



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
23.12.2009 Patentblatt 2009/52

(51) Int Cl.:
C21D 1/76 (2006.01) C21D 1/773 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **09007348.7**

(22) Anmeldetag: **03.06.2009**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO SE SI SK TR

(71) Anmelder: **Ipsen International GmbH**
47533 Kleve (DE)

(72) Erfinder: **Die Erfindernennung liegt noch nicht vor**

(30) Priorität: **20.06.2008 DE 102008029001**

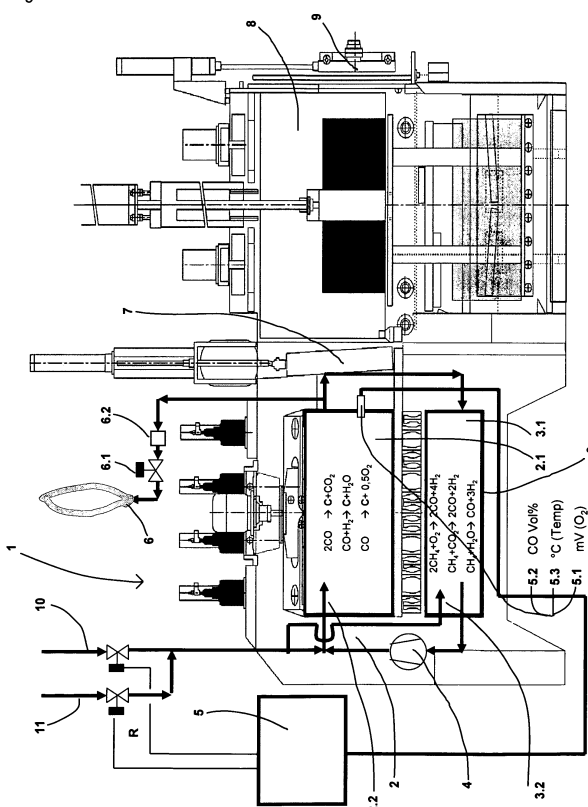
(27) Früher eingereichte Anmeldung:
20.06.2008 DE 102008029001

(54) **Verfahren und Einrichtung zur Wärmebehandlung von metallischen Werkstoffen unter Schutzgasatmosphäre**

(57) Die Erfindung umfaßt ein Schutzgasrezirkulationssystem mit Verfahren und Einrichtung für die Gasaufkohlung von Werkstoffen in einem Industrieofen (1), in dem die Komponenten Kohlenstoffdioxid, Sauerstoff und Wasserdampf mit zugeführtem Reaktionsgas zu Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff katalytisch reagie-

ren, um bereits "verbrauchtes" Schutzgas als in einem Aufbereitungsraum (3) "aufbereitetes" Schutzgas dann wieder an einer oder mehreren Stellen (2.2) in einen Behandlungsraum (2.1) einzuspeisen, so dass sich ein realer Kreisprozess einstellt und die Gasaufkohlung kontinuierlich unter Einsparung an Schutzgas ablaufen kann (Fig.).

Fig. 1



Beschreibung

Technisches Gebiet

5 **[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Einrichtung zur Wärmebehandlung von metallischen Werkstoffen in einem eine Heizkammer mit Behandlungsraum und eine Abschreckkammer umfassenden Industrieofen unter Verwendung von Schutzgas und Reaktionsgas.

Stand der Technik

10 **[0002]** Zur Wärmebehandlung von metallischen Werkstoffen in Industrieöfen ist es schon bekannt, Katalysatoren für Wärmebehandlungsöfen zu verwenden, um die Reaktionskinetik durch Katalysatorunterstützung zu beschleunigen.

[0003] U. a. sind in der DE 36 32 577 Katalysatorbetten, in der DE 38 88 814 katalysatorartige Auskleidungen mit netzartigen Strukturen von Öfen, in der DE 40 05 710 Ni, Mn, Cr u. Fe enthaltende vollmetallische Oxidationskatalysatoren und in der DE 44 16 469 ein zweistufiges Nitrocarburieren mittels Ni- o. Cu-Katalysator beschrieben.

15 **[0004]** Auch in der DE 691 33 356 geht die Fachwelt davon aus, Katalysatoren in Wärmebehandlungsöfen für Gas-aufkohlungsverfahren zu verwenden.

[0005] Die weiterentwickelten Technologien verwendeten entsprechend der DE 690 13 997 ein katalytisches Rührwerk in Ofenatmosphären, nach der DE 694 01 425 ein Katalysatorteil auf Nickeloxidbasis in Öfen für die Wärmebehandlung und entsprechend der DE 299 08 528 eine mit einer Wärmebehandlungsanlage verbundene Katalysatoreinheit.

20 **[0006]** Verfolgt man den Entwicklungstrend weiter, so läßt sich feststellen, daß

- gemäß der GB 1,069,531 die Wärmebehandlung von Metallen in karbonisierter Atmosphäre,
- gemäß der US 3,620,518 die Behandlung der Oberflächen von Werkstücken in Härteöfen mit Katalysatorauskleidung
- 25 aus Ni-Oxid, welches auf die keramische Innenwand aufgebracht ist und die verfügbare Oberfläche vergrößert,
- entsprechend der US 4,294,436 mit einem Ofen zur Wärmebehandlung von Metallteilen mit Schutzatmosphäre in Öfen mit katalytischen Wänden aus Ni,
- nach der US 5,645,808 die katalytische Oxidation mit Karbon-Verbunden in Gasströmen und
- nach der US 2006/0081567 mit einer Plasma unterstützten Werkstoffbehandlung sowie
- 30 - nach der JP 62199761

die Wärmebehandlung und Aufkohlungsprozesse in einem Ofen mit Katalysatoren jeglicher Art abgeschlossen zu sein scheint, was weitere Beispiele aus dem Stand der Technik belegen.

