



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0913861-7 B1



(22) Data do Depósito: 02/07/2009

(45) Data de Concessão: 14/04/2020

(54) Título: MATERIAL SINTERIZADO, REATOR, E, MÉTODO PARA FABRICAR UM MATERIAL SINTERIZADO

(51) Int.Cl.: C04B 35/12; C04B 35/42; F27D 1/00; B01J 19/02.

(30) Prioridade Unionista: 02/07/2008 US 12/167074.

(73) Titular(es): SAINT-GOBAIN CENTRE DE RECHERCHE ET D'ETUDES EUROPEEN.

(72) Inventor(es): THIBAULT CHAMPION; CHRISTIAN HIS; FRANCELLE VILLERMAUX.

(86) Pedido PCT: PCT IB2009052884 de 02/07/2009

(87) Publicação PCT: WO 2010/001355 de 07/01/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 30/12/2010

(57) Resumo: GASEIFICADOR, MATERIAL SINTERIZADO, REATOR, E, MÉTODO PARA FABRICAR UM MATERIAL SINTERIZADO" Um gaseificador compreendendo uma parede interna sobre a qual uma camada é aplicada ou uma parede interna protegida por uma unidade de blocos, dita camada ou ditos blocos tendo pelo menos uma região de um material sinterizado contendo: i) pelo menos 25% em peso de óxido de cromo Cr₂O₃; e ii) pelo menos 1 % em peso de óxido de zircônio, em que pelo menos 20 % em peso de dito óxido de zircônio ZrO₂ são estabilizados na 1 O forma cúbica e/ou quadrática.

“MATERIAL SINTERIZADO, REATOR, E, MÉTODO PARA FABRICAR UM MATERIAL SINTERIZADO”

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

Campo da Invenção

[0001] A invenção diz respeito a um revestimento interno de reator gaseificador.

Descrição da técnica anterior

[0002] Há conhecimento na técnica, em particular, de um gaseificador utilizado para gaseificar carvão. O processo de gaseificação de carvão, que é conhecido na técnica há cerca de cinquenta anos, está atualmente experimentando forte crescimento, porque ele pode ser usado partindo-se de materiais de hidrocarboneto altamente variados, por exemplo, carvão, coque de petróleo e mesmo óleos pesados sendo reciclados, para produzir gases de síntese servindo como uma fonte de energia e como compostos básicos para a indústria química. Este processo também elimina componentes indesejáveis, por exemplo, NOx, enxofre ou mercúrio, antes da descarga na atmosfera.

[0003] O princípio de gaseificação consiste na combustão parcial controlada, sob pressão e em uma corrente ou atmosfera de oxigênio, em uma temperatura de aproximadamente 1000 °C a aproximadamente 1600 °C.

[0004] Há diferentes tipos de reatores, conhecidos como “gaseificadores”, com leitos fluidizados ou acionados. Estes reatores diferem no modo de introdução dos reagentes, na maneira em que o combustível e o oxidante são misturados, nas condições de temperatura e pressão e no método de evacuação de escória ou cinza residual líquida resultante da reação.

[0005] O artigo “Refractories for Gasification” publicado no jornal “Refractories Applications and News”, Volume 8, Número 4, Julho-Agosto de 2003, escrito por Wade Taber do Departamento de Sistemas de Energia da Saint-Gobain Industrial Ceramics Division, descreve a estrutura de um revestimento interno de gaseificador. O gaseificador é revestido com várias camadas de produtos refratários capazes de suportar as condições de temperatura, pressão e ambiente químico as quais eles são submetidos durante a gaseificação. As camadas de produtos refratários, desse modo,

protegem a parede interna de metal do gaseificador do calor e da corrosão por gases e escória.

[0006] O produto refratário na face quente é, mais particularmente, submetido a erosão e ataque químico por cinzas ou escória. O que resulta em infiltração de compostos a partir de cinzas ou escórias liquefeitas dentro dos poros do produto refratário. Como resultado da erosão e ciclagem térmica, esta infiltração pode causar lascamento do revestimento e, finalmente, paralisação do reator.

