

(9)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 364 709
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 89116228.1

(51) Int. Cl.⁵: C21D 1/76

(22) Anmeldetag: 02.09.89

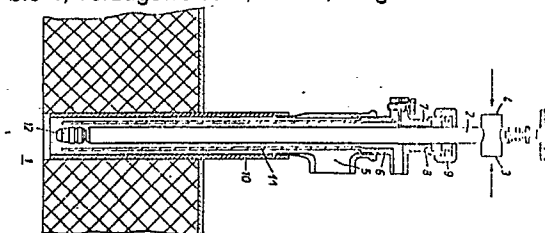
(30) Priorität: 08.09.88 DE 3830559

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.04.90 Patentblatt 90/17(64) Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE ES FR IT LI NL(71) Anmelder: Linde Aktiengesellschaft
Abraham-Lincoln-Strasse 21
D-6200 Wiesbaden(DE)(72) Erfinder: Strigl, Reinhard, Dipl.-Ing.
Zeitlerstrasse 1
D-8000 München 50(DE)
Erfinder: Dey, Andreas, Dipl.-Ing.
Vorhölzerstrasse 6
D-8000 München 71(DE)(74) Vertreter: Schaefer, Gerhard, Dr.
Linde Aktiengesellschaft Zentrale
Patentabteilung
D-8023 Höllriegelskreuth(DE)(54) Verfahren zur Herstellung einer Behandlungsgasatmosphäre in einer
Wärmebehandlungseinrichtung.

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Behandlungsgasatmosphäre in einer Wärmebehandlungseinrichtung durch thermische Zersetzung von in den Behandlungsraum der Wärmebehandlungseinrichtung eingeleiteten Ausgangsstoffen. Ein kostengünstiges, flexibles und in der Ausgestaltung einfaches Verfahren wird durch die gleichzeitige und benachbart zueinander ausgeführte Einleitung von Kohlenwasserstoffgas, Alkohol, Luft und Stickstoff in den Behandlungsraum der Wärmebehandlungseinrichtung erreicht, wobei die Ausgangsstoffe in einem stöchiometrischen Verhältnis zueinander derart eingeleitet werden, daß die Summe S der Massenverhältnisse der Masse der Ausgangsstoffe m_n zur Masse des Ausgangsstoffs Luft m_L , also

$$S = \sum_{n=1}^3 \frac{m_n}{m_L}$$

einen Wert im Bereich 0,2 bis 4, vorzugsweise 0,5 bis 2,0 ergibt.



Xerox Copy Centre

EP 0 364 709 A1

Verfahren zur Herstellung einer Behandlungsgasatmosphäre in einer Wärmebehandlungseinrichtung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Behandlungsgasatmosphäre in einer Wärmebehandlungseinrichtung durch thermische Zersetzung von in den Behandlungsraum der Wärmebehandlungseinrichtung eingeleiteten Ausgangsstoffen.

Es sind Verfahren zur Herstellung von Behandlungsgasatmosphären, insbesondere aus dem Bereich der Wärmebehandlung von metallischen Werkstücken bekannt, die einerseits aus Erdgas und Luft in außerhalb der Wärmebehandlungseinrichtung liegenden Gasgeneratoren oder in innerhalb der Wärmebehandlungseinrichtung integrierten Katalysatorstahlrohren ein geeignetes Behandlungsgas erzeugen. Andererseits sind Verfahren bekannt, bei denen durch Einführen von Stickstoff und Methanol in den Behandlungsraum einer Wärmebehandlungseinrichtung eine geeignete Behandlungsgasatmosphäre hergestellt wird (siehe Stand der Technik und Verfahren der DE 30 19 830 B2). Die erstgenannten Verfahren besitzen jedoch den Nachteil, daß sie sowohl bezüglich der Behandlungsgasmenge als auch bezüglich der Behandlungsgaszusammensetzung relativ unflexibel sind. Diese Nachteile sind bei den zweitgenannten Verfahren war überwunden, diese Verfahren sind jedoch aus ökonomischer Sicht aufgrund der höheren Kosten insbesondere von Methanol weniger günstig. Des weiteren sind Verfahren bekannt, bei denen der Behandlungsraum der Behandlungseinrichtung direkt mit Erdgas und Luft beaufschlagt wird - bei dieser Methode ist aber ein großer Analysen- und Regelungsaufwand notwendig.