35 **[0007]** Zusammengefaßt sind demnach Verfahren und Öfen zur Gasaufkohlung, die

- feuerfeste Auskleidungen,
- metallische Katalysatoren aus Ni, Cu, Mn, Cr, Fe usw. wie auch Platin,
- katalytische Schichten auf Keramikauskleidungen,
- netzartige Katalysatorauskleidungen sowie
- 40 - katalytische Rührwerke und /oder
- Oberflächenvergrößerungen der katalytischen Auskleidung

aufweisen, weitgehend bekannt.

45 **[0008]** All diese Verfahren und Einrichtungen setzen

- der Einsparung von Schutzgas, Reduzierung von Heizenergieverlusten und
- einer bedarfsgerechten Zuführung von z. B. C/Erdgas für die Aufkohlung sowie
- einer Regelung des C-Potentials im Schutzgas sowie nicht regelbare/unerwünschte Reaktionen auszuschließen,

50 **[0009]** Grenzen entgegen, die bei einer weiteren konstruktiven Ausgestaltung der Katalysatoren in Industrieöfen nur geringe Vorteile gebracht haben.

[0010] Nach diesem dokumentierten Stand der Technik ordnet sich der praxisgemäße Ablauf bei der Wärmebehandlung von metallischen Werkstoffen unter Schutzgas wie bei der Gasaufkohlung so ein, daß der Wärmebehandlungssofen mit einem reduzierenden Schutzgas begast wird. Dieses Schutzgas besteht in der Regel aus Kohlenstoffmonoxid, Wasserstoff, Wasserdampf, Kohlenstoffdioxid und Stickstoff. Die Begasungseinleitung findet in der Heizkammer statt. Im Allgemeinen ist an diese Heizkammer eine kalte Behandlungskammer als so genannte Abschreckkammer angeschlossen. Getrennt sind beide Kammern in der Regel durch eine gasdurchlässige Tür. Das in die Heizkammer eingespeiste Gas gelangt somit auch in die kalte Behandlungskammer. Aus dieser wird das Schutzgas dann an einer Ab-

brandstelle ausgeleitet, durch einen Zündbrenner sicher gezündet und verbrannt.

[0011] Hierbei handelt es sich um einen kontinuierlichen Spülprozess, der jedoch mit ständigen hohen Gasverlusten an der Abbrandstelle der kalten Behandlungskammer verbunden ist.

[0012] Diese Art der kontinuierlichen Spülung des Wärmebehandlungsofens ist aber derzeit notwendig, um erstens nach Türöffnungen in den Ofen eingedrungene, unerwünschte Gase, wie z.B. Luft, wieder aus dem Ofen herauszuspülen bzw. auch schnelle C-Potentialänderungen (Atmosphärenwechsel) vornehmen zu können und zweitens, um ein quasi-stationäres Gleichgewicht in der Heizkammer aufrechtzuerhalten. Ohne kontinuierliche Spülung würden in der Heizkammer, als Produkte der Kohlungsreaktionen mit den Bauteilen, die Konzentrationen von Kohlenstoffdioxid, Sauerstoff und Wasserdampf stetig ansteigen, da die Rückbildungsreaktionen mit ebenfalls eingespeistem Erdgas langsamer ablaufen, als die Kohlungsreaktionen. Das würde bedeuten, dass der Kohlenstoffpegel immer weiter abfiel, obwohl als Reaktionsgas z. B. Erdgas zur Anreicherung eingeleitet wird. Erst durch diese Spülung, d.h. Aufrechterhaltung von konstanten Gaskonzentrationen in Bezug auf CO und H₂, wird das Kohlenstoffpotential regelbar.

[0013] Die praktischen Erkenntnisse bestätigen die zuvor beschriebenen Nachteile der bisherigen Verfahren, wonach der permanente hohe Gasverlust durch die Spülung des Ofens, der energetische Verlust des Schutzgasheizwertes und auch der Verlust an Prozesswärme durch das offene System eintreten.

[0014] Somit geht bei der Aufkohlung daher ein weitaus höherer Kohlenstoffmassenstrom durch das Spülen verloren, als überhaupt benötigt wird, um die Werkstoffe wie Bauteile aufzukohlen.

Darstellung der Erfindung

[0015] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, unter Beibehaltung allgemein bekannter Ofenkonstruktionen und Katalysatoren ein Verfahren und eine Einrichtung zur Wärmebehandlung von metallischen Werkstoffen in einem eine Heizkammer mit Behandlungsraum und eine Abschreckkammer umfassenden Industrieofen unter Verwendung

○ eines ersten Behandlungsmediums wie Schutzgas, welches neben den Mindestkomponenten Kohlenstoffmonoxid, Wasserstoff und Stickstoff auch die Komponenten Kohlenstoffdioxid, Sauerstoff und Wasserdampf aufweist, und

○ eines zweiten Behandlungsmediums wie Reaktionsgas, welches zu einem aufkohlenden Prozess verwendbar ist,

zur Rückgewinnung von Schutzgas zu schaffen, um Schutzgas einzusparen, Heizenergieverluste zu reduzieren, einen Kohlenwasserstoff wie z.B. Erdgas bedarfsgerecht zur Aufkohlung zuzuführen und das C-Potential im Schutzgas zu regeln sowie nicht regelbare/unerwünschte Reaktionen auszuschließen.