[0007] Para aumentar a vida em serviço dos revestimentos refratários, pesquisadores têm experimentado aumentar sua espessura. Entretanto, esta solução tem a desvantagem de reduzir o volume utilizável do gaseificador e, portanto, seu rendimento.

[0008] James P. Bennett, no artigo "Refractory liner used in slagging gasifiers", publicado no jornal "Refractories Applications and News", Vol 9, Número 5, Setembro/Outubro de 2004, págs. 20-25, explica que a vida em serviço dos revestimentos refratários de gaseificador, em particular, em sistemas esfriados por ar, é muito limitada a despeito de seu elevado teor de óxido de cromo. Ele menciona, em particular, o relatório de SJ. Clayton, GJ. Stiegel e J. G. Wimer "Gasification Technologies, Gasification Markets and Technologies - Present and future, an Industry Perspective", US DOE relatório DOE/FE 0447, Julho de 2002.

[0009] Há, portanto, há necessidade de um revestimento refratário adaptado para resistir à corrosão encontrada em gaseificadores, mais eficazmente e mais duravelmente do que os produtos da técnica anterior.

[0010] O objetivo da invenção é satisfazer esta necessidade.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[0011] De acordo com a invenção, o objetivo acima é obtido por meio de um revestimento refratário interno de gaseificador, tendo pelo menos uma região de um material sinterizado contendo pelo menos 45 % em peso de óxido de cromo (Cr_2O_3) e pelo menos 1 %, preferivelmente, pelo menos 2 % e, mais preferivelmente, pelo menos 3 % em peso de óxido de zircônio (ZrO_2), pelo menos 20 %, preferivelmente, pelo menos 30 % em peso de dito óxido de zircônio (ZrO_2) sendo estabilizado na forma

cúbica e/ou quadrática.

[0012] Como aparecerá em mais detalhes no resto da descrição, surpreendentemente, a presença de pelo menos 1 % de óxido de zircônio, do qual pelo menos 20 % em peso é estabilizado na forma cúbica e/ou quadrática, reduz a infiltração e o ataque por escória sem degradar as outras propriedades funcionais do revestimento.

[0013] Dito material de revestimento da invenção, preferivelmente, tem um ou mais dos seguintes aspectos opcionais:

- Pelo menos 60 % do óxido de zircônio é estabilizado na forma cúbica e/ou quadrática.
- Dito material contém pelo menos um dopante, estabilizando ou não estabilizando o óxido de zircônio, selecionado de CaO, MgO, Y₂O₃ e TiO₂, o dopante preferido sendo o CaO. O teor de óxido de cálcio (CaO) de dito material é, preferivelmente, menor do que 1,0 % em peso. O dopante, preferivelmente, estabiliza o óxido de zircônio, pelo menos em parte.
- O teor de óxido de zircônio (ZrO₂) é maior do que 4,5 %, preferivelmente, maior do que 6 % em peso, e/ou menor do que 7 % em peso.
- O teor de óxido de cromo (Cr₂O₃) é maior do que 60 % em peso e, preferivelmente, maior do que 80 % em peso.
- Dito material tem um teor de óxido de alumínio (Al₂O₃) maior do que 1 % em peso, preferivelmente, maior do que 2 % em peso, e/ou menor do que 10 % em peso, preferivelmente, menor do que 5 % em peso, preferivelmente, menor do que 3,5 % em peso.
- Dito material tem um teor de sílica maior do que 0,5 % em peso, preferivelmente, maior do que 1 % em peso, e/ou menor do que 3 % em peso, preferivelmente, menor do que 1,5 % em peso.
- A soma dos teores dos óxidos de cromo (Cr₂O₃), zircônio (ZrO₂), alumínio (Al₂O₃), silício (SiO₂) e cálcio (CaO) é maior do que 95 %,

preferivelmente, maior do que 98 % em peso, os outros constituintes do produto sendo impurezas. As impurezas convencionalmente compreendem ferro, essencialmente na forma de Fe_2O_3 e óxidos de metais alcalinos, tais como Na_2O e K_2O . Tais teores de impurezas não são considerados para por em dúvida as vantagens obtidas pela utilização do material.