Aufgabenstellung der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein kostengünstiges Verfahren mit hoher Flexibilität und einfacher Ausgestaltung anzugeben.

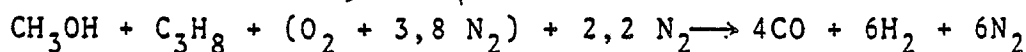
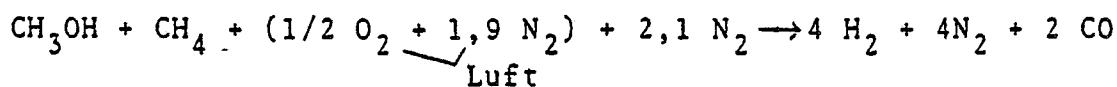
Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß gleichzeitig und benachbart zueinander Kohlenwasserstoffgas, Alkohol, Luft und Stickstoff in den Behandlungsraum einer Wärmebehandlungseinrichtung eingeleitet werden und zwar in einem stöchiometrischen Verhältnis zueinander derart, daß die Summe S der Massenverhältnisse der Masse der einzelnen Ausgangsstoffe m_n zur Masse des Ausgangsstoffs Luft m_L , also

$$S = \sum_{n=1}^3 \frac{m_n}{m_L}$$

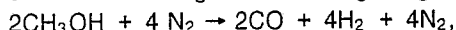
einen Wert im Bereich 0.2 bis 4, vorzugsweise 0.5 bis 2.0, ergibt. Das bedeutet, daß ein Behandlungsgas entsteht, das im wesentlichen aus Kohlenmonoxid, Wasserstoff und Stickstoff besteht, denen durch weitere Stickstoffzugabe ein beliebiger Stickstoffanteil über dem bereits aus der Luft vorhandenen Stickstoffanteil hinaus zugefügt werden kann.

Das erfindungsgemäße Verfahren stellt ein Verfahren dar, das viele Vorteile der vorbekannten Verfahren beinhaltet. Einerseits nutzt das vorgeschlagene Verfahren den ökonomischen Vorteil, den man durch die Verwendung von preiswertem Kohlenwasserstoffgas, also beispielsweise Erdgas, Methan, Propan, Butan, zur Atmosphärenherstellung erhält, während andererseits die Einfachheit der Atmosphärenenerzeugung durch Einleiten der Ausgangsstoffe in geeigneten, problemlos, in Bereichen um das stöchiometrisch exakte Verhältnis herum, variierbaren Anteilen in die Wärmebehandlungseinrichtung erhalten bleibt ohne Nachteile, wie etwa eingangs genannt, mitzubringen. Die Reaktionsabläufe scheinen darüber hinaus, nach Erkenntnissen der Anmelderin, durch die benachbarte Einleitung der Ausgangsmedien, insbesondere von Kohlenwasserstoffgas und Alkohol, positiv beeinflusst. Im Behandlungsraum der Wärmebehandlungseinrichtung sind dabei Temperaturen von etwa 700° C und mehr notwendig.

Zwei grundsätzliche Kombinationen von Ausgangsstoffen zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind:



Ein Vergleich mit dem bekannten Stickstoff-Methanol-Verfahren bei dem Methanol und Stickstoff in einen Behandlungsraum wie folgt eingeführt werden,



zeigt, daß mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ein gleichwertiges Behandlungsgas durch den Einsatz von zusätzlichen, preiswerten Ausgangsstoffen wie Kohlenwasserstoffgas und Luft der Aufwand an teuren Medien, wie Methanol und Stickstoff etwa um die Hälfte reduziert werden kann. Dagegen bleibt die Flexibilität sowohl im Hinblick auf die Menge als auch im Hinblick auf die Zusammensetzung erhalten.

Zur Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in einer vorteilhaften Ausgestaltungsvariante der Erfindung der Alkohol mit Stickstoff und/oder Luft zerstäubt in den Ofen eingebracht, wobei direkt benachbart dazu die anderen Ausgangsstoffe in geeigneter Menge in einer den Zerstäubungsstrahl mantelartig umgebenden Weise zugeführt werden.

