

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 953 654 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

03.11.1999 Patentblatt 1999/44

(51) Int. Cl.⁶: **C23C 8/20**

(21) Anmeldenummer: **99108094.6**

(22) Anmeldetag: **23.04.1999**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **28.04.1998 DE 19819042**

(71) Anmelder:

**Linde Aktiengesellschaft
65189 Wiesbaden (DE)**

(72) Erfinder:

**Jurmann, Alexander Dipl.-Ing.
85540 Haar (DE)**

(54) Verfahren und Anlage zum Gasaufkohlen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufkohlung metallischer Werkstücke in einem Ofen unter hohen Temperaturen und in einer CO und H₂ enthaltenden Atmosphäre, bei dem die Atmosphäre durch Reaktion eines sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffmediums, insbesondere eines Alkohols, mit Kohlendioxid gebildet wird. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die Atmosphäre speziell auf der Basis von Äthanol und Kohlendioxid gebildet wird und die An- bzw. Abreicherung der Atmosphäre, also die Einstellung eines bestimmten Kohlenstoffpegels, durch entsprechende Verstellung des stöchiometrischen Verhältnisses von Äthanol und Kohlendioxid erzielt wird.

EP 0 953 654 A1

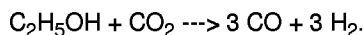
Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufkohlung metallischer Werkstücke in einem Ofen unter hohen Temperaturen und in einer CO und H₂ enthaltenden Atmosphäre, bei dem die Atmosphäre durch Umsetzung eines sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffmediums, insbesondere eines Alkohols, mit Kohlendioxid gebildet wird.

[0002] Es ist aus der DE-PS 43 40 060 ein Verfahren zur Aufkohlung metallischer Werkstücke in einem Ofen unter hohen Temperaturen und in einer CO und H₂ enthaltenden Atmosphäre bekannt, bei dem die Atmosphäre zumindest zu Beginn der Aufkohlung auf der Basis eines dem Ofen zugeführten Alkohols und Kohlendioxid gebildet wird, wobei zusätzlich auch ein Anreicherungsmittel zur Einstellung eines bestimmten Kohlenstoffpegels und teilweise auch zur Atmosphärenbildung einzubringen ist. Mit diesem Verfahren kann eine stickstofffreie Aufkohlungsatmosphäre mit einem CO-zu-H₂-Verhältnisses von etwa 1:1 und damit sehr guten Aufkohlungseigenschaften erzielt werden. Nachteilig bei diesem Verfahren sind die relativ komplizierten Regel- oder Steuerprozesse für die drei zugehörigen Medien, worin auch die Problemstellung der vorliegenden Erfindung bestand.

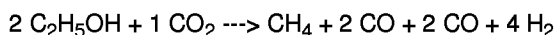
[0003] Zur Lösung dieses Problems wird erfindungsgemäß vorgeschlagen, daß die Atmosphäre auf der Basis speziell von Äthanol und Kohlendioxid gebildet wird und die An- oder Abreicherung der Atmosphäre, also die Einstellung eines bestimmten Kohlenstoffpegels, durch entsprechende Verstellung des stöchiometrischen Verhältnisses von Äthanol und Kohlendioxid erzielt wird.

[0004] Erfindungsgemäß ergibt sich somit in erster Linie eine Atmosphärenbildungsreaktion gemäß



[0005] Es wird also eine Atmosphäre mit einem CO-zu-H₂-Verhältnis von 1:1 erzielt, also dem für Aufkohlungen optimalen Verhältnis, das eine maximale Kohlenstoffübergangszahl β zur Folge hat.

[0006] Die üblicherweise durch CH₄ oder C₃H₈ erreichte Anreicherung bzw. Abreaktion des beim Aufkohlungsprozeß entstehenden Wassers und Kohlendioxids wird erfindungsgemäß durch Verstellung des stöchiometrischen Verhältnisses von Äthanol und Kohlendioxid erreicht, denn bei einem Überangebot von Äthanol entsteht gemäß



auch ein Methananteil im Produktgas, der die Aufgabe des sonst eigenständig zugeführten Anreicherungsgases übernimmt. Die Bereitstellung eines Anreicherungsgases entfällt daher beim erfindungsgemäßen Verfahren. Im übrigen entsteht selbst bei unabgestimm-

tem stöchiometrischem Verhältnis ein Atmosphärenegas mit einem CO-zu-H₂-Verhältnis von exakt 1:1, das vor allem einer beschleunigten Aufkohlung dient.