[0016] Erfindungsgemäß wird dies dadurch gelöst, daß

a) in einem, dem Behandlungsraum baulich oder funktional zugeordneten und ein Katalysatorbett aufweisenden Aufbereitungsraum für die Heizkammer des Industrieofens die Komponenten Kohlenstoffdioxid, Sauerstoff und Wasserdampf mit zugeführtem Kohlenwasserstoff als Reaktionsgas zu Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff katalytisch reagieren und

b) die Reaktionen durch die Verwendung eines Katalysators am Katalysatorbett beschleunigt werden,

c) nach diesen Reaktionen das Schutzgas dann im Behandlungsraum ein geregeltes C-Potential aufweist, wobei

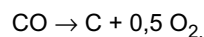
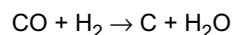
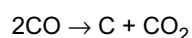
d) das so aufbereitete Schutzgas rezirkulierend dem Behandlungsraum der Heizkammer zugeführt wird.

[0017] Der am Katalysatorbett verwendete Katalysator soll vorteilhaft Nickel, Platin, Palladium oder Rhodium aufweisen.

[0018] In einer jeden aktiven Kohlenstoffübertragungsphase wird für einen Gasaufkohlungsprozess nur soviel Kohlenstoff in Form eines Reaktionsgases eingespeist, wie für die Gasaufkohlung erforderlich ist.

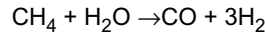
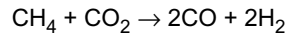
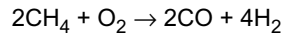
[0019] Als Reaktionsgas wird Erdgas verwendet.

[0020] Bei der Gasaufkohlung laufen in dem Behandlungsraum die Reaktionen



ab, wobei dann das C-Potential fällt und Vol. % CO₂, H₂O und O₂ ansteigen.

[0021] Im Aufbereitungsraum findet am Katalysatorbett eine Gasanreicherung gemäß den Reaktionen



statt, wobei hier das C-Potential ansteigt und Vol. % CO₂, H₂O und O₂ abfallen.

[0022] Im Sinne der Erfindung wird das C-Potential (Kohlenstoffpotential) stets mittels Gasanalyse und Temperaturmessung geregelt.

[0023] Zur Regelung des Kohlenstoffpotentials werden Luft und Kohlenwasserstoffgas derart verwendet, daß eine Luftmenge eingespeist wird, wenn das C-Potential sinken soll; bei gewünschtem Anstieg des C-Potentials wird Kohlenwasserstoffgas zugeführt.

[0024] Gemäß einer ersten Variante des Verfahrens wird das im Behandlungsraum der Heizkammer vorliegende C-Potential nach Einspeisung des Kohlenwasserstoffs am Katalysatorbett geregelt.

[0025] Nach einer zweiten Variante des Verfahrens wird das im Behandlungsraum der Heizkammer vorliegende C-Potential durch Einspeisung des Kohlenwasserstoffs in den Behandlungsraum geregelt, wobei der Kohlenwasserstoff rezirkulierend am Katalysatorbett reagiert.

[0026] Das Schutzgas wird zu einer Abbrandstelle dann geleitet, gezündet und abgebrannt, wenn ein unzulässiger Druckanstieg vorliegt, wobei somit der Betriebsdruck reguliert wird, oder wenn ein kurzzeitiger Spülprozeß dies erfordert.

[0027] Zweckmäßig liegt der Arbeitsdruck bei vorzugsweise 1 bis 10 mbar.

[0028] Bei Betriebsdruckabfall können Reaktionsgas und Luft oder Schutzgas entsprechend zugeführt werden. Ein eventuell entstehender Überschuß von H₂ wird separiert.

[0029] Das Verfahren sieht vor, daß eine zwangsumgewälzte Gasführung durchgeführt wird, die zur Vermeidung unerwünschter Reaktionen wie Rußbildung weitgehend isotherm verläuft.

[0030] Die zwangsumgewälzte Gasführung kann mittels rezirkulierender Gasentnahme aus dem Bereich der Heizkammer ohne Gasabkühlung oder alternativ mittels rezirkulierender Gasentnahme aus dem Bereich der Abschreckkammer durchgeführt werden.

[0031] Zur Durchführung des Verfahrens im Industrieofen, der die Heizkammer mit dem Behandlungsraum und den das Katalysatorbett aufweisenden Aufbereitungsraum sowie die Abschreckkammer umfasst, dient erfindungsgemäß eine Einrichtung mit

a) einem eine Gasanalyse ausführenden und mit dem Aufbereitungsraum korrespondierenden C-Potentialregler,

b) einem Umwälzer für den Kreislauf eines rezirkulierenden Schutzgases mit geregelter Zuführung von Luft und Reaktionsgas und

c) einem gasdichten Ventil zu einer Abbrandstelle mit Druckregler und der Funktion einer Zubegasung bei Druckabfall, wobei

d) besagte Bauteile a) bis c) in einen Regelkreis funktionell integriert sind.

[0032] Bei einer Gasentnahme aus dem Bereich der Heizkammer ist eine die Heizkammer zur Abschreckkammer gasdicht abschließende Innentür angeordnet.