- A estrutura do material caracteriza um granulado de óxido de cromo ligado por uma matriz compreendendo grãos, incluindo óxido de zircônio e um dopante selecionado de CaO , MgO , Y_2O_3 e TiO_2 . O dopante, estabilizando ou não estabilizando o óxido de zircônio, a porcentagem de óxido de zircônio contida em ditos grãos sendo maior do que 1 %, preferivelmente, maior do que 2,5 % em peso em relação ao peso do material. O teor de dopante nos grãos contendo óxido de zircônio e um dopante é, preferivelmente, de 1 % a 8 % em peso em relação ao peso de ditos grãos.
- O material toma a forma de uma camada aplicada à parede interna de um reator gaseificador ou de um conjunto de blocos dispostos para proteger dita parede. A totalidade da camada ou todos os blocos do conjunto, preferivelmente, consiste(m) de um material, tal como aquele definido aqui acima.

[0014] Na presente descrição, todas as porcentagens são porcentagens em peso, a menos que de outro modo indicadas.

[0015] A composição das escórias nos gaseificadores, tipicamente, consiste de SiO_2 , FeO ou Fe_2O_3 , CaO e Al_2O_3 . Pode-se também incluir outros óxidos derivados de produtos alimentando o reator. O índice de base $B = (CaO + MgO + Fe_2O_3)/(Al_2O_3 + SiO_2)$ é, tipicamente, de cerca de 0,6 e a relação $C/S = CaO/SiO_2$ é, tipicamente, de 0,4, os teores sendo expressos como porcentagens em peso.

[0016] Wang Zheo, como relatou no jornal “Application of ZrO_2 in high Cr_2O_3 low cement castable refractories for Refuse Melter”, publicado nos procedimentos do 8º Congresso UNITEC da Bienal “Worldwide Conference Refractories ECO Refractory

For The Earth", apresentado em 19-22 de Outubro de 2003 em Osaka (Japan), estudou o comportamento de produtos com altos teores de óxido de cromo e óxido de alumínio, não contendo óxido de silício, em relação às escórias corrosivas encontradas nos fornos para incineração de refugo doméstico ou industrial. A adição de uma zircônia altamente estabilizada, em forma cúbica representando de 3,2 a 6,4 % da composição total, é descrita como desfavorável à resistência à dissolução pelas escórias citadas na publicação acima. Entretanto, escórias do forno de incineração são muito diferentes daquelas dos gaseificadores, visto que elas têm as seguintes características: índice B de aproximadamente 1,2; relação C/S de aproximadamente 1,5.

[0017] Um revestimento deve ser adaptado às condições corrosivas que ele encontra. Assim, não se pode esperar que um revestimento conhecido sendo resistente a certas condições corrosivas seja igualmente resistente quando submetido a outras condições corrosivas. Assim, constata-se que materiais conformando-se à invenção incluem os materiais descritos por Wang Zhe como ineficazes para fornos de incineração de refugo. Surpreendentemente, os inventores descobriram que estes materiais são eficazes em uma aplicação para um revestimento de gaseificador.

[0018] Em aplicações, tais como fornos produtores de vidro ou fornos de ferro e aço, como descrito na patente EP 0 404 610, por exemplo, há produtos conhecidos na técnica consistindo de óxido de zircônio e óxido de cromo. Estes produtos contêm óxido de zircônio em uma proporção de 1 % a 9 % em peso em relação à composição total. De acordo com a patente acima, é essencial que pelo menos 80 % do óxido de zircônio sejam na forma monoclinica, o zircônio monoclinico sendo descrito como o "ingrediente chave" para melhorar a resistência aos choques térmicos: Surpreendentemente, na luz deste ensinamento, os inventores descobriram que, na aplicação em um revestimento de gaseificador, a presença de óxido de zircônio estabilizado a pelo menos 20 % é, ao contrário, vantajosa.