[0007] Hinzu kommt, daß das Äthanol-Kohlendioxid-System hinsichtlich seiner Reaktionseigenschaften günstige Verhältnisse bietet. Es reagiert nämlich bereits bei etwa 800°C in gewünschter Weise und Äthanol und Kohlendioxid können daher - gemäß einer bevorzugten Verfahrensvariante - zur Atmosphärenbildung ohne weitere Maßnahmen direkt in einen Aufkohlungssofen eingebracht werden. Eine Verfahrensweise mit einem eigenständigen Atmosphären-Generator kann jedoch dennoch in einigen Einsatzfällen erforderlich sein.

[0008] Mit dem System "Äthanol und Kohlendioxid" ergibt sich ferner ein Zweikomponentensystem, das vergleichsweise einfach regelbar ist. In einer vorteilhaften Ausgestaltung wird derart verfahren, daß der Kohlenstoffpegel im Aufkohlungssofen fortlaufend gemessen wird und die Verstellung des stöchiometrischen Verhältnisses von Äthanol und Kohlendioxid entsprechend dem gewünschten Kohlenstoffpegel verändert wird. Insbesondere ist es vorteilhaft, wenn bei der Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Atmosphärenbildung immer eine Komponente konstant in die Anlage gespeist wird, und die andere, abhängig von einer Kohlenstoffpegelmessung, geregelt zugeleitet wird.

[0009] Eine Aufkohlungsanlage gemäß der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß der zugehörige Aufkohlungssofen zum Zweck der Atmosphärenbildung sich ausschließlich einer Äthanolquelle (A) und einer Kohlendioxidquelle (C) bedient und demzufolge mit diesen verbunden ist, und daß ein Meßgerät (M) zur Messung des Kohlenstoffpegels im Ofen vorhanden ist, das seinerseits mit einer Mengensteuereinheit in der Äthanolzuleitung und/oder der Kohlendioxidzuleitung verbunden ist.

[0010] Im folgenden wird die Erfindung in Verbindung mit der anliegenden Figur anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert. Die Figur zeigt eine Anlagengestaltung gemäß der Erfindung mit geregelter CO₂-Zuführung.

[0011] Ein Aufkohlungssofen O ist zunächst mit einer Äthanolquelle A und mit einer Kohlendioxidquelle C über geeignete Leitungen und Stellglieder zu koppeln. Im gezeigten Fall besteht die Äthanolversorgung aus einer Äthanolpumpe P und einer Leitung 1, die vor Erreichen des Aufkohlungssofens in eine Verdüsungseinheit V einmündet. Ebenso in die Verdüsungseinheit mündet eine Kohlendioxidzuleitung 2d. Die Kohlendioxidzuleitung 2d teilt sich stromaufwärts der Verdüsungseinheit V in einen Parallelschaltungsabschnitt mit zwei Leitungen 2b und 2c auf, in denen jeweils ein Stellglied - S1 und S2 - zur Mengenregelung vorhanden ist. Schließlich ist die Parallelschaltung über einen Leitungsabschnitt 2a und ein Hauptventil H mit der CO₂-Quelle C verbunden. Ferner ist ein Flußmengenmesser FIC im Leitungsabschnitt 2a vorhanden. Darüber hinaus ist der Aufkohlungssofen O mit einem Meßgerät M

zur Messung des Kohlenstoffpegels in seinem Innenraum ausgestattet. Das Meßgerät M wiederum ist mit einem Steuergerät S verbunden, das seinerseits auf das Stellglied S2 in der Bypassleitung 2c der Parallelschaltung einwirkt.