[0033] Andererseits ist bei einer Gasentnahme aus dem Bereich der Abschreckkammer eine gasundicht schließende Innentür zwischen Heizkammer und Abschreckkammer angeordnet,

wobei in diesem Fall die Abschreckkammer eine gasdicht abschließende Außentür aufweisen muß.

[0034] Der Behandlungsraum weist erste Einspeisestellen für die Einspeisung des rückgewonnenen Schutzgases und/oder die Einspeisung des Kohlenwasserstoffs auf.

[0035] Der Aufbereitungsraum besitzt zweite Einspeisestellen für die Einspeisung des Kohlenwasserstoffs.

[0036] Der Aufbereitungsraum mit Katalysatorbett kann von dem Behandlungsraum lokal getrennt sein.

[0037] Funktionell erforderlich umfaßt der C-Potentialregler eine O₂-Sonde, einen CO-Analysator und einen Temperaturmesser.

[0038] Die Erfindung zielt somit auf ein neuartiges Schutzgasrezirkulationssystem für die Gasaufkohlung ab, bei dem die Komponenten Kohlenstoffdioxid, Sauerstoff und Wasserdampf mit einem zugeführten Kohlenwasserstoff wie z.B.

Erdgas wieder zu Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff katalytisch reagieren.

[0039] Vorteilhaft ist die Wiederaufbereitung von bereits "verbrauchtem" Schutzgas, d.h. eines Schutzgases mit einem niedrigen C-Potential.

[0040] Die Rückbildungsreaktionen laufen mit Katalysatorunterstützung beschleunigt ab, wobei hierzu geeignete Katalysatoren verwendet werden müssen.

[0041] Die alternativ dargestellte C-Potentialregelung ist vorteilhaft mittels Atmosphärenanalyse durchführbar. Das "aufbereitete" Schutzgas kann dann wieder den Einspeisetellen zugeführt werden, so dass sich ein realer Kreisprozess einstellt und die Gasaufkohlung fortgeführt wird.

[0042] Die einrichtungsseitigen Voraussetzungen für dieses Rezirkulationssystem können je nach Verfahrensvariante durch eine gasdichte Innentür oder eine gasdichte Außentür erfüllt werden. Der Abbrand mittels gasdichten Ventils muss nach wie vor bei unzulässigen Druckanstiegen im Ofen öffnen, um den Betriebsdruck zu regulieren. Dabei sollte der Arbeitsdruck zwischen 10 und 100 mmWS oder 1 bis 10 mbar liegen.

[0043] Um bei Betriebsdruckabfall wieder den Druck anzuheben, können z.B. Erdgas und Luft oder Schutzgas in geeigneter Menge zugeführt werden.

[0044] Für den Fall einer unzulässig hohen Wasserstoffkonzentration im Ofen, die bei der Einspeisung einer großen Menge an Kohlenwasserstoff entstehen kann, muss der Wasserstoff durch geeignete Maßnahmen aus dem Prozess entfernt werden.

[0045] Die Vorteile des Verfahrens sind eine massive Einsparung an Schutzgas. Die Heizenergieverluste durch Abbrennen können auf ein Minimum reduziert werden. Es muss auch in jeder Kohlenstoffübertragungsphase des Aufkohlungsprozesses nur soviel Kohlenstoff in Form von Erdgas eingespeist werden, wie für die Gasaufkohlung benötigt wird.

[0046] Ein weiterer Vorteil besteht in der Regelung des C-Potentials entsprechend den offenbarten Varianten. Aufkohlungen an Bauteilen aufgrund von unmittelbarer Kohlenwasserstoff-Dissoziation sind daher ausgeschlossen.

[0047] Die Gasführung kann weitgehend isotherm verlaufen, um unerwünschte Reaktionen wie z.B. Russanfall zu vermeiden.

[0048] Somit verschmilzt funktionell eine C-Potential geregelte katalytische In-Situ-Schutzgaserzeugung in Kombination mit einer Strömungsrezirkulation in einem Wärmebehandlungssofen zu einem überraschend neuartigen Effekt mit den dargestellten vorteilhaften Wirkungen.

[0049] Verfahrenstypisch ist, daß im Einzelnen die Verfahrensstufen der Wärmebehandlung mit den Stufen der Schutzgasrückgewinnung verknüpft sind.

[0050] Dadurch, daß ein entstehender Überschuß von H_2 separierbar ist, wird der Verfahrensablauf nicht störend beeinflusst.

[0051] In Erfüllung der Aufgabenstellung bringt das Verfahren den Effekt, daß besonders in jeder Kohlenstoffübertragungsphase des Aufkohlungsprozesses nur soviel Kohlenstoff in Form von z. B. Erdgas eingespeist wird, wie für die Gasaufkohlung benötigt wird und Aufkohlungen an Werkstücken auf Grund von CH_4 -Dissoziation ausgeschlossen sind.

[0052] Gegenüber den eingangs untersuchten Lösungen zum Stand der Technik, in denen die Ausbildungen und Funktionen der Katalysatoren im Vordergrund der Weiterentwicklungen standen, wurde mit der verfahrensgemäßen Erfindung ein qualitativ neuer Prozeßeffect der Gasführung erschlossen.

[0053] Wertet der Fachmann die Gesamtheit der vorteilhaften Wirkungen gemäß der Erfindung aus, ist festzustellen, daß die eingangs festgestellten Nachteile, wie

- die mit dem kontinuierlichen Spülprozess verbundenen hohen Gasverluste an der Abbrandstelle der kalten Behandlungskammer oder
- das Abfallen des Kohlenstoffpegels, obwohl als Reaktionsgas z. B. Erdgas zur Anreicherung eingeleitet wird, oder
- der energetische Verlust des Schutzgasheizwertes und auch der Verlust an Prozesswärme durch das offene System oder
- der Mehraufwand des bei der Aufkohlung erforderlichen Kohlenstoffmassenstroms durch das Spülen erfindungsgemäß nicht mehr eintreten.

