

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

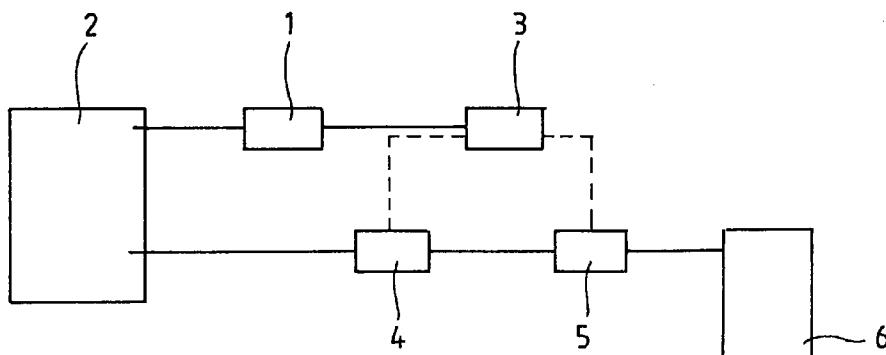
EP 0 738 785 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG(43) Veröffentlichungstag:
23.10.1996 Patentblatt 1996/43(51) Int. Cl.⁶: **C23C 8/22**(21) Anmeldenummer: **96101732.4**(22) Anmeldetag: **07.02.1996**(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE ES FR GB IT LI(72) Erfinder: **Roggatz, Max**
D-47574 Goch (DE)(30) Priorität: **22.04.1995 DE 19514932**(74) Vertreter: **Stenger, Watzke & Ring**
Patentanwälte
Kaiser-Friedrich-Ring 70
40547 Düsseldorf (DE)(71) Anmelder: **IPSEN INDUSTRIES INTERNATIONAL**
GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER
HAFTUNG
D-47533 Kleve (DE)(54) **Verfahren und Vorrichtung zur Regelung des CO-Gehaltes einer Ofenatmosphäre zum Aufkohlen und Carbonitrieren metallischer Werkstücke**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Regeln des CO-Gehaltes einer Ofenatmosphäre zum Aufkohlen und Carbonitrieren metallischer Werkstücke in einem Ofen, wobei die Ofenatmosphäre durch direkte Einspeisung eines Gemisches aus einem Oxidationsmittel und einem kohlenwasserstoffhaltigen Brennstoff sowie gegebenenfalls Ammoniak in den Ofen erzeugt wird. Um einen kontinuierlichen und störungsfreien Betrieb der Anlage ohne Verrußung des Ofens zu gewährleisten, wird vorgeschlagen, daß der CO-Gehalt der Ofenatmosphäre

bestimmt wird und bei Erreichen eines frei einstellbaren minimalen CO-Gehaltes der Ofenatmosphäre ein CO bildender Stoff zugeführt wird. Die Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens weist einen CO-Analysator 1 zum Bestimmen des CO-Gehaltes in der Ofenatmosphäre und einen programmierbaren CO-Regler 3 zum Ansteuern eines Ventils 4 und gegebenenfalls einer Pumpe 5 in Abhängigkeit des CO-Gehaltes in der Ofenatmosphäre auf.

Fig.2**EP 0 738 785 A1**

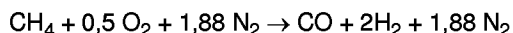
Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Regelung des CO-Gehaltes einer Ofenatmosphäre zum Aufkohlen und Carbonitrieren metallischer Werkstücke in einem Ofen, wobei die Ofenatmosphäre durch direkte Einspeisung eines Gemisches aus einem Oxidationsmittel, z. B. Luft, und einem kohlenwasserstoffhaltigen Brennstoff sowie gegebenenfalls Ammoniak (NH₃) in dem Ofen erzeugt wird.

Die Erfindung betrifft ferner eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens.

