



(19) INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
PORTUGAL

(11) *Número de Publicação:* PT 92407 B

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6)

C01B021/04 A

C23C008/22 B

B01D053/04 B

C21D001/76 B

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) *Data de depósito:* 1989.11.24

(30) *Prioridade:* 1988.11.24 FR 88 15324

(43) *Data de publicação do pedido:*
1990.05.31

(45) *Data e BPI da concessão:*
04/95 1995.04.04

(73) *Titular(es):*

L'AIR LIQUIDE, SA.-ET./EXP.PROC.(GEORGES
CLAUDE)

75, QUAI D'ORSAY 75007 PARIS FR

(72) *Inventor(es):*

ERIC DUCHATEAU FR
PHILIPPE QUEILLE FR

(74) *Mandatário(s):*

JOÃO DE ARANTES E OLIVEIRA
RUA DO PATROCÍNIO 94 1350 LISBOA PT

(54) *Epígrafe:* PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA ATMOSFERA DE TRATAMENTO TÉRMICO DE METAIS FORMADA ESSENCIALMENTE POR AZOTO

(57) *Resumo:*

[Fig.]

Descrição referente à patente de invenção de L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCESSES GEORGES CLAUDE, francesa, industrial e comercial, com sede em 75, Quai d'Orsay, 75321 Paris Cedex 07, França, (inventores: Eric Duchateau e Philippe Queille, residentes na França), para "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA ATMOSFERA DE TRATAMENTO TÉRMICO DE METAIS FORMADA ESSENCIALMENTE POR AZOTO".

DESCRIÇÃO

A presente invenção refere-se a um processo para a preparação de uma atmosfera de tratamento térmico de metais formada pela entrada de uma corrente gasosa de azoto com eventualmente um ou mais dos seguintes constituintes: hidrogénio, metanol, hidrocarboneto.

A composição de tais atmosferas de tratamento térmico deve ser substancialmente isenta de oxigénio e não admite normalmente a presença de vapor de água senão em teores relativamente pequenos, aliás definidos de acordo com a aplicação.

É a razão pela qual, na grande maioria de aplicações deste tipo, se parte de azoto muito puro pro



duzido por destilação criogénica do ar, cujo conteúdo residual em oxigénio não ultrapasse 10 v.p.m (10 volumes por milhão). Este azoto chamado criogénico apresenta várias vezes um custo elevado de produção, e assim está-se interessado noutras fontes industriais, nomeadamente a separação do ar por adsorção ou permeação selectivas. Mas, nestes casos, para obter custos de produção de azoto que sejam atraentes em relação ao azoto criogénico, é-se levado a privilegiar o rendimento em detrimento da pureza, de modo que o azoto competitivo em adsorção ou permeação contem usualmente um conteúdo residual de 0,5% a 3% de oxigénio em volume.

Esta impureza relativa torna contudo muito difícil a utilização deste tipo de azoto para produzir uma atmosfera de tratamento térmico compatível com bons resultados. Na prática, propôs-se o azoto de acordo com o processo de adsorção selectiva unicamente para a produção da atmosfera a partir de uma mistura de azoto e de metanol, tal como está descrito no artigo "Heat treating Processes with Nitrogen and Methanol based atmospheres" - M. KOSTELITZ and - "J. Heat treating". Volume 2 Number 1-35, e nas patentes francesas Nº. 79 - 05599, 82.09328, 85.12380 e 85.12379 em nome da requerente.

Apesar deste tipo de atmosfera preparada a partir de azoto relativamente impuro e de metanol ser destinado habitualmente ao aquecimento antes da têmpera, é carbo-azotação e á cementação de aço, só é de facto na cementação que a utilização de azoto da tecnica de adsorção ou de permeação recebeu uma utilização industrial e isto devido ao facto da temperatura elevada que ela exige ser da ordem dos 900° C, temperatura que favorece a reacção do oxigénio residual veículado pelo azoto com as espécies químicas de tipo hidrocarboneto adicionadas à atmosfera de base.

Por outro lado, existem sistemas de preparação de azoto de elevada pureza diferentes dos da via criogénica. Estes sistemas relativamente complexos têm por ponto de partida um gerador de azoto impuro do tipo referido ao qual está ligado um conjunto conhecido por DEOXO, que permite atingir uma pureza similar à do azoto criogénico, quer dizer um teor residual em oxigénio inferior a 10 v.p.m.. Um tal processo

está descrito no pedido de patente europeia EP-A-0.075.663.

