensetzung Vol.%		
		1,1 % C	2,5 % C	1,1 % C		2,5 % C
Fe _{TOTAL}	65,57	93,41	89,83	H ₂	63,34	60,46
Fe ₂ O ₃	93,75	1,62	3,26	CO	6,81	6,32
FeO	0	9,64	11,6	H ₂ O	1,48	1,4
Fe	0	84,79	80,87	CO ₂	3,38	2,67
Gangart	1,8	2,68	1,6	CH ₄	21,8	25,27
C	0	1,1	2,5	N ₂	3,19	3,9
MgO	0,00	0,15	0,15			
S	0,02	0,02	0,02			

Für die Herstellung des Eisenschwammes mit 1,1 % C wird in den untersten Wirbelschichtreaktor 4 kein Erdgas und zur Herstellung des Eisenschwammes mit 2,5 % C Erdgas in einer Menge von 3.400 Nm³/h eingeleitet. Die Verweilzeit im untersten Wirbelschichtreaktor 4 beträgt im Fall des Eisenschwammes mit niedrigem Kohlenstoffgehalt 33 min und im Fall des Eisenschwammes mit erhöhtem Kohlenstoffgehalt 37,5 min. Das CO/CO₂-Verhältnis beträgt im ersten Fall 2 und im zweiten Fall 2,4. Das zur Erzeugung des Reduktionsgases herangezogene Erdgas weist die in der nachstehenden Tabelle angegebene chemische Zusammensetzung auf.

Erdgas Vol. %	
CH ₄	81,42
C ₂ H ₆	7,75
C ₃ H ₈	1,9
CO ₂	7,78
C ₄	1,15

Patentansprüche:

1. Verfahren zum Herstellen von Eisenschwamm durch Direktreduktion von eisenoxidhaltigem Material, wobei Synthesegas, vorzugsweise reformiertes Erdgas, mit bei der Direktreduktion des eisenoxidhaltigen Materials entstehendem Topgas vermischt und als CO- und H₂-haltiges Reduktionsgas zur Direktreduktion und zur Erhitzung des eisenoxidhaltigen Materials auf eine Reduktionstemperatur verwendet wird, gekennzeichnet durch die Kombination folgender Merkmale:
 - zusätzlich zum Reduktionsgas wird für die Reduktion ein kohlenstoffhaltiges Gas, wie Erdgas, oder ein Gas mit höheren Kohlenwasserstoffen, eingesetzt
 - das eisenoxidhaltige Material wird über eine bestimmte Zeitdauer, die über die zur Fertigreduktion erforderliche Zeit hinausgeht, dem Reduktionsgas und dem zusätzlich zugeführten kohlenstoffhaltigen Gas ausgesetzt, und
 - es wird ein CO/CO₂-Verhältnis zwischen 2 und 5 im Reduktionsgas eingestellt, vorzugsweise ein Verhältnis über 2,5.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß neben dem Reduktionsgas höhere Kohlenwasserstoffe ab C₃H₈ zusätzlich zur Direktreduktion eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Direktreduktion in zwei oder mehreren hintereinander geschalteten Wirbelschichtreaktoren durchgeführt wird und daß das Erdgas bzw. die höheren Kohlenwasserstoffe in den in Flußrichtung des eisenoxidhaltigen Materials letzten Wirbelschichtreaktor eingeleitet werden und diesen sowie nachfolgend die anderen Wirbelschichtreaktoren im Gegenstrom zum eisenoxidhaltigen Material durchströmen.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Direktreduktion in mindestens einem Wirbelschichtreaktor durchgeführt wird, wobei die Betthöhe der Wirbelschicht höher eingestellt ist als die Betthöhe, die mindestens erforderlich ist, um eine Fertigreduktion des eisenoxidhaltigen Materials zu erzielen, so daß das zu reduzierende Material über die Zeit, die zum Fertigreduzieren erforderlich ist, hinausgehend dem Reduktionsgas und dem zusätzlich zugeführten kohlenstoffhaltigen Gas ausgesetzt ist.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Durchsatzleistung bei der Direktreduktion gegenüber der zur Fertigreduktion des eisenoxidhaltigen Materials notwendigen Mindest-Durchsatzleistung reduziert ist.