Bei den Aufkohlungs- oder Carbonitrierverfahren wird die benötigte aufkohlende Atmosphäre entweder in separaten Schutzgasgeneratoren (Endogas) oder durch die Einspeisung von Stickstoff mit Methanol in den Ofen erzeugt. Bei beiden Verfahren der Schutzgas-erzeugung ergibt sich im Ofen ein relativ stabiler CO-Wert, der sich im ersten Fall durch die Einstellung des Schutzgasgenerators und dem verwendeten Brennstoff des Schutzgasgenerators und im zweiten Fall durch den prozentualen Anteil an in den Ofen eingespeistem Methanol ergibt. Eine dritte Variante ist die Direktbegasung mit Kohlenwasserstoffen und einem oxydierenden Gasbestandteil, wie z. B. Luft oder CO₂. Bei dieser Technik werden flüssige oder gasförmige Brennstoffe mit dem Oxidationsmittel gemischt und in den Ofen geleitet. Hierbei wird der für die Aufkohlung benötigte CO-Anteil im Ofen durch direkte Reaktion des Brennstoffes mit dem Sauerstoff des Oxidationsmittels erzeugt. Von diesen Direktbegasungsverfahren besitzt die Erdgas-Luft-Begasung zur Zeit die größte Verbreitung. Dies hängt mit der hohen Verfügbarkeit und dem günstigen Preis von Erdgas zusammen.

Die Umsetzung des Erdgases im Ofen mit dem Luftsauerstoff findet hierbei gemäß der Gleichung



statt.

Beim vollständigen Umsatz des Methans im Ofen mit dem Luftsauerstoff ergibt sich somit ein maximaler CO-Gehalt in der Ofenatmosphäre von 20,5 Vol.-%. Dieser hohe CO-Anteil wird nur unter idealen Bedingungen (sehr hohe Ofentemperatur) erreicht.

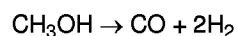
Bei niedrigen Ofentemperaturen, insbesondere unterhalb von ca. 870°C ist die oben angegebene Reaktion sehr langsam und der Umsatz des Methans in CO entsprechend gering.

Außerdem wird die oben angeführte CO-Bildungsreaktion noch durch die Anwesenheit von Ammoniak (nötig für das Carbonitrieren) behindert.

Geringe CO-Gehalte bewirken, daß die Kohlenstoffübertragung abnimmt und die Ofenatmosphäre für die Aufkohlung bzw. das Carbonitrieren kaum noch zu regeln ist und der Ofen außerdem sehr schnell verrußt. Das Verrußen des Ofens hat wiederum Produktionsstillstände zur Folge, da zur Beseitigung der Verrußungen der Ofen stillgelegt und ausgebrannt werden muß.

Der Erfindung liegt die **Aufgabe** zugrunde, eine Regelung für den CO-Gehalt der Ofenatmosphäre zu schaffen, die einen kontinuierlichen und störungsfreien Betrieb der Aufkohlungs- und Carbonitrieröfen auch bei niedrigen Aufkohlungstemperaturen ($\leq 870^\circ\text{C}$) und auch bei Vorhandensein von Ammoniak (Carbonitrieren) gewährleistet.

Die Aufgabe des kontinuierlichen und störungsfreien Betriebes bei einem geregelten CO-Gehalt wird dadurch gelöst, daß der CO-Gehalt der Ofenatmosphäre bestimmt wird und bei Erreichen eines feststellbaren minimalen CO-Gehaltes der Ofenatmosphäre ein CO bildender Stoff zugeführt wird. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird als CO bildender Stoff Methanol verwendet. Das in die Ofenatmosphäre eingespeiste Methanol wird nach der Reaktion



gespalten (bei Ofentemperaturen $\geq 800^\circ\text{C}$), wodurch der CO-Gehalt in der Ofenatmosphäre wieder über den eingestellten minimalen CO-Gehalt ansteigt.

Ein alternativer CO bildender Stoff ist CO₂.

Um die jeweils zuzugebende Menge des CO bildenden Stoffs gering und das Verfahren kostengünstig zu halten, kann zusätzlich ein oberer Wert für den CO-Gehalt eingestellt werden, bei dessen Erreichen die Zugabe des CO-Bildners wieder abgestellt wird, bis der CO-Gehalt im Laufe des Verfahrens wieder auf den minimalen CO-Gehalt abgesunken ist.

