

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 703 803**

51 Int. Cl.:

C21D 1/74 (2006.01)

C21D 1/76 (2006.01)

C22F 1/02 (2006.01)

C23C 8/20 (2006.01)

C01B 3/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.12.2012 PCT/FR2012/052927**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.07.2013 WO13102714**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.12.2012 E 12823246 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2018 EP 2800723**

54 Título: **Procedimiento de generación de una mezcla de gases que contiene monóxido de carbono e hidrógeno en proporciones sustancialmente iguales**

30 Prioridad:

06.01.2012 FR 1250164

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

12.03.2019

73 Titular/es:

**L'AIR LIQUIDE SOCIÉTÉ ANONYME POUR
L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDÉS
GEORGES CLAUDE (100.0%)
75 Quai d'Orsay
75007 Paris, FR**

72 Inventor/es:

DOMERGUE, DIDIER

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 703 803 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de generación de una mezcla de gases que contiene monóxido de carbono e hidrógeno en proporciones sustancialmente iguales

La presente invención se refiere al campo de los tratamientos térmicos de piezas metálicas.

- 5 Uno de los objetivos de la presente invención es proponer un nuevo procedimiento de provisión de una atmósfera de inyección en hornos destinados a tratamiento térmico o termoquímico de piezas metálicas.

10 La patente francesa FR 2450878 describe un procedimiento de producción de una atmósfera destinada al tratamiento térmico de piezas metálicas en un horno. El metanol se mezcla con nitrógeno y se descompone de manera térmica a una temperatura entre 700 °C y 1150 °C. Con esta descomposición se forma una mezcla de un mol de monóxido de carbono y dos moles de hidrógeno.

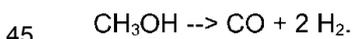
Las atmósferas previstas por la presente invención deben permitir, por una parte, evitar la descarburación y la oxidación de las piezas cuando se diluyen y, por otra parte, deben ser capaces de enriquecer las piezas en carbono (procedimientos de cementación y carbonitruración) cuando no son diluidas. Finalmente, dicha atmósfera debe poder producirse en condiciones económicas, seguras y ser fácil de manipular.

- 15 Las atmósferas de tratamiento térmico que responden a los criterios anteriores contienen generalmente como componentes mayoritarios nitrógeno, que posee una función neutra frente a los tratamientos previstos anteriormente, hidrógeno que protege contra la oxidación y monóxido de carbono que a la vez protege contra la oxidación y la descarburación y permite si es necesario realizar un enriquecimiento en carbono (cementación). Se encuentran igualmente en estas atmósferas componentes minoritarios tales como CO₂ y agua o incluso metano. La atmósfera
20 puede ser enriquecida igualmente en hidrocarburos (gas natural, propano ...) para influir en los equilibrios químicos.

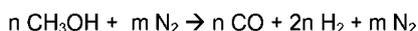
Entre los métodos tradicionalmente utilizados actualmente para producir dichas atmósferas se pueden citar los métodos citados a continuación, conocidos para el experto en la materia.

- 25 En primer lugar, estas atmósferas pueden ser producidas por lo que se denominan «generadores endotérmicos». Estos generadores producen la atmósfera a partir de una reacción entre el aire y un combustible (generalmente gas natural), produciéndose la reacción en un reactor catalítico calentado a una temperatura del orden de 1000 °C. Este tipo de atmósfera contiene típicamente como componentes mayoritarios 40 % de nitrógeno (N₂), 40 % de hidrógeno (H₂) y 20 % de monóxido de carbono (CO). Las atmósferas producidas por un generador endotérmico son conocidas y utilizadas desde hace muchos años, pero presentan el inconveniente de requerir que el usuario invierta en una máquina de producción especializada. Por otra parte, la utilización de un generador endotérmico se revela a menudo
30 poco flexible. La capacidad de producción en general se adapta difícilmente a la necesidad real y es necesario entonces producir continuamente un caudal mayor del caudal necesario. Por otra parte, los contenidos de diferentes constituyentes de la mezcla se fijan por la reacción produciéndose en el reactor catalítico: si sigue siendo posible disminuir los contenidos en H₂ y CO por dilución con nitrógeno (procedimiento denominado comúnmente «endodiluido», en cambio no es factible industrialmente aumentar los contenidos en CO e H₂ más allá de un 20 % y
35 40 %, respectivamente. En efecto, para aumentar los contenidos mayoritarios es necesario aumentar el contenido en oxígeno en perjuicio del nitrógeno, lo que plantea problemas de seguridad y de gestión de los materiales.