Dadurch ergeben sich gute Mischungs- und Reaktionverhältnisse für die Behandlungsgasausgangsstoffe.

In einer Variante wird das Kohlenstoffpotential der erfindungsgemäß erzeugten Behandlungsgasatmosphäre über den zugeführten Erdgas- und/oder Luftanteil geregelt, wobei die Regelung mit Hilfe der Messung einer das Kohlenstoffpotential kennzeichnenden Größe der Atmosphäre und durch entsprechende Variation eines oder beider betreffender Anteile erfolgt.

Die Beeinflussung des Kohlenstoffpotentials kann aber auch durch eine zusätzliche Zugabe eines weiteren Kohlenwasserstoffmediums, insbesondere eines weiteren Kohlenwasserstoffgases, in den Behandlungsraum der Wärmebehandlungseinrichtung erfolgen, wobei das Kohlenstoffpotential der Atmosphäre mit Hilfe einer das Kohlenstoffpotential kennzeichnenden Größe, wie beispielsweise der Kohlendioxid-, Wasser- oder Sauerstoffgehalt der Atmosphäre, geregelt wird.

Die folgenden Ausgestaltungen sind günstige Varianten und Weiterbildungen der Erfindung. In einer ersten Version wird der Alkohol vor der Zufuhr zur Wärmebehandlungseinrichtung verdampft und mit den anderen Ausgangsstoffen in Gasform zusammengemischt und diese fertige Vormischung in den Behandlungsraum eingeleitet. Die Umsetzung der Ausgangsstoffe kann erfindungsgemäß auch durch einen Katalysator unterstützt erfolgen, und zwar beispielsweise dadurch, daß die Reaktion des Kohlenwasserstoffgases mit der Luft unmittelbar beim Eintritt in den Behandlungsraum durch einen dort angeordneten Katalysator unterstützt ausgeführt wird oder dadurch, daß der Alkohol vor der Zufuhr zur Wärmebehandlungseinrichtung verdampft und mit den anderen Ausgangsstoffen in Gasform zusammengemischt und diese Mischung unmittelbar beim Eintritt in den Behandlungsraum mit Hilfe eines dort angeordneten Katalysators zu Behandlungsgas umgesetzt wird.

Diese Katalysatorvarianten sind insbesondere bei Verfahren an der unteren Temperaturschwelle vorteilhaft und garantieren die vollständige Umsetzung der Ausgangsstoffe.

Im folgenden soll anhand einer schematischen Skizze beispielhaft die Erzeugung von Behandlungsgas in erfindungsgemäßer Weise beschrieben werden.

In einen Ofen 1, von dem in der Zeichnung lediglich ein Teil der Ofenwand dargestellt ist, mündet ein Rohr 10. Über ein erstes Einmündungsstück 5 und ein zweites Einmündungsstück 6 mit einem Stopfbuchsenkopf 7 mit Dichtung 8 und Überwurfmutter 9 ist ein Injektor 2 an das Rohr 10 angeschlossen. Der Injektor 2 ragt coaxial mit Abstand zu Rohr 10 und dem Rohr 11 des zweiten Einmündungsstücks etwa bis zur Höhe der Innenseite der Ofenwand in Rohr 10 hinein. An die Einleitungsstücke 5 und 6 sind Versorgungsleitungen für eines der Ausgangsgase ankuppelbar. Der Injektor 2 besitzt zwei Eingänge 3 und 4. Über Eingang 3 wird der Injektor über eine nicht dargestellte Leitung in regelbarer Weise mit Stickstoff gespeist. Der Stickstoff tritt mit hoher Geschwindigkeit in eine Mischdüse und saugt dabei über Eingang 4 und eine ebenfalls nicht dargestellte Leitung Methanol an. Das nebelartige Gemisch aus Stickstoff und feinen Methanoltröpfchen strömt innerhalb des Injektors 2 mit hoher Geschwindigkeit zum Ofen und tritt strahlförmig in diesen ein: Beim Eintritt in den Ofen wird der Strahl von einem vorgemischten Gemisch aus Erdgas und Luft mantelförmig umgeben, das über das Einmündungsstück 6 mit dazugehörigem Rohr 11 eingeleitet wird. Über das Einmündungsstück 5 wird darüber hinaus weiterer Stickstoff bis zu einem gewünschten Stickstoffanteil zugeführt. Grundsätzlich ist auch eine andere Belegung der zwei Einmündungen und auch eine Verdüsung des Alkohols mit Luft möglich.