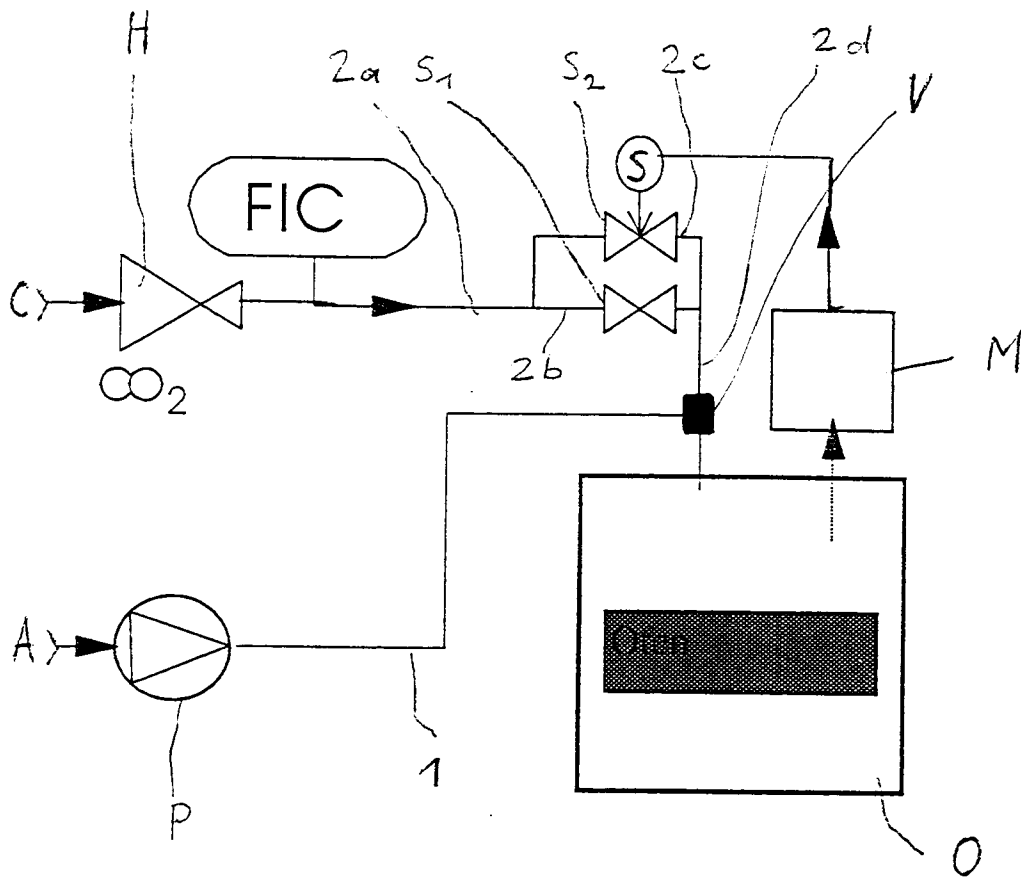
[0012] Eine erfindungsgemäße Verfahrensweise dieser Anlage besteht darin, daß in den auf Temperatur befindlichen Ofen O die Ausgangsmedien Äthanol und Kohlendioxid in bestimmten Basisquantitäten eingeleitet werden, die durch geeignete Einstellung der Pumpleistung der Äthanolpumpe P sowie des Stellglieds S1 festgelegt werden. Grundsätzlich sind die Zuleitungsmengen etwa so einzustellen, daß ein Mol Äthanol auf ein Mol CO₂ kommt, wobei in der gezeigten Variante grundsätzlich ein Äthanolüberschuß vorzusehen ist. Im Ofen bei über 800°C entsteht aus diesen Ausgangsmedien eine, im wesentlichen im Verhältnis 1:1 CO und H₂ enthaltende, Atmosphäre, deren Kohlenstoffpegel durch das Meßgerät M, beispielsweise eine Sauerstoffsonde oder eine C-Strom-Sonde, ermittelt wird. Da im beschriebenen Fall im Grundsatz mit einem Äthanolüberschuß gefahren wird, entsteht ein relativ hoher C-Pegel in der Grundeinstellung der Anlage. Wird daher vom Meßgerät ein den gewünschten C-Pegel übersteigender Wert ermittelt, so wird durch das entsprechend programmierte Steuergerät S das Öffnen des Stellglieds S2 ausgelöst, und damit die CO₂-Zufuhr erhöht. In der Folge sinkt der C-Pegel bis, bei Erreichen einer festzulegenden Untergrenze, das Stellglied S2 wieder geschlossen wird. Auf diese Weise wird eine relativ einfache, extrem effiziente, C-Pegel-geregelte Aufkohlungsatmosphäre erhalten.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Aufkohlung metallischer Werkstücke in einem Ofen unter hohen Temperaturen und in einer CO und H₂ enthaltenden Atmosphäre, bei dem die Atmosphäre durch Reaktion eines sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffmediums, insbesondere eines Alkohols, mit Kohlendioxid gebildet wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Atmosphäre speziell auf der Basis von Äthanol und Kohlendioxid gebildet wird und die An- bzw. Abreicherung der Atmosphäre, also die Einstellung eines bestimmten Kohlenstoffpegels, durch entsprechende Verstellung des stöchiometrischen Verhältnisses von Äthanol und Kohlendioxid erzielt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Atmosphärenbildung Äthanol und Kohlendioxid unmittelbar in einen Aufkohlungssofen auf Arbeitstemperatur eingeleitet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Kohlenstoffpegel im Aufkohlungssofen fortlaufend gemessen wird und die Verstellung des stöchiometrischen Verhältnisses