- Otro método de fabricación conocido se califica como «*in situ*» o “atmósfera de síntesis”, por el hecho de que la atmósfera se obtiene sin la intervención de un generador externo, pero procediendo a la inyección directa en el horno de una mezcla de diferentes constituyentes gaseosos necesarios, reaccionando estos constituyentes entre sí “*in situ*”
40 en una zona adaptada en temperatura del horno. Entre estas atmósferas se encuentran especialmente las mezclas nitrógeno/metanol. El metanol se inyecta muy a menudo con ayuda de una cánula insertada en el horno de tratamiento térmico por un tubo capilar con ayuda de un flujo anular de nitrógeno gaseoso que pulveriza el metanol en forma de finas gotitas para llevarlo al horno. Bajo el efecto de la temperatura del horno que puede elevarse típicamente a 900 °C, la molécula de metanol se descompone para formar CO e H₂, según la siguiente reacción:



La mezcla formada contiene, así, dos veces más hidrógeno que CO. Las atmósferas formadas a partir de nitrógeno y metanol permiten pues especialmente sintetizar una atmósfera idéntica a la producida por un generador endotérmico. Es igualmente posible, según la relación de nitrógeno y metanol, obtener una atmósfera más rica en H₂ y CO. Estas atmósferas van a permitir en particular realizar más rápidamente los tratamientos de cementación.



La tasa de CO varía entonces típicamente entre un 10 % y 27 % de la mezcla final.

Hay que señalar que con vistas a suprimir el aporte de nitrógeno, se ha propuesto descomponer gota a gota el metanol

puro o mezclado con otros líquidos orgánicos, la tasa de CO se eleva entonces a un 33 %, pero este método es poco mantenido por la industria ya que genera mucho hollín y es difícil de controlar desde el punto de vista del enriquecimiento en carbono.

- 5 Para los tratamientos de cementación o carbonitruración realizados en atmósfera gaseosa de tipo atmósfera de generador o atmósfera de síntesis, la rapidez del tratamiento se asocia a la velocidad de transferencia de carbono entre la atmósfera y la superficie de las piezas o el flujo de carbono ϕ_c , que puede expresarse de la manera siguiente:

$$\phi_c = \beta (PC - C_s)$$

donde

- 10 C_s representa el contenido de carbono de las piezas tratadas, PC representa el potencial de carbono de la atmósfera definido como el contenido de clinker de hierro expuesto a la atmósfera durante tiempo ilimitado, β es el coeficiente de transferencia de carbono que es proporcional al producto de los contenidos en CO e H₂.

El potencial de carbono puede calcularse según la relación siguiente bajo la hipótesis de una atmósfera en equilibrio:

$$PC = \frac{100 \cdot CO^2 / CO_2}{19,6 \cdot CO^2 / CO_2 + 1,07 \cdot \exp(4798.6/T)}$$

- 15 El potencial de carbono es pues característico del equilibrio que puede hacerse entre la pieza y la atmósfera y el coeficiente β caracteriza la velocidad a la que puede alcanzarse este equilibrio.

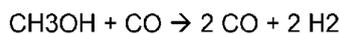
Buscando un aumento de productividad, se ve pues el interés que se tiene en aumentar los contenidos en CO y en H₂, para maximizar el flujo de carbono a través del potencial de carbono y del coeficiente de transferencia de carbono β .

- 20 Una atmósfera que contiene un 50 % de CO y 50 % de H₂ (por tanto una proporción 1) permitiría especialmente maximizar el coeficiente de transferencia de carbono β .

En efecto, si el nitrógeno se utiliza generalmente como gas de propulsión, es posible reemplazarlo por CO para obtener una mezcla final de CO e H₂ próxima a 50/50, siendo n y m iguales a 1.



Con n = m = 1

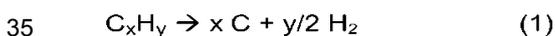


- 25 No obstante, el coste y la dificultad de emplear CO envasado en botella o en el ambiente, asociados a una toxicidad muy fuerte de esta molécula, hacen esta solución poco atractiva.

- 30 Se propone entonces en el contexto de la presente invención un nuevo procedimiento de provisión de una atmósfera de tratamiento térmico de piezas metálicas. Como se verá con más detalle en lo que sigue, este procedimiento puede resumirse así:

- se genera CO (típicamente con algunos bares de presión) en un generador a partir de una mezcla de hidrocarburo(s) y CO₂, pudiendo ser el hidrocarburo, por ejemplo, C₂H₂, C₂H₄, C₃H₆, etc., o un mezcla de tales gases.