Estes sistemas não estão divulgados já que este azoto de alta pureza conduz a um custo de produção similar ao do azoto criogénico, enquanto as instalações de produção por adsorção ou permeação não apresentam as vantagens de flexibilidade e de simplicidade das instalações de produção de azoto criogénico.

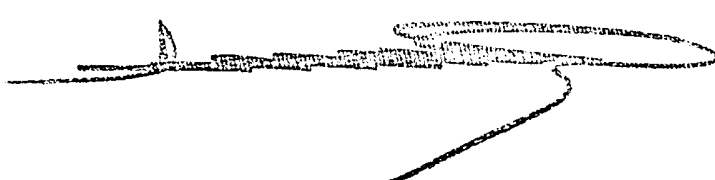
Propõe-se no documento DE-A-2.844.167 um tratamento termico de metais numa atmosfera de protecção num forno susceptível de ser colocado no vácuo, partindo de uma mistura gasosa contendo azoto que se faz passar num adsorvente que capta os constituintes diferentes do azoto, alimentando, este forno previamente colocado no vácuo, com este azoto. A experiência mostrou contudo que se parte de uma mistura N_2/O_2 , o teor residual em oxigénio após a adsorção é proibitiva para um grande número de aplicações onde o efeito de protecção anti-oxidação.

Tendo verificado esta situação, a requerente chegou contudo à conclusão que se podia, por uma série de optimizações de produção adaptar o azoto industrial de adsorção a um número de aplicações de tratamento termico seleccionadas de maneira estrita e limitativa partindo do processo de preparação segundo o qual se forma primeiro por separação de ar por adsorção selectiva uma corrente gasosa bruta de azoto com teor residual em oxigénio, ao qual se adiciona um débito de hidrogénio pelo menos suficiente para eliminar por reacção catalítica de formação de vapor de água o essencial do oxigénio residual e a invenção caracteriza-se pelas condições de reacção seguintes:

a) A separação do ar por adsorção selectiva é conduzida de forma a que a corrente gasosa de azoto tenha um teor residual em oxigénio compreendido entre 0,1% e 3%.

b) A reacção catalítica de formação de vapor de água é assegurada exclusivamente com catalisadores cuja acção está isenta de um fornecimento termico exterior;

c) A reacção catalítica de formação de vapor de água é conduzida de forma a que o teor residual em oxigénio seja inferior a 30 v.p.m., e o teor em vapor de água entre 0,2% e 6%



relativamente ao débito de azoto;

O conjunto adaptado a uma ou a outra das aplicações seguintes:

d1) A adição do hidrogénio efectua-se com um débito excedentário tal que a corrente compósita após reacção catalítica tenha um teor em hidrogénio de 2% a 5% relativamente ao débito total e utiliza-se a referida corrente gasosa exclusivamente para formar uma atmosfera de recozimento de cobre ou de braçagem de cobre;

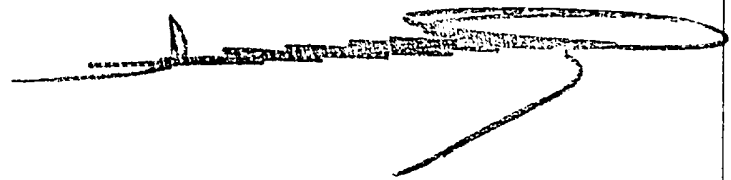
d2) A adição do hidrogénio efectua-se com um débito excedentário tal que a corrente compósita após reacção catalítica tenha um teor em hidrogénio de 2% a 75% relativamente ao débito total e utiliza-se a referida corrente gasosa exclusivamente para formar uma atmosfera de recozimento descarbonante de aço;

d3) A adição de hidrogénio efectua-se a um valor mínimo apenas suficiente para assegurar a transformação em vapor de água e elabora-se a referida atmosfera por introdução da referida corrente gasosa e de uma corrente de amoníaco de 15% a 50% relativamente ao débito total e de protoxido de azoto de 2% a 5% relativamente ao total, para a azotação de aço.

d4) A adição do hidrogénio efectua-se com um débito excedentário tal que a corrente assim formada tenha um teor em hidrogénio de 2% a 15% e utiliza-se a referida corrente gasosa exclusivamente para formar uma atmosfera de frita de cobre, de níquel, das suas ligas eventualmente com chumbo.

d5) A adição do hidrogénio efectua-se com um débito excedentário tal que a corrente assim formada tenha um teor em hidrogénio de 2% a 15% enquanto a relação hidrogénio/vapor de água se mantem superior a quatro e se utiliza a referida corrente gasosa para formar uma atmosfera de frita de uma liga cobre-estanho.