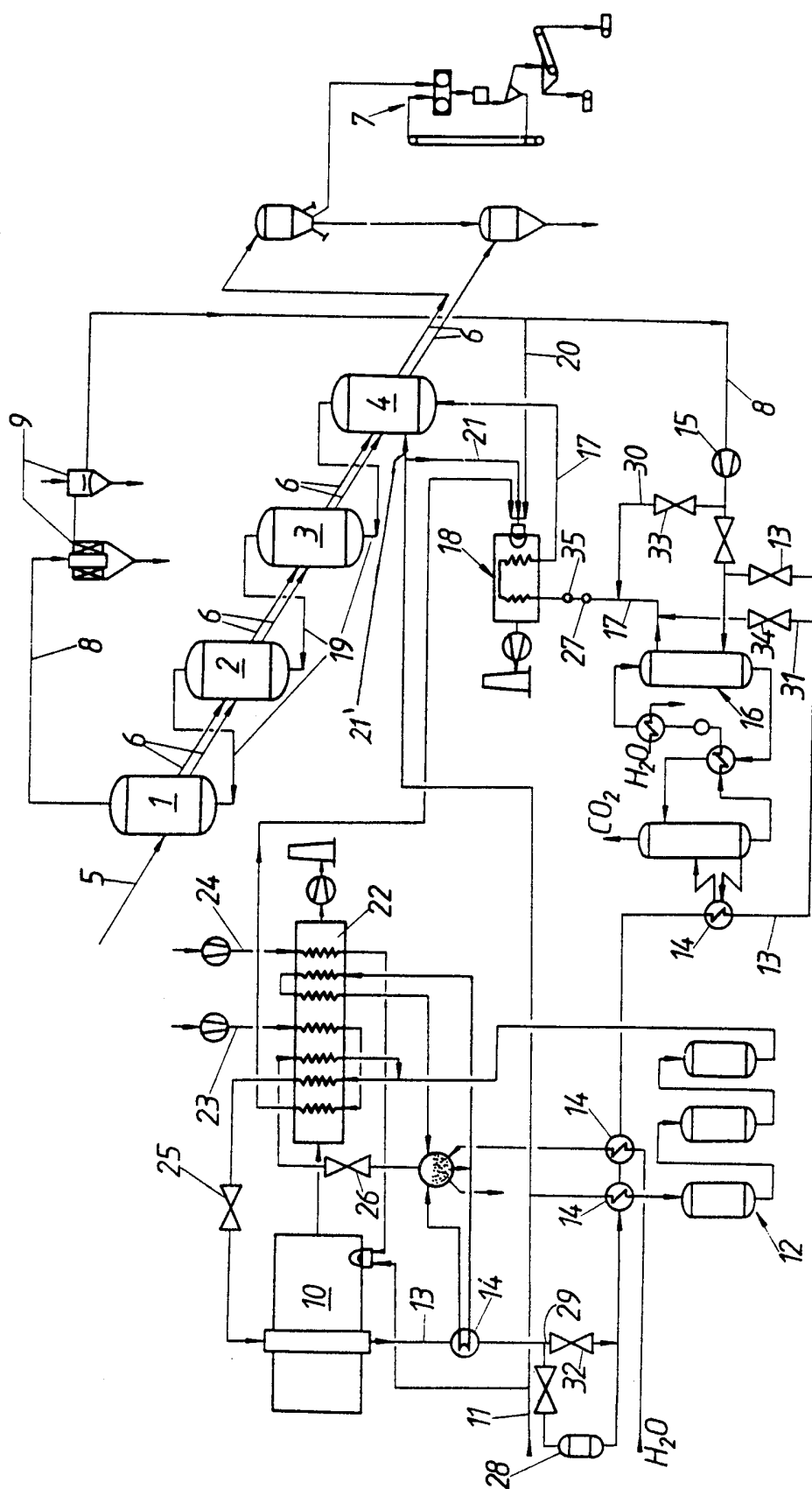
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Reduktion mit einer spezifischen Gasmenge an Reduktionsgas, die gegenüber der für die Fertigreduktion des eisenoxidhaltigen Materials notwendigen spezifischen Mindest-Gasmenge erhöht ist, durchgeführt wird.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das CO/CO₂-Verhältnis durch eine Einstellung der Fahrweise eines der Herstellung des Synthesegases aus Erdgas durch Reformieren dienenden Reformers (10) durchgeführt wird, indem das Dampf-Erdgas-Verhältnis bei der Speisung des Reformers (10) variiert wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Dampf-Erdgas-Verhältnis im Bereich von 3 bis 4,5, insbesondere auf einen Wert von etwa 3,5, eingestellt wird.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Einstellung des CO/CO₂-Verhältnisses dadurch erfolgt, daß ein Teilvolumen des reformierten Gases, das in einem Reformer (10) aus Dampf und Erdgas hergestellt und anschließend einer CO-Konvertierung zur Erhöhung des H₂-Gehaltes zugeführt wird, direkt, d.h. ohne der CO-Konvertierung unterzogen zu werden, dem Topgas zugemischt wird, wobei die Menge des direkt zugemischten reformierten Gases variabel ist.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sowohl das reformierte Gas als auch das Topgas vor der Verwendung als Reduktionsgas einer CO₂-Eliminierung, vorzugsweise einer CO₂-Wäsche, unterzogen werden und daß das Einstellen des CO/CO₂-Verhältnisses dadurch erfolgt, daß zumindest ein Teilvolumen des reformierten Gases unter Umgehung der CO₂-Eliminierung dem Reduktionsgas direkt zugemischt wird.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sowohl das reformierte Gas als auch das Topgas einer CO₂-Eliminierung, vorzugsweise einer CO₂-Wäsche, unterzogen werden, wobei die Einstellung des CO/CO₂-Verhältnisses dadurch erfolgt, daß zumindest ein Teilvolumen des Topgases unter Umgehung der CO₂-Eliminierung dem Reduktionsgas direkt zugemischt wird.
12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß sowohl das reformierte Gas als auch das Topgas vor der Verwendung als Reduktionsgas