Ein CO-Gehalt von etwa 12 % hat sich als minimaler CO-Gehalt in der Ofenatmosphäre herausgestellt, da ein Unterschreiten dieses Wertes eine starke Rußbildung zur Folge hat und darüber hinaus die Ofenatmosphäre nicht mehr exakt regelbar ist. Als Bandbreite für den minimalen und den oberen CO-Gehalt hat sich eine Bandbreite zwischen etwa 12 % und 15 % CO in der Ofenatmosphäre als besonders geeignet erwiesen. Da unterhalb eines CO-Gehaltes von 15 % der Verlauf der CO-Abnahme sehr flach verläuft, reicht ein Anheben des CO-Gehaltes durch die Zugabe des CO-Bildners bis zu dieser Grenze von etwa 15 % aus, um den Prozeß für längere Zeit mit einem CO-Gehalt oberhalb der Minimalgrenze zu fahren. Darüber hinaus hat diese enge Bandbreite zur Folge, daß nur wenig CO-Bildner zum Anheben des CO-Gehaltes verwendet werden muß, wodurch wiederum die Kosten des Verfahrens niedrig gehalten werden können.

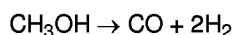
Die Vorrichtung zur Durchführung des beschriebenen Verfahrens weist einen CO-Analysator zum Bestimmen des CO-Gehaltes in der Ofenatmosphäre und einen programmierbaren CO-Regler auf, um in Abhängigkeit von dem CO-Gehalt ein Ventil und gegebenenfalls eine Pumpe anzusteuern. Das Ventil und gegebenenfalls die Pumpe werden bei Erreichen des eingestellten minimalen CO-Gehaltes auf Durchlaß bzw. Betrieb geschaltet. Bei Erreichen der eingestellten oberen Grenze des CO-Gehaltes wird das Ventil wieder

geschlossen und gegebenenfalls die Pumpe abgeschaltet.

Weitere Einzelheiten und Vorteile ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung der zugehörigen Zeichnungen, in denen das erfindungsgemäße Verfahren sowie eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens schematisch dargestellt ist. In den Zeichnungen zeigen:

- Fig. 1 ein Diagramm über den Verlauf des CO-Gehaltes in der Ofenatmosphäre bei dem erfindungsgemäßen Verfahren und
 Fig. 2 eine schematische Darstellung einer Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

In dem in Fig. 1 dargestellten Diagramm ist der Verlauf des CO-Gehaltes während eines Carbonitrierverfahrens dargestellt. Durch die Zugabe von Ammoniak zur Ofenatmosphäre sinkt der CO-Gehalt im Verlauf des Prozesses stark ab. Wie aus Fig. 1 ersichtlich, verläuft die Kurve des CO-Gehalt-Verlaufes unterhalb von 15 % CO sehr flach. Unterhalb der als minimale CO-Gehalt-Grenze dargestellten 12 %-Linie verursacht der zu geringe CO-Gehalt in der Ofenatmosphäre ein schnelles Verrußen des Ofens. Beim Erreichen dieser unteren Grenze wird der Ofenatmosphäre ein CO bildender Stoff, z. B. Methanol zugegeben, welches infolge der hohen Prozeßtemperatur nach der Reaktion



gespalten wird. Durch diese CO-Bildung infolge der Methanolspaltung steigt der CO-Gehalt in der Ofenatmosphäre sehr schnell an, welches der steile Anstieg der CO-Kurve in Fig. 1 verdeutlicht. Bei Erreichen einer frei einstellbaren oberen Grenze - in Fig. 1 15 % - wird die Methanolzufuhr wieder abgestellt, so daß der CO-Gehalt in der Ofenatmosphäre infolge des kontinuierlich weiterlaufenden Prozesses wieder abnimmt.