von Äthanol und Kohlendioxid entsprechend dem gewünschten Kohlenstoffpegel verändert wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß eine Komponente der Atmosphärenbildung konstant zugeführt wird, und die andere, abhängig von der Kohlenstoffpegelmessung im Aufkohlungssofen, geregelt zugeleitet wird.
5. Aufkohlungsanlage, dadurch gekennzeichnet, daß der zugehörige Aufkohlungssofen zum Zweck der Atmosphärenbildung sich ausschließlich einer Äthanolquelle (A) und einer Kohlendioxidquelle (C) bedient und demzufolge mit diesen verbunden ist, und daß ein Meßgerät (M) zur Messung des Kohlenstoffpegels im Ofen vorhanden ist, das seinerseits mit einer Mengensteuereinheit in der Äthanolzuleitung und/oder der Kohlendioxidzuleitung verbunden ist.





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 99 10 8094

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	US 4 950 334 A (NISHIOKA NOBUO ET AL) 21. August 1990 (1990-08-21) * Spalte 3, Zeile 47 - Spalte 4, Zeile 15; Anspruch 3; Abbildung 1 *	5	C23C8/20
P,X	EP 0 859 068 A (DOWA MINING CO) 19. August 1998 (1998-08-19) * Ansprüche 11-14; Abbildung 1 *	5	
A,D	DE 43 40 060 C (LINDE AG) 20. April 1995 (1995-04-20) * Seite 2, Zeile 55 - Seite 3, Zeile 39; Ansprüche 1-4 *	1-5	
A	EP 0 040 094 A (AIR PROD & CHEM) 18. November 1981 (1981-11-18) * Seite 4, Zeile 24 - Seite 5, Zeile 34; Ansprüche 1-5 *	1-5	
A	DE 32 24 607 A (LINDE AG) 5. Januar 1984 (1984-01-05) * Seite 9, Zeile 18 - Seite 10, Zeile 22; Ansprüche; Abbildung 1 *	1-5	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C23C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
DEN HAAG		5. August 1999	
		Prüfer	
		Patterson, A	
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 : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03/82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 10 8094

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

05-08-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4950334 A	21-08-1990	JP 1968195 C	18-09-1995
		JP 6099795 B	07-12-1994
		JP 63045358 A	26-02-1988
		JP 1918931 C	07-04-1995
		JP 6047714 B	22-06-1994
		JP 63045359 A	26-02-1988
		WO 9205295 A	02-04-1992
EP 0859068 A	19-08-1998	JP 10226871 A	25-08-1998
DE 4340060 C	20-04-1995	AT 401655 B	25-11-1996
		AT 214994 A	15-03-1996
		CZ 9402905 A	16-08-1995
		FR 2712898 A	02-06-1995
		IT MI942371 A,B	24-05-1995
EP 0040094 A	18-11-1981	US 4317687 A	02-03-1982
		BR 8102937 A	02-02-1982
		CA 1189771 A	02-07-1985
		CA 1195592 C	22-10-1985
		JP 1027148 B	26-05-1989
		JP 1549190 C	09-03-1990
		JP 57005862 A	12-01-1982
		ZA 8103149 A	28-04-1982
DE 3224607 A	05-01-1984	AT 381957 B	29-12-1986
		BR 8300903 A	17-04-1984
		ZA 8304792 A	28-03-1984

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82