Kurze Beschreibung der Zeichnung

[0054] Die Zeichnung zeigt eine vereinfachte Darstellung eines Industrieofens mit schematischer Einblendung der Reaktionsabläufe des Verfahrens und der erfindungswesentlichen Merkmale einer Bauvariante der Einrichtung.

Bester Weg zur Ausführung der Erfindung

[0055] Die Zeichnung umreißt in vereinfachter Darstellung einen in der Praxis gebräuchlichen Industrieofen 1, der eine Heizkammer 2 mit Behandlungsraum 2.1 und einen Aufbereitungsraum 3 mit Katalysatorbett 3.1 umfasst und eine zugeordnete Abschreckkammer 8 aufweist.

[0056] Der Aufbereitungsraum 3 mit Katalysatorbett 3.1 ist in diesem Beispiel baulich mit dem Behandlungsraum 2.1 verbunden, er kann aber lokal getrennt und funktional zugeordnet sein, welche Bauausführung hier nicht dargestellt ist.

[0057] Als Werkstoffe und Konstruktionen für das Katalysatorbett 3.1 können die aus dem bekannten Stand der Technik bekannten Werkstoffe und Konstruktionen zur Anwendung gelangen, so auch die aus dem Automobilbau bekannten Systeme von Katalysatoren.

[0058] Erfindungstypisch hingegen ist, daß die für den Industrieofen 1 vorgesehene Einrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Wärmebehandlung von metallischen Werkstoffen mittels des erfindungsgemäß rückgewonnenen Schutzgases

a) einen C-Potentialregler 5 mit O₂-Sonde 5.1, CO-Analysator 5.2 und Temperaturmesser 5.3, welche mit dem Katalysatorbett 3.1 korrespondieren,

b) einen Umwälzer 4 für den Kreislauf des rezirkulierenden Schutzgases mit geregelter Zuführung von Luft 11 und Erdgas 10 und

c) ein gasdichtes Ventil 6.1 zu einer Abbrandstelle 6 mit Druckregler 6.2 und der Funktion einer Zubegasung bei Druckabfall umfasst.

[0059] Besagte Bauteile bilden einen funktionellen Regelkreis R, der für die Einrichtung erfindungswesentlich ist.

[0060] Verfahrenstechnisch ist es erforderlich, dem Behandlungsraum 2.1 erste Einspeisestellen 2.2 für die Einspeisung des rückgewonnenen Schutzgases und/oder die Einspeisung des Kohlenwasserstoffs und dem Aufbereitungsraum 3 zweite Einspeisestellen 3.2 für die Einspeisung des Kohlenwasserstoffs zuzuordnen.

[0061] Die Funktion der ersten Einspeisestellen 2.2 ist demzufolge für die Abläufe

- Einspeisung des Schutzgases;
- Einspeisung des Schutzgases oder die Einspeisung des Kohlenwasserstoffs;
- Einspeisung des Schutzgases und die Einspeisung des Kohlenwasserstoffs je nach Prozess- oder Bauausführung bestimmt.

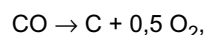
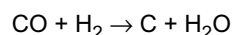
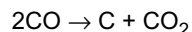
[0062] In diesem Beispiel befindet sich für eine rezirkulierende Gasentnahme aus dem Bereich der Heizkammer 2 ohne Gasabkühlung eine gasdicht schließende Innentür 7 zwischen der Heizkammer und nachfolgender Abschreckkammer 8. In einer hier nicht dargestellten Bauvariante ist bei einer Gasentnahme aus dem Bereich der Abschreckkammer 8 die Innentür 7 gasundicht schließend zwischen Heizkammer 2 und Abschreckkammer 8 angeordnet, dafür aber die Abschreckkammer 8 mit einer gasdicht abschließenden Außentür 9 versehen. Beide Bauvarianten sind gegenüber den im Stand der Technik beschriebenen so genannten offenen Systemen wie mit gasdurchlässigen Türen ebenfalls erfindungswesentlich für das Verfahren und unterstützen auch das System des Regelkreises R in seiner verfahrensgemäßen Funktion.

[0063] Das neue Verfahren, bei dem Schutzgas rückgewonnen wird, läuft in dem erfindungsgemäß wie oben eingerichteten Industrieofen 1 nach folgenden Verfahrensschritten ab:

[0064] In dem das Katalysatorbett 3.1 aufweisenden Aufbereitungsraum 3 des Industrieofens 1 reagieren die als Schutzgas zugeführten Komponenten Kohlenstoffdioxid, Sauerstoff und Wasserdampf mit einem zugeführtem Reaktionsgas wie Erdgas zu Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff katalytisch.

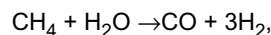
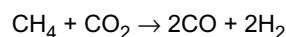
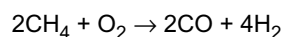
[0065] Das C-Potential wird bedarfsweise mittels des C-Potentialreglers 5 mit O₂-Sonde 5.1, CO-Analysator 5.2 und Temperaturmesser 5.3 so geregelt, daß das aufbereitete Schutzgas rezirkulierend dem Behandlungsraum 2.1 an ersten Einspeisestellen 2.2 wieder zugeführt werden kann.