Der Durchsatz aller Ströme in dieser Eindüsvorrichtung ist grundsätzlich einstellbar. Damit kann das Behandlungsgas im wesentlichen bestehend aus Kohlenmonoxid, Wasserstoff und Stickstoff insbesondere im Hinblick auf sein Kohlenstoffpotential wunschgemäß geregelt werden. Eine Vergrößerung des Anteils des Kohlenwasserstoffgases in der Ausgangsmischung führt dabei prinzipiell zu einer Erhöhung des Kohlenstoffpotentials, wogegen die Erhöhung des Anteils der Luft zu einer Erniedrigung des Kohlenstoffpotentials führt. Durch Messung einer kohlenstoffpotential- anzeigenden Größe in der Behandlungsgasatmosphäre und entsprechende Regelung einer oder beider auf das Kohlenstoffpotential im wesentlichen Einfluß nehmenden

Ausgangsgase, ist die Regelbarkeit einer erfindungsgemäß erzeugten Behandlungsgasatmosphäre gegeben.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich so insbesondere zum aufkohlenden und kohlungsneutralen Glühen von Eisenmetallwerkstücken und ist - bei geeigneter Regelung - auch für entkohlende Glühvorgänge einsetzbar. Das erfindungsgemäße Verfahren stellt also ein vielseitig anwendbares und ökonomisch günstiges Verfahren dar.

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Behandlungsgas-Atmosphäre in einer Wärmebehandlungseinrichtung durch thermische Zersetzung von in den Behandlungsraum der Wärmebehandlungseinrichtung eingeleiteten Ausgangsstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß gleichzeitig und benachbart zueinander Kohlenwasserstoffgas, Alkohol, Luft und Stickstoff in den Behandlungsraum einer Wärmebehandlungseinrichtung eingeleitet werden und zwar in einem stöchiometrischen Verhältnis zueinander derart, daß die Summe S der Massenverhältnisse der Masse der einzelnen Ausgangsstoffe m_n zur Masse des Ausgangsstoffs Luft m_L , also

$$S = \sum_{n=1}^3 \frac{m_n}{m_L}$$

einen Wert im Bereich 0.2 bis 4, vorzugsweise 0.5 bis 2.0, ergibt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Alkohol mit Stickstoff und/oder Luft zerstäubt in den Ofen eingebracht wird, wobei direkt benachbart dazu die anderen Ausgangsstoffe in geeigneter Menge in einer den Zerstäubungsstrahl mantelartig umgebenden keise ebenfalls in den Ofen eingeleitet werden.

