



⑫

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift :  
**01.07.92 Patentblatt 92/27**

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup> : **C21D 1/76**

②① Anmeldenummer : **89116228.1**

②② Anmeldetag : **02.09.89**

⑤④ **Verfahren zur Herstellung einer Behandlungsgasatmosphäre in einer Wärmebehandlungseinrichtung.**

③① Priorität : **08.09.88 DE 3830559**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :  
**25.04.90 Patentblatt 90/17**

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die  
Patenterteilung :  
**01.07.92 Patentblatt 92/27**

⑧④ Benannte Vertragsstaaten :  
**AT CH DE ES FR IT LI NL**

⑤⑥ Entgegenhaltungen :  
**EP-A- 0 049 488**  
**DE-A- 3 422 608**  
**DE-C- 1 110 675**  
**DE-C- 3 019 830**

⑦③ Patentinhaber : **Linde Aktiengesellschaft**  
**Abraham-Lincoln-Strasse 21**  
**W-6200 Wiesbaden (DE)**

⑦② Erfinder : **Strigl, Reinhard, Dipl.-Ing.**  
**Zeitlerstrasse 1**  
**W-8000 München 50 (DE)**  
Erfinder : **Dey, Andreas, Dipl.-Ing.**  
**Vorhölzerstrasse 6**  
**W-8000 München 71 (DE)**

⑦④ Vertreter : **Schaefer, Gerhard, Dr.**  
**Linde Aktiengesellschaft Zentrale**  
**Patentabteilung**  
**W-8023 Höllriegelskreuth (DE)**

**EP 0 364 709 B1**

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

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 zwar 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.

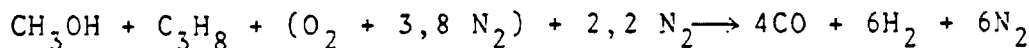
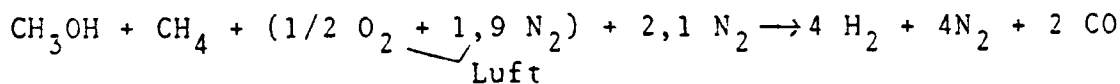
Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß gleichzeitig und benachbart zueinander Kohlenwasserstoffgas, Alkohol, Luft und Stickstoff in den Behandlungsraum einer Wärmebehandlungseinrichtung eingeleitet werden und zwar in einem stöchiometrischen Verhältnis zueinander derart, daß die Summe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

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

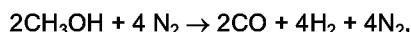
einen Wert im Bereich 0,2 bis 4, vorzugsweise 0,5 bis 2,0, ergibt. Das bedeutet, daß ein Behandlungsgas entsteht, das im wesentlichen aus Kohlenmonoxid, Wasserstoff und Stickstoff besteht, denen durch weitere Stickstoffzugabe ein beliebiger Stickstoffanteil über dem bereits aus der Luft vorhandenen Stickstoffanteil 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 Atmosphärenherzeugung 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 nebelförmige 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 vorgemischtem 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.

## Patentansprüche

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 Weise 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 Kohlenwasserstoffgas, 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 zusammen gemischt 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 zusammen gemischt und diese Mischung unmittelbar beim Eintritt in den Behandlungsraum mit Hilfe eines dort angeordneten Katalysators zu Behandlungsgas umgesetzt wird.

## Claims

1. A method of producing a treatment gas atmosphere in a thermal treatment device by thermal decomposition of starting substances introduced into the treatment chamber of the thermal treatment device, characterised in that simultaneously and adjacent to one another, hydrocarbon gas, alcohol, air and nitrogen are introduced into the treatment chamber of a thermal treatment device in a stoichiometric ratio to one another such that the sum S of the mass ratios of the mass of the individual starting substances  $m_n$  to the mass of the starting substance air  $m_L$ , thus

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

has a value in the range of 0.2 to 4, preferably 0.5 to 2.0.