einer CO₂-Eliminierung, vorzugsweise einer CO₂-Wäsche, unterzogen werden, wobei die Einstellung des CO/CO₂-Verhältnisses dadurch erfolgt, daß der Eliminierungsgrad für CO₂ variiert wird, u.zw. dahingehend, daß ein Teil des CO₂ im zu reinigenden Gas verbleibt.

13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Verweilzeit des eisenoxidhaltigen Materials auf 40 bis 80 min, vorzugsweise 40 bis 60 min, erstreckt wird.

14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Einstellung eines bestimmten C-Gehaltes im Eisenschwamm durch Einstellen des H₂S-Gehaltes im Reduktionsgas erfolgt.

15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß ein CO/CO₂-Verhältnis im Reduktionsgas über 3 eingestellt wird.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/AT 97/00236

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C21B13/14 C21B13/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C21B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 375 327 A (HAZEN RESEARCH) 21 July 1978 ---	
A	EP 0 209 861 A (K.K. KOBE SEIKO) 28 January 1987 ---	
A	EP 0 179 734 A (KORF ENGINEERING) 30 April 1986 ---	
A	DE 44 26 623 A (IRON CARBIDE HOLDINGS) 20 July 1995 ---	
A	WO 93 14228 A (WHIPP) 22 July 1993 cited in the application ---	
A	EP 0 571 358 A (VOEST-ALPINE) 24 November 1993 cited in the application -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 February 1998

Date of mailing of the international search report

02/03/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Elsen, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/AT 97/00236

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2375327 A	21-07-78	BE 859543 A OA 5782 A	01-02-78 31-05-81
EP 209861 A	28-01-87	JP 1957767 C JP 6089384 B JP 62020806 A JP 1874279 C JP 62020807 A JP 1957768 C JP 6089385 B JP 62020808 A AU 582453 B AU 6025686 A CA 1284274 A SU 1609456 A CN 1009561 B IN 167817 A	10-08-95 09-11-94 29-01-87 26-09-94 29-01-87 10-08-95 09-11-94 29-01-87 23-03-89 22-01-87 21-05-91 23-11-90 12-09-90 22-12-90
EP 179734 A	30-04-86	DE 3437913 A AU 562850 B AU 4821485 A BR 8505068 A CA 1278430 A CN 1004282 B JP 61091308 A SU 1503686 A US 4958808 A US 4854967 A	24-04-86 18-06-87 17-04-86 29-07-86 02-01-91 24-05-89 09-05-86 23-08-89 25-09-90 08-08-89
DE 4426623 A	20-07-95	NONE	
WO 9314228 A	22-07-93	AU 1267192 A	03-08-93
EP 571358 A	24-11-93	AT 402937 B AT 106692 A AU 3859493 A BR 9302014 A CA 2096805 A JP 6081019 A KR 9608723 B	25-09-97 15-02-97 25-11-93 30-11-93 23-11-93 22-03-94 29-06-96