[0066] In dem Behandlungsraum 2.1 laufen dabei die Reaktionen gemäß



ab, wobei das C-Potential fällt und Vol. % CO₂, H₂O und O₂ ansteigen.

[0067] Am Katalysatorbett 3.1, d.h. im Aufbereitungsraum 3, der sich in diesem Beispiel im unteren Teil der Heizkammer 2 befindet, erfolgt dann wieder die Anreicherung gemäß den Reaktionen



wobei hiernach das C-Potential ansteigt und Vol. % CO_2 , H_2O und O_2 abfallen.

[0068] Diese Reaktionen erfüllen somit die Bedingungen der erfindungsgemäß gewollten Rückgewinnung von Schutzgas, welches nun rezirkulierend in den Wärmebehandlungsprozeß eingebunden ist.

[0069] Aus der Sicht des auf diesem Gebiet tätigen Fachmanns sind diese Reaktionen so zu verstehen, daß zur Regelung des Kohlenstoffpotentials selbstverständlich auch Luft und benanntes Kohlenwasserstoffgas verwendet werden. Das heißt, daß eine Luftmenge eingespeist wird, wenn das C-Potential sinken soll; andererseits wird bei gewünschtem Anstieg des C-Potentials ein Kohlenwasserstoffgas zugeführt.

[0070] Dabei ist die Regelung des im Behandlungsraum 2.1 vorliegenden C-Potentials auch nach Einspeisung des Kohlenwasserstoffs über die zweiten Einspeisestellen 3.2 am Katalysatorbett 3.1 vorgesehen, um das bedarfsgerechte C-Potential einzustellen.

[0071] Die Regelung des im Behandlungsraum 2.1 vorliegenden C-Potentials kann alternativ nach Einspeisung des Kohlenwasserstoffs über die ersten Einspeisestellen 2.2 in den Behandlungsraum 2.1 erfolgen und dabei der Kohlenwasserstoff am Katalysatorbett 3.1 rezirkulierend reagieren.

[0072] Ggf. kann das Schutzgas zu einer Abbrandstelle 6 dann geleitet, gezündet und abgebrannt werden, wenn der Abbrand bei unzulässigen Druckanstiegen erfolgen muss, um den Betriebsdruck zu regulieren bzw. ein kurzzeitiger Spülprozeß dies erfordert.

[0073] Dies kann auch der Fall sein, wenn z.B. in der Aufheizphase die Behandlungskammer gespült werden muss, um prozessschädigende Fremdstoffe zu entfernen oder auch um einen Gaswechsel im Prozess durchzuführen, wenn z.B. das C-Potential schnell von 1,3%C auf 0,6% C abzusenken ist.

[0074] Der Arbeitsdruck kann vorzugsweise bei 1 ... 10 mbar liegen, wobei höhere Drücke möglich sind.

[0075] Bei Betriebsdruckabfall können als Reaktionsgas z.B. Erdgas 10 und Luft 11 oder Schutzgas entsprechend zugeführt werden.

[0076] Vorteilhaft ist, daß im Einzelnen die Verfahrensstufen der Wärmebehandlung mit den Stufen der Schutzgasrückgewinnung verknüpft sind, wodurch der eigentliche Wärmebehandlungsprozeß weiter kontinuierlich und verzögerungsfrei ablaufen kann.

[0077] Der verfahrensbedingt möglicherweise anfallende Überschuss von H_2 ist problemlos separierbar, ohne daß der Verfahrensablauf unterbrochen werden muss.

[0078] Verfahrensgemäß ist vorgesehen, die mittels des Umwälzens 4 zwangsumgewälzte Gasführung isotherm anzustreben, um unerwünschte Reaktionen, wie Rußbildung zu vermeiden.

[0079] Insgesamt stellt sich somit verfahrensgemäß ein geregelter realer Kreisprozeß ein, indem das aufbereitete Schutzgas zur Wärmebehandlung von hier nicht dargestellten Werkstoffen rezirkulierend eingespeist wird.

Gewerbliche Anwendbarkeit

[0080] Die innerbetriebliche Erprobung hat die beschriebenen Vorteile und anwenderseitige Verwertbarkeit der Erfindung sowie ihre verfahrens- und einrichtungsseitige Realisierung in einem Industrieofen bestätigt.

Bezugszeichenliste

[0081]

- 1 Industrieofen
- 2 Heizkammer
- 2.1 Behandlungsraum
- 2.2 erste Einspeisestellen
- 3 Aufbereitungsraum
- 3.1 Katalysatorbett
- 3.2 zweite Einspeisestellen
- 4 Umwälzer
- 5 C-Potentialregler
- 5.1 O_2 -Sonde
- 5.2 CO-Analysator

- 5.3 Temperaturmesser
- 6 Abbrandstelle
- 6.1 gasdichtes Ventil
- 6.2 Druckregler
- 5 7 Innentür
- 8 Abschreckkammer
- 9 Außentür
- 10 Zuführung Kohlenwasserstoff
- 11 Zuführung Luft
- 10 R Regelkreis

Patentansprüche

- 15 1. Verfahren zur Wärmebehandlung von metallischen Werkstoffen in einem eine Heizkammer (2) mit Behandlungsraum (2.1) und eine Abschreckkammer (8) umfassenden Industrieofen (1) unter Verwendung