El objetivo buscado aquí es que este hidrocarburo forme carbono, para que este carbono sea consumido por el CO₂ para formar CO según las reacciones:



y



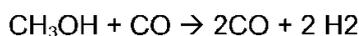
- 40 Como se sabe, la temperatura en el reactor se sitúa en el intervalo que varía entre 650 °C y 850 °C, basta una gran superficie de alúmina, siendo la reacción de combustión del hollín por el CO₂ fuertemente exotérmica (175 kJ/mol), no es necesaria la utilización de catalizador.

Obsérvese que la utilización de acetileno como hidrocarburo es interesante ya que la descomposición es exotérmica. El mantenimiento de la temperatura del reactor consumirá menos energía.

En el caso de la utilización de acetileno, los caudales necesarios para generar 1 N·m³/h de atmósfera son 0,117 N·m³/h de C₂H₂ y 0,234 N·m³/h de CO₂.

- 5 - se realiza entonces el acoplamiento de este CO así generado de manera exterior, con metanol, inyectando el conjunto de CO/CH₃OH en el horno de tratamiento térmico, por ejemplo, según las técnicas conocidas ya planteadas anteriormente, para realizar la reacción tradicional *in situ*.

10 La invención se refiere entonces a un procedimiento de generación de una atmósfera destinada al tratamiento térmico de piezas metálicas en un horno, según lo cual se procede a la introducción en al menos una fase del ciclo de tratamiento o al menos una zona del horno de tratamiento térmico, de una mezcla que comprende CO gaseoso y metanol en forma de finas gotitas o de vapor, de manera que se realice en el interior del horno la reacción entre CO y metanol para formar una mezcla de hidrógeno y CO según la reacción:



15 obteniéndose el CO aguas arriba de dicha introducción por reacción entre un hidrocarburo o una mezcla de hidrocarburos y CO₂ en un generador de CO.

La inyección de la mezcla CO/metanol se realiza preferiblemente en una fase del ciclo de tratamiento o una zona del horno de tratamiento térmico cuya temperatura es mayor que 720 °C, e incluso más preferiblemente se sitúa en el intervalo que varía entre 750 °C y 1120 °C.

20 Según uno de los modos ventajosos de la puesta en práctica de la invención, el gas CO procedente del generador de CO se enfría antes de su inyección en el horno, por intercambio térmico en un intercambiador de calor con el metanol antes de que alcance el horno, comprendiendo dicha introducción de fluidos la inyección de CO que se ha enfriado y la inyección de metanol que se ha calentado durante el intercambio térmico.

En efecto, a la salida del reactor un temple del gas permite fijar la composición.

25 Se pueden prever igualmente soluciones menos complejas de intercambio, tales como un enfriamiento clásico con agua.

Igualmente no se puede templar el gas a la salida del reactor e inyectarlo directamente en el horno a través de la cánula de inyección.

Según otro de los modos de puesta en práctica de la invención, la regulación del potencial de carbono en el horno se realiza teniendo en cuenta la relación de hidrocarburo y CO₂ inyectados en el generador de CO.

30 Así a título ilustrativo, si se tiene un generador por horno, el potencial de carbono del horno se ajustará ventajosamente por la relación CO₂/C_xH_y inyectada en el generador de CO: Si el potencial es demasiado elevado se disminuye el caudal de C_xH_y o se aumenta el caudal de CO₂, si es demasiado bajo se aumenta el caudal de hidrocarburo o se disminuye el caudal de CO₂. Este ajuste podría hacerse directamente en el horno, pero se requeriría la puesta en práctica más pesada de una gama de gases complementarios.

35 La invención se comprenderá mejor con la lectura de la figura 1 (única) adjunta, que ilustra una vista esquemática parcial de una instalación de elaboración de una atmósfera de tratamiento térmico conforme a un modo de puesta en práctica de la invención, se reconocen en esta figura los elementos siguientes:

40 - la referencia 1 indica el horno de tratamiento térmico que se debe alimentar con ayuda de la atmósfera requerida, la referencia 2 indica la cánula de inyección, del mismo tipo por ejemplo que la utilizada clásicamente en las generaciones *in situ* de nitrógeno/metanol;

- se alimenta un generador 3 de CO con ayuda de una fuente de CO₂ gaseoso cuyo caudal se regula mediante la parte 5 y una fuente de hidrocarburo gaseoso, por ejemplo, de acetileno, cuyo caudal se regula mediante la parte 6;

- se recupera pues a la salida del generador 3 de CO, cuya temperatura se sitúa típicamente en el intervalo [700 - 950] °C;