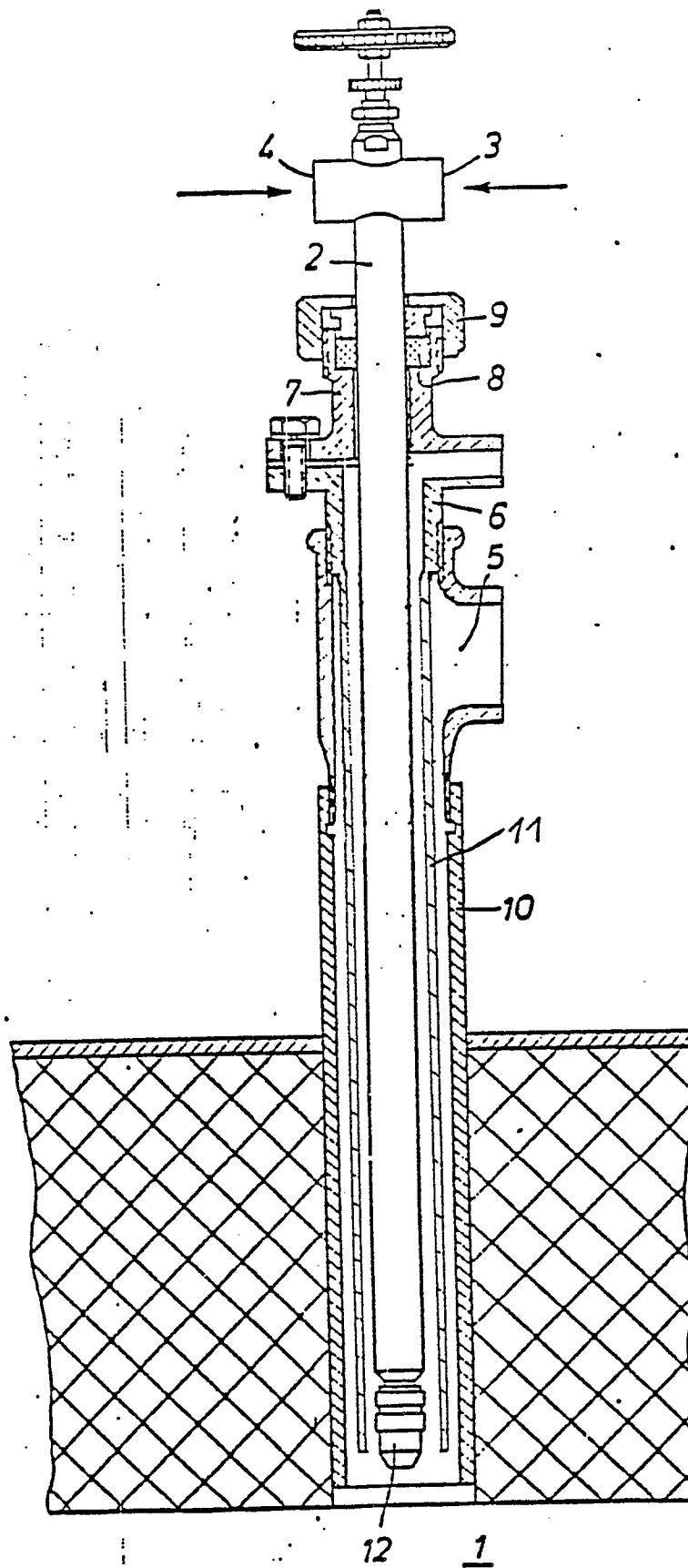
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlenstoffpotential des Behandlungsgases über den zugeführten Erdgas-und/oder Luftanteil geregelt wird, wobei die Regelung des Kohlenstoffpotentials der Atmosphäre mit Hilfe einer den C-Pegel indizierenden Größe der Atmosphäre durch Variation eines oder beider Anteile erfolgt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Regelung des Kohlenstoffpotentials durch eine zusätzliche Zugabe eines weiteren Kohlenwasserstoffmediums, insbesondere weiteres Kohlenwasserstoffgases, erfolgt, wobei das Kohlenstoffpotential der Atmosphäre anhand einer den C-Pegel indizierenden Größe der Atmosphäre durch Variation der Zugabe des zusätzlichen Kohlenwasserstoffes geregelt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Alkohol vor der Zufuhr zur Wärmebehandlungseinrichtung verdampft und mit den anderen Ausgangsstoffen in Gasform zusammengemischt wird und diese Mischung in den Behandlungsraum eingeleitet wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion des Kohlenwasserstoffgases mit der Luft unmittelbar beim Eintritt in den Behandlungsraum durch einen dort angeordneten Katalysator unterstützt ausgeführt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Alkohol vor der Zufuhr zur Wärmebehandlungseinrichtung verdampft und mit den anderen Ausgangsstoffen in Gasform zusammengemischt und diese Mischung unmittelbar beim Eintritt in den Behandlungsraum mit Hilfe eines dort angeordneten Katalysators zu Behandlungsgas umgesetzt wird.





EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A, D	DE-C-3 019 830 (MAAG-ZAHNRAEDER & -MASCHINEN) * Anspruch 1 * ---	1	C 21 D 1/76
A	EP-A-0 049 488 (LINDE) * Anspruch 1 * ---		
A	DE-A-3 422 608 (LINDE) * Anspruch 1 * ---		
A	DE-C-1 110 675 (RENAULT) * Spalte 6 * -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 21 D 1/76
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 29-12-1989	Prüfer SUTOR W
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patendokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			