○ eines ersten Behandlungsmediums wie Schutzgas, welches neben den Mindestkomponenten Kohlenstoffmonoxid, Wasserstoff und Stickstoff auch die Komponenten Kohlenstoffdioxid, Sauerstoff und Wasserdampf aufweist und

○ eines zweiten Behandlungsmediums wie Reaktionsgas, welches zu einem aufkohlenden Prozess verwendbar ist,
wobei zur Rückgewinnung von Schutzgas

25 a) in einem, dem Behandlungsraum (2.1) baulich oder funktional zugeordneten und ein Katalysatorbett (3.1) aufweisenden Aufbereitungsraum (3) für die Heizkammer (2) des Industrieofens (1) die Komponenten Kohlenstoffdioxid, Sauerstoff und Wasserdampf mit zugeführtem Kohlenwasserstoff als Reaktionsgas zu Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff katalytisch reagieren und

b) die Reaktionen durch die Verwendung eines Katalysators am Katalysatorbett (3.1) beschleunigt werden,

30 c) nach diesen Reaktionen das Schutzgas dann im Behandlungsraum (2.1) ein geregeltes C-Potential aufweist, wobei

d) das so aufbereitete Schutzgas rezirkulierend dem Behandlungsraum (2.1) der Heizkammer (3) zugeführt wird.

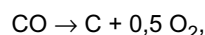
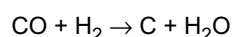
- 35 2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** am Katalysatorbett (3.1) als Katalysator Nickel, Platin, Palladium oder Rhodium verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** in einer jeden aktiven Kohlenstoffübertragungsphase für einen Gasaufkohlungsprozess nur soviel Kohlenstoff in Form eines Reaktionsgases eingespeist wird, wie für
40 die Gasaufkohlung benötigt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Reaktionsgas Erdgas verwendet wird.

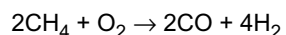
- 45 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß**

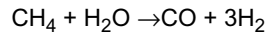
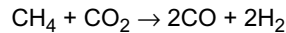
- bei der Gasaufkohlung in dem Behandlungsraum (2.1) die Reaktionen



55 ablaufen, wobei dann das C-Potential fällt und Vol. % CO_2 , H_2O und O_2 ansteigen, und

- im Aufbereitungsraum (3) am Katalysatorbett (3.1) eine Gasanreicherung gemäß den Reaktionen





stattfindet, wobei hier das C-Potential ansteigt und Vol. % CO_2 , H_2O und O_2 abfallen.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** das C-Potential mittels Gasanalyse geregelt wird und eine Temperaturmessung erfolgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** das im Behandlungsraum (2.1) der Heizkammer (2) vorliegende C-Potential nach Einspeisung des Kohlenwasserstoffs am Katalysatorbett (3.1) geregelt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** das im Behandlungsraum (2.1) der Heizkammer (2) vorliegende C-Potential durch Einspeisung des Kohlenwasserstoffs in den Behandlungsraum (2.1) geregelt wird, wobei der Kohlenwasserstoff rezirkulierend am Katalysatorbett (3.1) reagiert.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Schutzgas zu einer Abbrandstelle (6) dann geleitet, gezündet und abgebrannt wird, wenn ein unzulässiger Druckanstieg vorliegt, wobei somit der Betriebsdruck reguliert wird, oder wenn ein kurzzeitiger Spülprozeß dies erfordert.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Arbeitsdruck bei vorzugsweise 1 bis 10 mbar liegt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** bei Betriebsdruckabfall Reaktionsgas und Luft oder Schutzgas entsprechend zugeführt werden.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** ein eventuell entstehender Überschuss von H_2 separiert wird.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** eine zwangsumgewälzte Gasführung durchgeführt wird, die zur Vermeidung unerwünschter Reaktionen wie Rußbildung weitgehend isotherm verläuft.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** die zwangsumgewälzte Gasführung mittels rezirkulierender Gasentnahme aus dem Bereich der Heizkammer (2) ohne Gasabkühlung durchgeführt wird.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** die zwangsumgewälzte Gasführung mittels rezirkulierender Gasentnahme aus dem Bereich der Abschreckkammer (8) durchgeführt wird.
16. Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens mit einem eine Heizkammer (2) mit einem Behandlungsraum (2.1) und einem baulich oder funktional zugeordneten, ein Katalysatorbett (3.1) aufweisenden Aufbereitungsraum (3) sowie eine Abschreckkammer (8) umfassenden Industrieofen (1), **gekennzeichnet durch**
 - a) einen eine Gasanalyse ausführenden und mit dem Aufbereitungsraum (3) korrespondierenden C-Potentialregler (5),
 - b) einen Umwälzer (4) für den Kreislauf eines rezirkulierenden Schutzgases mit geregelter Zuführung von Luft und Reaktionsgas und
 - c) ein gasdichtes Ventil (6.1) für eine Abbrandstelle (6) mit Druckregler (6.2) und der Funktion einer Zubegasung bei Druckabfall, wobei
 - d) besagte Bauteile a) bis c) in einen Regelkreis (R) funktionell integriert sind.
17. Einrichtung nach Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet, daß** bei einer Gasentnahme aus dem Bereich der Heizkammer (2) eine die Heizkammer (2) zur Abschreckkammer (8) gasdicht abschließende Innentür (7) angeordnet ist.
18. Einrichtung nach Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet, daß** bei einer Gasentnahme aus dem Bereich der Abschreckkammer (8) eine gasundicht schließende Innentür (7) zwischen Heizkammer (2) und Abschreckkammer (8) angeordnet ist und die Abschreckkammer (8) eine gasdicht abschließende Außentür (9) aufweist.