Aus Fig. 1 ist ersichtlich, daß schon das geringfügige Anheben des CO-Gehaltes von 12 % auf 15 % für einen längeren Zeitraum einen störungsfreien Ablauf des Prozesses oberhalb der Rußgrenze ermöglicht, da der Verlauf der CO-Kurve unterhalb von 15 % sehr flach ist.

In Fig. 2 ist schematisch der Aufbau einer Vorrichtung zur Durchführung des voranstehend beschriebenen Verfahrens dargestellt. Mittels eines CO-Analysators 1 wird der CO-Gehalt der Ofenatmosphäre in einer Ofenkammer 2 ermittelt. Die Regeleinheit weist ferner einen programmierbaren CO-Regler 3 auf, welchem frei einstellbare Werte für den oberen und unteren CO-Gehalt eingegeben werden können.

Über die gestrichelt dargestellte Regelstrecke steuert der CO-Regler 3 ein Ventil 4 und gegebenenfalls eine Pumpe 5 an, sobald ein Abgleich des vom CO-Analysator 1 ermittelten CO-Gehaltes mit dem im CO-

Regler 3 eingegebenen minimalen CO-Gehalt ergeben hat, daß dieser minimale CO-Gehalt erreicht worden ist.

Die von dem CO-Regler 3 angesteuerte Pumpe 5 fördert daraufhin den CO-Bildner aus einem Tank 6 durch das auf Durchlaß geschaltete Ventil 4 in die Ofenkammer 2. In der Ofenkammer 2 wird der CO-Bildner wie voranstehend beschrieben gespalten, wodurch der CO-Gehalt in der Ofenatmosphäre wieder ansteigt. Wenn der fortlaufende Abgleich des von dem CO-Analysator 1 ermittelten CO-Gehaltes in der Ofenatmosphäre mit den in dem CO-Regler 3 gespeicherten Werten ergibt, daß der eingegebene obere CO-Gehalt erreicht worden ist, werden über den CO-Regler 3 das Ventil 4 geschlossen und gegebenenfalls die Pumpe 5 wieder abgestellt.

Der voranstehend beschriebene Prozeß beginnt von neuem, sobald CO-Analysator 1 und CO-Regler 3 ein erneutes Erreichen des eingestellten minimalen CO-Gehaltes ermitteln.

Mit einem solchermaßen geregelten Verfahren wird einerseits gewährleistet, daß der CO-Gehalt der Ofenatmosphäre niemals unter den eingestellten, eine starke Verrußung des Ofens bewirkenden minimalen CO-Gehalt absinkt und andererseits nur soviel CO-Bildner der Ofenatmosphäre zugeführt wird, wie dies für einen kostengünstigen und störungsfreien Betrieb des Verfahrens notwendig ist.

Bezugszeichenliste

- 1 CO-Analysator
- 2 Ofenkammer
- 3 CO-Regler
- 4 Ventil
- 5 Pumpe
- 6 Tank

Patentansprüche

1. Verfahren zur Regelung des CO-Gehaltes einer Ofenatmosphäre zum Aufkohlen und Carbonitrieren metallischer Werkstücke in einem Ofen, wobei die Ofenatmosphäre durch direkte Einspeisung eines Gemisches aus einem Oxidationsmittel, z. B. Luft, und einem kohlenwasserstoffhaltigen Brennstoff sowie gegebenenfalls Ammoniak (NH_3) in den Ofen erzeugt wird,
dadurch gekennzeichnet,
 daß der CO-Gehalt der Ofenatmosphäre bestimmt wird und bei Erreichen eines frei einstellbaren minimalen CO-Gehaltes der Ofenatmosphäre ein CO bildender Stoff zugeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als CO bildender Stoff Methanol oder CO₂ verwendet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Ofenatmosphäre so lange der CO bildende Stoff zugeführt wird, bis ein frei einstellbarer oberer CO-Gehalt erreicht ist. 5
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der minimale CO-Gehalt etwa 12 % CO beträgt. 10
5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Regelbandbreite des CO-Gehaltes vorzugsweise zwischen etwa 12 % und etwa 15 % CO liegt. 15
6. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 5, 20
gekennzeichnet durch
einen CO-Analysator (1) zum Bestimmen des CO-Gehaltes in der Ofenatmosphäre und einen programmierbaren CO-Regler (3) zum Ansteuern eines Ventils (4) und gegebenenfalls einer Pumpe (5) in Abhängigkeit des CO-Gehaltes in der Ofenatmosphäre. 25