2. A method as claimed in Claim 1, characterised in that the alcohol is introduced into the furnace atomized

with nitrogen and/or air, the other starting substances likewise being introduced into the furnace, directly adjacent thereto, in a suitable quantity and so as to surround the atomization jet in the form of a casing.

3. A method as claimed in one of Claims 1 to 2, characterised in that the carbon potential of the treatment gas is regulated via the supplied natural gas- and/or air constituent, where the carbon potential of the atmosphere is regulated by means of a parameter of the atmosphere which indicates the C-level, by varying one or both constituents.

4. A method as claimed in one of Claims 1 to 2, characterised in that the carbon potential is regulated by an additional addition of a further hydrocarbon medium, in particular further hydrocarbon gas, where the carbon potential of the atmosphere is regulated by means of a parameter of the atmosphere which indicates the C-level, by varying the addition of the additional hydrocarbon.

5. A method as claimed in one of Claims 1 to 4, characterised in that before it is supplied to the thermal treatment device, the alcohol is vaporized and mixed with the other starting substances in gaseous form, and this mixture is introduced into the treatment chamber.

6. A method as claimed in one of Claims 1 to 4, characterised in that the reaction of the hydrocarbon gas with the air takes place directly on entry into the treatment chamber, assisted by a catalyst arranged at this point.

7. A method as claimed in one of Claims 1 to 4, characterised in that before it is supplied to the thermal treatment device, the alcohol is vaporized and mixed with the other starting substances in gaseous form, and this mixture is converted into treatment gas directly on entry into the treatment chamber with the assistance of a catalyst arranged at this point.

## Revendications

1. Procédé pour la fabrication d'une atmosphère gazeuse de traitement dans une installation de traitement thermique par pyrogénéation de matières de départ introduites dans la chambre de traitement d'une installation de traitement thermique, caractérisé en ce que simultanément et dans le voisinage immédiat les uns des autres, un gaz hydrocarbure, de l'alcool, de l'air et de l'azote sont introduits dans la chambre de traitement d'une installation de traitement thermique et cela dans des rapports mutuels stoechiométriques de telle sorte que la somme S des rapports de masse de la masse de chaque matière de départ  $m_n$  à la masse de l'air de départ  $m_L$ , soit:

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

prenne une valeur comprise entre 0,2 et 4, de préférence entre 0,5 et 2.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'alcool pulvérisé par de l'azote et/ou de l'air est introduit dans le four tandis qu'à proximité immédiate et de façon à envelopper le jet de pulvérisation, les autres matériaux de départ sont également introduits dans le four en quantité appropriée.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 à 2, caractérisé en ce que le potentiel de carbone du gaz en traitement est régulé au-dessus de la teneur en gaz naturel et/ou de la teneur en air introduits tandis que le réglage du potentiel de carbone de l'atmosphère a lieu au moyen d'une grandeur de l'atmosphère devant caractériser le niveau de carbone par variation d'une ou des deux teneurs.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 2, caractérisé en ce que la régulation du potentiel en carbone est obtenue par addition supplémentaire d'un autre agent contenant un hydrocarbure, en particulier un autre gaz hydrocarbure, le potentiel en carbone de l'atmosphère étant réglé au moyen de la grandeur de ladite atmosphère devant indiquer le niveau en carbone par variation de l'addition de l'hydrocarbure supplémentaire.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'alcool est vaporisé avant d'être amené à l'installation de traitement thermique et est mélangé sous forme gazeuse avec les autres matériaux de départ (sortie) et en ce que ce mélange est introduit dans la chambre de traitement.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la réaction du gaz hydrocarbure avec l'air est exécutée directement lors de l'entrée dans la chambre de traitement avec adjonction d'un catalyseur qui y est disposé.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'alcool est vaporisé avant d'être amené à l'installation de traitement thermique et est mélangé avec les autres matières de départ (sortie) sous forme gazeuse et en ce que ce mélange est directement transformé en gaz de traitement lors de l'entrée dans

la chambre de traitement avec l'aide d'un catalyseur qui y est disposé.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