O compromisso complexo que é referido anteriormente resulta da tomada em consideração de vários factores. Assim, se o teor em oxigénio do adsorção gerador de azoto bruto se limita a 3%, isso permite cobrir um certo número de aplicações de tratamento termico que admitem teores em vapor de água podendo ir até 6%, como é o caso do recozimento ou braça-



gem de cobre, do recozimento descarbonante, da azotação de aço, ou da frita de alguns metais não fenosos. Se se propõe fazer funcionar o adsorção com um teor residual em oxigénio pelo menos igual a 0,1%, não é sómente porque querer aumentar a qualidade de separação do adsorção conduziria a um preço do custo do azoto incompatível com as aplicações desejadas, mas igualmente porque essas aplicações exigem, ou pelo menos suportam sem risco teores em vapor de água pelo menos iguais a 0,2%.

É preciso notar também que, nas aplicações propostas pela invenção, não se pode aproveitar a presença de hidrogénio na atmosfera de tratamento para esperar seguramente ver o teor em oxigénio reduzido nesse sítio para um valor muito baixo compatível com a aplicação, porque quando durante o tratamento, a temperatura se torna inferior a 400-500°C, a cinética da formação de vapor de água a partir de hidrogénio e de oxigénio não é suficientemente rápida e o teor em oxigénio residual é então suficiente para oxidar o metal nomeadamente nas zonas de arrefecimento dos fornos contínuos. É imperativo portanto que a eliminação do oxigénio seja feita antes que o gás de tratamento seja introduzido no forno.

Mas não sómente o teor em oxigénio do azoto bruto não deve ultrapassar o teor de 3% sobre pena de ter de se adicionar hidrogénio em quantidades economicamente inadmissíveis, mas também a reacção catalítica de formação de vapor de água deve ser conduzida com uma eficácia relativamente boa, de maneira que o teor residual em oxigénio não ultrapasse 30 upm. É, contudo, inútil e sómente muito caro pôr em funcionamento os reactores do tipo "DEOXO" com eficiência muito elevada que eliminem quase todo o oxigénio e água e em todo o caso libertem um gás tratado muito puro. Tais reactores do tipo DEOXO são de exploração dispendiosa, já que necessitam de um fornecimento térmico exterior não desprezável. É por isso que a presente invenção propõe utilizar os reactores catalíticos com autonomia energética, como alguns já conhecidos e utilizados noutras aplicações, como aquelas que utilizam como catalisador, paládio sobre suporte de alumina. Tais catalisadores funcionam sem fornecimento térmico exterior e permitem eficiências correctas graças às quais se pode, seguramente, evitar teores residuais em

oxigénio superiores a 30 upm.

Vai-se descrever agora mais em detalhe a invenção examinando primeiro o gérador de azoto.

Este gérador de azoto é do tipo clássico de dois adsorsores, que incorpora adsorventes, do tipo crios moléculares geralmente carbonados e que envolve ciclos de cinética de adsorção, estando um dos adsorsores colocado sobre pressão e o outro em des-compressão cuja parte inicial corresponde à produção de azoto. O ar é comprimido e introduzido num adsorisor a uma pressão da ordem de 7×10^5 a 9×10^5 Pa e o azoto transfegado por descompressão rápida está então disponível sobre pressão. Segundo o grau de transfega, o teor em oxigénio é mais ou menos forte. Com uma transfega de produção de 30%, enquanto 70% é posto ao ar, obtem-se azoto bruto que apresenta um teor em oxigénio de 3%. Com uma transfega correspondente ao limite de 15% do ar que entra enquanto 85% é rejeitado para o ar obtem-se azoto bruto que apresenta um teor em oxigénio de 0,5%. Determina-se então o teor residual em oxigénio para um grupo de adsorsores essencialmente pelo grau de produção da transfega, que caracteriza o rendimento do sistema.

Vantajosamente, dispõe-se à saída do gerador de adsorsores dum reservatório-tampão tanto para ter em conta as fases não produtoras como para igualar as ligeiras flutuações do teor residual em oxigénio.

Dispõe-se igualmente de um analisador do teor em oxigénio do azoto bruto que funciona continuamente e de um recipiente de azoto liquido puro permitindo garantir a segurança do fornecimento e para, se necessário, melhorar a qualidade do azoto de adsorção.