30

35

40

45

50

55

Fig.1

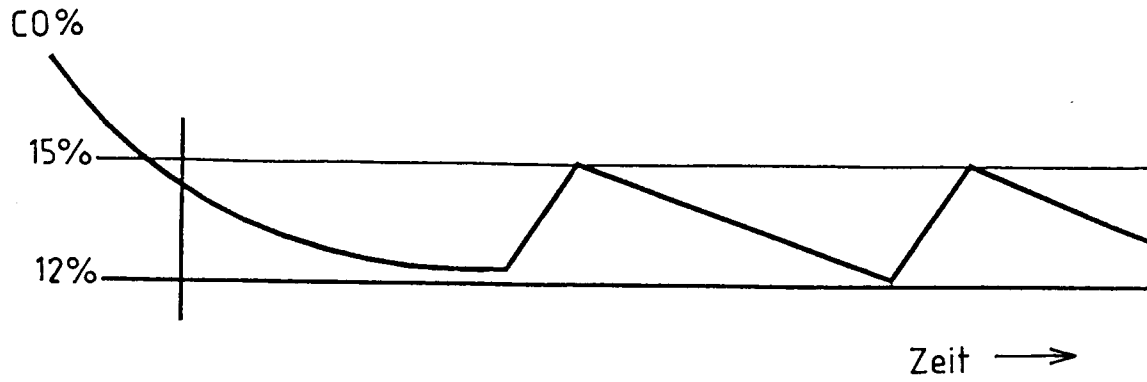
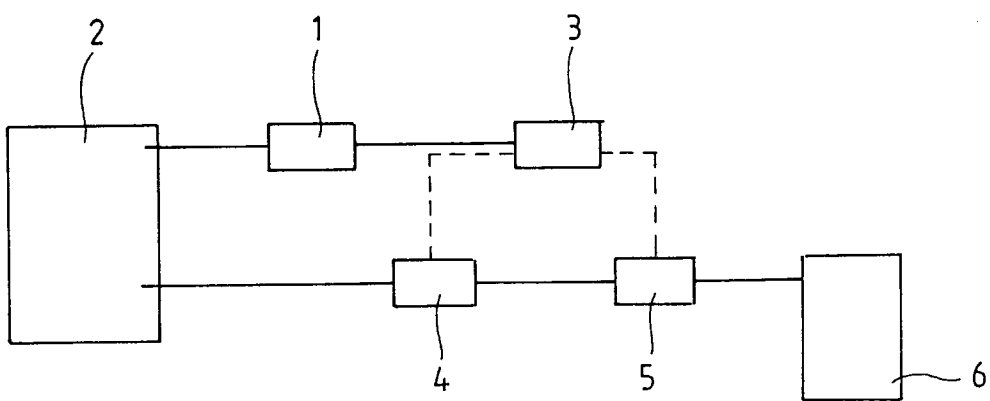


Fig.2





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 10 1732

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	EP-A-0 465 226 (TOKYO HEAT TREATING COMPANY) * Seite 4, Zeile 8 - Zeile 46; Ansprüche 1-7; Abbildung 1 *	1,2	C23C8/22
A	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 7, no. 22 (C-148), 28. Januar 1983 & JP-A-57 177969 (CHIYUUGAI RO KOGYO), 1. November 1982, * Zusammenfassung *	1,6	
A	--- GB-A-2 044 804 (BOC) -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C23C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 31. Juli 1996	Prüfer Elsen, D
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 Patentdokument, 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			

EPO FORM 1503 01.92 (P04C03)