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/AT 97/00236

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 571358 A		RU 2078143 C	27-04-97
		US 5439504 A	08-08-95
		ZA 9303453 A	15-06-94

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/AT 97/00236

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C21B13/14 C21B13/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C21B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	FR 2 375 327 A (HAZEN RESEARCH) 21. Juli 1978	
A	EP 0 209 861 A (K.K. KOBE SEIKO) 28. Januar 1987	
A	EP 0 179 734 A (KORF ENGINEERING) 30. April 1986	
A	DE 44 26 623 A (IRON CARBIDE HOLDINGS) 20. Juli 1995	
A	WO 93 14228 A (WHIPP) 22. Juli 1993 in der Anmeldung erwähnt	
A	EP 0 571 358 A (VOEST-ALPINE) 24. November 1993 in der Anmeldung erwähnt	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. Februar 1998

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

02/03/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Elsen, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter. Aktenzeichen

PCT/AT 97/00236

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR 2375327 A	21-07-78	BE 859543 A OA 5782 A	01-02-78 31-05-81
EP 209861 A	28-01-87	JP 1957767 C JP 6089384 B JP 62020806 A JP 1874279 C JP 62020807 A JP 1957768 C JP 6089385 B JP 62020808 A AU 582453 B AU 6025686 A CA 1284274 A SU 1609456 A CN 1009561 B IN 167817 A	10-08-95 09-11-94 29-01-87 26-09-94 29-01-87 10-08-95 09-11-94 29-01-87 23-03-89 22-01-87 21-05-91 23-11-90 12-09-90 22-12-90
EP 179734 A	30-04-86	DE 3437913 A AU 562850 B AU 4821485 A BR 8505068 A CA 1278430 A CN 1004282 B JP 61091308 A SU 1503686 A US 4958808 A US 4854967 A	24-04-86 18-06-87 17-04-86 29-07-86 02-01-91 24-05-89 09-05-86 23-08-89 25-09-90 08-08-89
DE 4426623 A	20-07-95	KEINE	
WO 9314228 A	22-07-93	AU 1267192 A	03-08-93
EP 571358 A	24-11-93	AT 402937 B AT 106692 A AU 3859493 A BR 9302014 A CA 2096805 A JP 6081019 A KR 9608723 B	25-09-97 15-02-97 25-11-93 30-11-93 23-11-93 22-03-94 29-06-96

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter. Aktenzeichen

PCT/AT 97/00236

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR 2375327 A	21-07-78	BE 859543 A OA 5782 A	01-02-78 31-05-81
EP 209861 A	28-01-87	JP 1957767 C JP 6089384 B JP 62020806 A JP 1874279 C JP 62020807 A JP 1957768 C JP 6089385 B JP 62020808 A AU 582453 B AU 6025686 A CA 1284274 A SU 1609456 A CN 1009561 B IN 167817 A	10-08-95 09-11-94 29-01-87 26-09-94 29-01-87 10-08-95 09-11-94 29-01-87 23-03-89 22-01-87 21-05-91 23-11-90 12-09-90 22-12-90
EP 179734 A	30-04-86	DE 3437913 A AU 562850 B AU 4821485 A BR 8505068 A CA 1278430 A CN 1004282 B JP 61091308 A SU 1503686 A US 4958808 A US 4854967 A	24-04-86 18-06-87 17-04-86 29-07-86 02-01-91 24-05-89 09-05-86 23-08-89 25-09-90 08-08-89
DE 4426623 A	20-07-95	KEINE	
WO 9314228 A	22-07-93	AU 1267192 A	03-08-93
EP 571358 A	24-11-93	AT 402937 B AT 106692 A AU 3859493 A BR 9302014 A CA 2096805 A JP 6081019 A KR 9608723 B	25-09-97 15-02-97 25-11-93 30-11-93 23-11-93 22-03-94 29-06-96