EP 2 135 961 A2

19. Einrichtung nach einem der Ansprüche 16 bis 18, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Behandlungsraum (2.1) erste Einspeisestellen (2.2) für die Einspeisung des Schutzgases und/oder die Einspeisung des Kohlenwasserstoffs aufweist.

5 20. Einrichtung nach einem der Ansprüche 16 bis 18, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Aufbereitungsraum (3) zweite Einspeisestellen (3.2) für die Einspeisung des Kohlenwasserstoffs aufweist.

10 21. Einrichtung nach einem der Ansprüche 16 bis 20, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Aufbereitungsraum (3) mit Katalysatorbett (3.1) von dem Behandlungsraum (2) lokal getrennt ist.

22. Einrichtung nach einem der Ansprüche 16 bis 21, **dadurch gekennzeichnet, daß** der C-Potentialregler 5 eine O₂-sonde 5.1, einen CO-Analysator 5.2 und einen Temperaturmesser 5.3 umfasst.

15

20

25

30

35

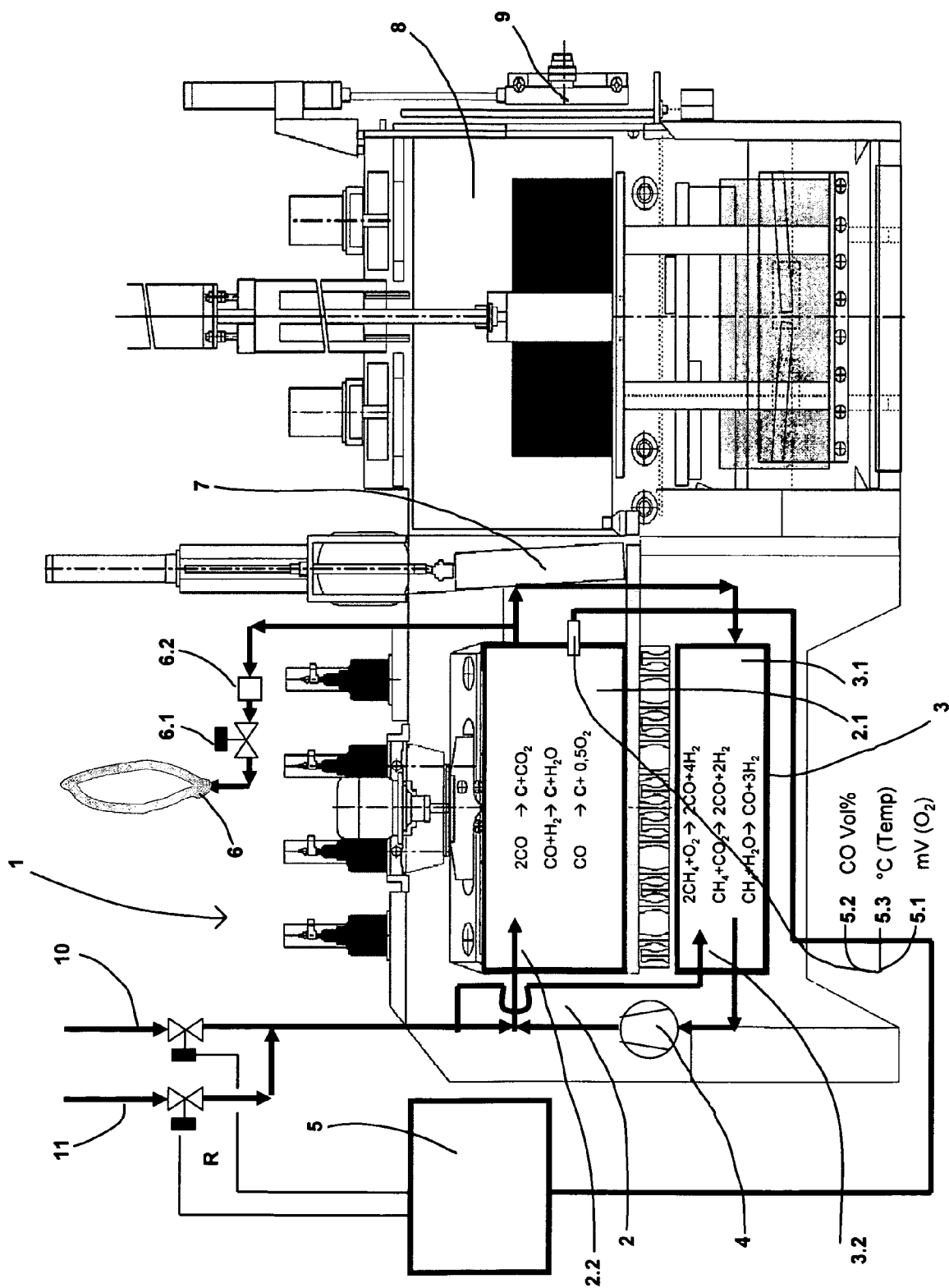
40

45

50

55

Fig. 1



IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 3632577 [0003]
- DE 3888814 [0003]
- DE 4005710 [0003]
- DE 4416469 [0003]
- DE 69133356 [0004]
- DE 69013997 [0005]
- DE 69401425 [0005]
- DE 29908528 [0005]
- GB 1069531 A [0006]
- US 3620518 A [0006]
- US 4294436 A [0006]
- US 5645808 A [0006]
- US 20060081567 A [0006]
- JP 62199761 B [0006]