45 - antes de dirigir este CO hacia la cánula de inyección del horno, se realiza un intercambio térmico entre este CO «caliente» y el metanol, en el intercambiador 4, para volver a llevar la temperatura del CO típicamente al intervalo [100 - 250] °C, mientras que la temperatura del metanol se eleva en la misma operación hasta típicamente 200 °C

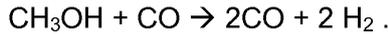
- y es pues este CO «templado» y este metanol «calentado» que se dirigen hacia la cánula de inyección 2.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de generación de una atmósfera destinada al tratamiento térmico de piezas metálicas en un horno (1), según el cual:

5 - se alimenta un generador (3) de CO con la ayuda de una fuente de CO₂ gaseoso y una fuente de hidrocarburo gaseoso o una mezcla de hidrocarburos gaseosos, para producir CO;

- se procede a la introducción, en al menos una fase del ciclo de tratamiento o al menos una zona del horno de tratamiento térmico, de una mezcla que comprende el CO gaseoso obtenido en dicho generador y metanol en forma de finas gotitas o de vapor, de manera que se forma en el interior del horno una mezcla de hidrógeno y CO según:



10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que dicha introducción se realiza en una fase del ciclo de tratamiento o una zona del horno de tratamiento térmico cuya temperatura es mayor que 720 °C e incluso más preferiblemente se sitúa en el intervalo que varía entre 750 °C y 1120 °C.

15 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el gas CO procedente del generador de CO se enfría antes de su inyección en el horno, por intercambio térmico en un intercambiador de calor (4) con el metanol antes de que alcance el horno, comprendiendo dicha introducción de fluidos la inyección del CO que ha sido enfriado y la inyección del metanol que ha sido calentado durante el intercambio térmico.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se regula el potencial de carbono en el horno teniendo en cuenta la relación de hidrocarburo y CO₂ en la mezcla inyectada en el generador de CO.

20

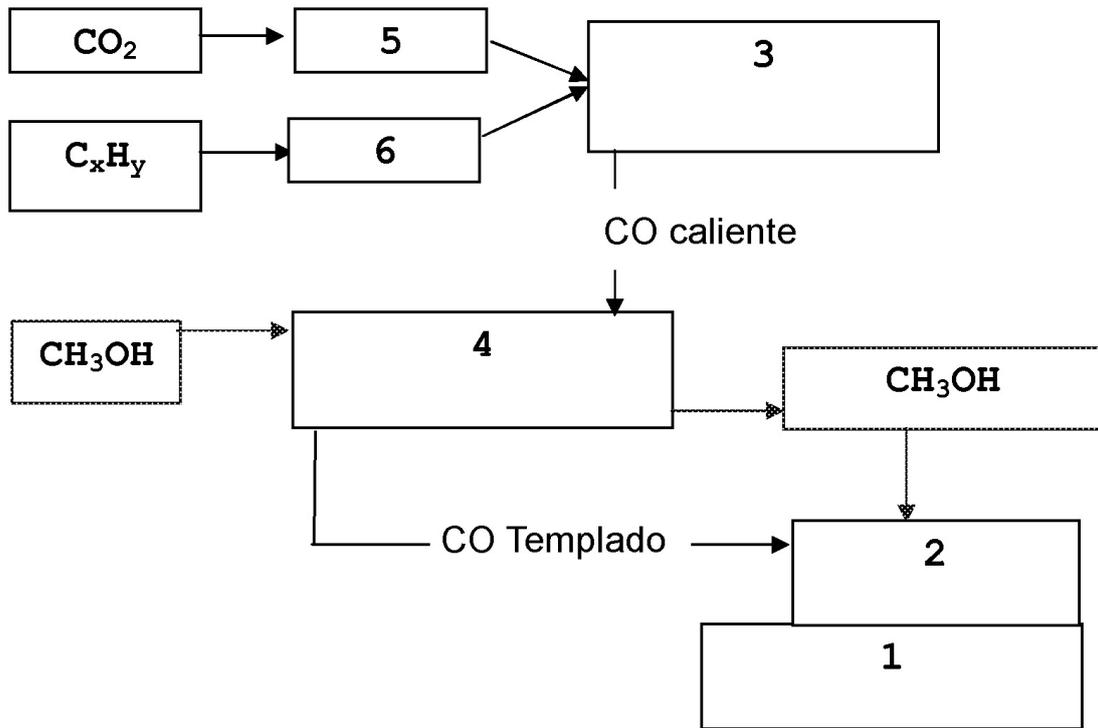


Figura 1 (única)