A reacção catalítica necessita da intervenção prévia de um misturador de azoto bruto e de hidrogénio, associado vantajosamente a uma capacidade-tampão. O catalisador é escolhido de maneira a permitir uma reacção imediata e completa do oxigénio e isso à temperatura ambiente, com um teor residual em oxigénio inferior a 30 vpm. O catalisador que pode ser utilizado é do tipo alumina com 0,5% de paládio que pode tratar um débito horário de aproximadamente 5000 a 10.000 vezes o volume do reactor. Este tipo de catalisador não neces-

sita de nenhum aquecimento prévio do gás e por outro lado não implica uma sequência de arranque do reactor com remoção de gás utilizando ar livre.

Este reactor catalítico pode ser inserido numa instalação de diferentes maneiras, por exemplo:

- Cada forno de tratamento termico contém um recipiente catalítico cujo volume está adaptado ao débito do forno. Esta montagem permite fornecer ao forno azoto hidrogenado com um teor em vapor de água função do teor inicial em oxigénio do gerador de azoto. Os reactores podem ser alimentados a baixa pressão (inferior a 10^5 Pa relativo), o que traz simplificações de execução.

- Ou então um mesmo reactor catalítico alimenta diversos fornos e assim este reactor é alimentado com gás pressurizado, geralmente de 5×10^5 a 7×10^5 Pa e o gás que sai do reactor desoxigenado contém uma quantidade de vapor de água função da regulação do gerador.

A adição do hidrogénio em excesso em relação à estequiometria é então função dos tratamentos a realizar.

Examina-se agora as aplicações relativas à invenção.

Recozimento e braçagem do cobre

O tratamento é habitualmente realizado com azoto criogénico e hidrogénio (2 a 5%). Com o cobre é imperativo ter um teor em oxigénio residual muito baixo no gás de tratamento para evitar problemas de oxidação. Pelo contrário o control do vapor de água não é importante. Substitui-se portanto vantajosamente o azoto criogénico por um gás de tratamento a partir de um gerador a adsorção que fornece azoto bruto ao qual se adiciona hidrogénio de maneira a que se tenha 2 a 5% de hidrogénio depois da reacção catalítica, esta mistura gasosa contendo vapor de água cuja quantidade é função do teor inicial em oxigénio no azoto produzido pelo gerador.

Recozimentos descarbonantes de aço

Estes recozimentos são habitualmente realizados com azoto criogénico e hidrogénio. Uma injeção de



vapor de água a alta temperatura permite aumentar o ponto de orvalho e favorece a descarbonação. Os teores em hidrogénio e vapor de água ajustam-se de maneira a descarbonar as peças sem as oxidar. O azoto criogénico é vantajosamente substituído por um gás de tratamento gerado a partir de um gerador de azoto por permeação ao qual se adiciona hidrogénio de maneira a que se tenha entre 2 e 75% de hidrogénio depois de reacção catalítica, a mistura gasosa contendo vapor de água cujo teor é função do teor inicial em oxigénio no azoto.

Azotação de aço

Os tratamentos de azotação dos aços podem ser realizados com azoto, com amoníaco (15 a 50%) e com protóxido de azoto 2 a 5%. Estes tratamentos são sobretudo efectuados em fornos descontínuos. A injeção dum azoto produzido por um gerador a adsorção arriscaria provocar uma oxidação das peças no arrefecimento, isto pode ser evitado adicionando hidrogénio em quantidade apenas suficiente para assegurar a transformação catalítica do oxigénio em vapor de água.

Frita de cobre, de níquel e suas ligas eventualmente com chumbo

Utiliza-se habitualmente azoto criogénico com hidrogénio para a frita destes metais. Pode-se substituir vantajosamente essa mistura por uma mistura de azoto de permeação e de hidrogénio de maneira a que se tenha 2 a 15% de hidrogénio depois de reacção catalítica.

Frita de ligas de cobre-estanho

No caso das ligas Cu-Sn, sendo o estanho um elemento bastante oxidável, é necessário além disso limitar o teor em vapor de água tal que a relação $\frac{H_2 \text{ (vpm)}}{H_2O \text{ (vpm)}}$ seja superior a quatro.



REIVINDICAÇÕES

- 1ª -

Processo para a preparação de uma atmosfera de tratamento térmico de metais, formada por uma corrente gasosa de azoto, eventualmente com um ou vários constituintes seleccionados entre hidrogénio, metano, hidrocarbonetos, formando-se primeiro uma corrente gasosa bruta de azoto com um teor residual de oxigénio, por separação de ar por adsorção selectiva por um procedimento conhecido, ao qual se adiciona um débito de hidrogénio pelo menos suficiente para eliminar, por reacção catalítica de formação de vapor de água, a maior parte do oxigénio residual, caracterizado por se efectuarem combinadamente as operações seguintes:

- a) conduzir-se a separação do ar por adsorção selectiva de forma a que a corrente gasosa de azoto tenha um teor residual de oxigénio compreendido entre 0,1 e 3%;
- b) efectuar-se a reacção catalítica de formação de vapor de água exclusivamente com catalizadores cuja acção está isenta de fornecimento térmico exterior;
- c) conduzir-se a reacção catalítica de formação de vapor de água de forma a que o teor residual de oxigénio seja inferior a 30 vpm, com um teor de vapor de água compreendido entre 0,2 e 6% relativamente no débito de azoto;
- d) utilizar-se esta corrente gasosa de azoto assim purificada como base da preparação de uma atmosfera para o recozimento do cobre, a soldadura do cobre, o recozimento descarbonizante do aço, a frita de cobre, do níquel ou das suas ligas eventualmente com chumbo, a frita da liga cobre-estanho.

- 2ª -

Processo de acordo com a reivindica-



ção 1, caracterizado por a adição do hidrogénio se efectuar com um débito excedentário de modo a que a corrente compósito após a reacção catalítica tenha um teor em hidrogénio entre 2 e 5% relativamente ao débito total e por se utilizar a referida corrente gasosa exclusivamente para formar uma atmosfera de recozimento do cobre ou da soldadura do cobre.

- 3ª -

Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a adição do hidrogénio se efectuar com um débito excedentário de modo a que a corrente compósita após reacção catalítica tenha um teor de hidrogénio entre 2 e 75% relativamente ao débito total e por se utilizar a referida corrente gasosa exclusivamente para formar uma atmosfera de recozimento descarbonizante do aço.

- 4ª -

Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a adição do hidrogénio se efectuar com um valor mínimo apenas suficiente para assegurar a transformação em vapor de água e por se preparar a referida atmosfera por introdução de corrente gasosa e de uma corrente de amoníaco entre 15 e 50% relativamente ao débito total e de protóxido de azoto entre 2 e 5% relativamente ao débito total, para a azotação do aço.

- 5ª -

Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a adição de hidrogénio se efectuar com um débito excedentário de modo que a corrente assim formada tenha um teor em hidrogénio entre 2 e 15% e por se utilizar a re-

ferida corrente gasosa exclusivamente para formar uma atmosfera de frita de cobre, de níquel, das suas ligas, eventualmente com chumbo.

- 6ª -

Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a adição de hidrogénio se efectuar com um débito excedentário de modo que a corrente assim formada tenha um teor de hidrogénio entre 2 e 15% quando a relação hidrogénio/vapor de água é superior a quatro e se utiliza a corrente gasosa exclusivamente para formar uma atmosfera de frita de uma liga cobre-estanho.

A requerente reivindica a prioridade do pedido francês apresentado em 24 de Novembro de 1988, sob o número 88 15.324.

Lisboa, 24 de Novembro de 1989
O AGENTE OFICIAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL



R E S U M O

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA ATMOSFERA DE TRATAMENTO TÉRMICO DE METAIS FORMADA ESSENCIALMENTE POR AZOTO"

A invenção refere-se ao processo de preparação de uma atmosfera de tratamento térmico de metais formada por uma corrente gasosa de azoto, eventualmente com um ou vários constituintes seleccionados entre hidrogénio, metano, hidrocarbonetos, formando-se primeiro uma corrente gasosa bruta de azoto com um teor residual de oxigénio, por separação de ar por adsorção selectiva por um procedimento conhecido, ao qual se adiciona um débito de hidrogénio pelo menos suficiente para eliminar, por reacção catalítica de formação de vapor de água, a maior parte do oxigénio residual, que compreende efectuarem-se combinadamente as operações seguintes:

- a) conduzir-se a separação do ar por adsorção selectiva de forma a que a corrente gasosa de azoto tenha um teor residual de oxigénio compreendido entre 0,1 e 3%;
- b) efectuar-se a reacção catalítica de formação de vapor de água exclusivamente com catalisadores cuja acção está isenta de fornecimento térmico exterior;
- c) conduzir-se a reacção catalítica de formação de vapor de água de forma a que o teor residual de oxigénio seja inferior a 30 vpm, com um teor de vapor de água compreendido entre 0,2 e 6% relativamente ao débito de azoto;

Aplica-se exclusivamente no recozimento ou soldadura de cobre, recozimento descarbonizante de aços, azotação de aços, frita de cobre, níquel, ligas de cobre-níquel e eventualmente com chumbo, liga de cobre-zinco.