[0019] O óxido de zircônio pode ser estabilizado por meio de um dopante de estabilização e/ou por tratamento térmico em temperatura muito elevada (tipicamente maior do que 1700 °C). De acordo com a invenção, pelo menos 20 % em peso do

óxido de zircônio é estabilizado na forma cúbica e/ou quadrática.

[0020] Um dopante selecionado de CaO, MgO, Y₂O₃ e TiO₂, atuando ou não atuando como um estabilizador, preferivelmente, está presente no material de revestimento da invenção.

[0021] O material de revestimento refratário da invenção consiste de um ou mais granulados, isto é, partículas tendo um tamanho de partícula maior do que 150 µm, circundadas por uma matriz aglutinante.

[0022] Os granulados podem ter diversas composições químicas, em particular, eles podem consistir de óxido de cromo, o teor total de óxido de cromo do material sendo de pelo menos 45 % em peso.

[0023] A matriz aglutinante compreende grãos, isto é, partículas tendo um tamanho de partícula menor do que 150 µm, incluindo óxido de zircônio e um dopante. De acordo com a invenção, o óxido de zircônio sozinho presente nestes grãos, preferivelmente, representa mais do que 2,5 % do peso total do material. Nestes grãos, o dopante pode ter a função de estabilizar o óxido de zircônio ou não. A matriz aglutinante pode ainda compreender outros grãos, em particular, grãos de óxido de zircônio sem dopante.

[0024] O revestimento da invenção pode ser fabricado na forma de uma camada obtida de um produto não trabalhado ou na forma de um conjunto de blocos refratários.

[0025] Para fabricar um revestimento na forma de uma camada, uma mistura de base é preparada de partículas de óxido de cromo e zircônia e, possivelmente, outros óxidos, em proporções determinadas como função da composição do material requerido. O dopante pode ser adicionado à mistura e/ou ser incluído com a zircônia, como um estabilizador. Aditivos de formação podem ser adicionados para facilitar o uso, preferivelmente, em uma proporção de menos do que 7 %.

[0026] A maneira de determinar as proporções dos constituintes da mistura de base é bem conhecida da pessoa hábil na arte. Em particular, a pessoa hábil na técnica sabe que os óxidos de cromo, alumínio e zircônio, presentes na mistura de base, são encontrados no material refratário sinterizado. Certos óxidos deste material podem também ser introduzidos pelos aditivos. A composição da mistura de base

pode, portanto, variar, em particular, como função das quantidades e a natureza dos aditivos presentes.

[0027] O óxido de cromo pode ser adicionado na forma de uma mistura de partículas de óxido de cromo sinterizadas ou fundidas. O óxido de alumínio pode ser adicionado na forma de uma mistura de partículas calcinadas ou reativas de alumina, ou mesmo de corindo branco. O óxido de zircônio pode ser adicionado na forma de zircônia não estabilizada e/ou na forma de zircônia estabilizada comercialmente disponível, por exemplo, zircônia da Unitec, na forma de pó.

[0028] Um pó é produzido de partículas em que 90 % em peso têm um tamanho de partícula menor do que 150 μm .

[0029] A mistura de base, preferivelmente, inclui pelo menos 0,2 % em peso de pó de zircônia estabilizado.

[0030] A mistura de base, preferivelmente, inclui:

- pelo menos 60 % de uma mistura particular baseada em óxidos, em que pelo menos 90 % em peso consiste de partículas tendo um tamanho de partícula maior do que 150 micras, porém menor do que 20 mm;
- menos do que 40 % de uma mistura de partículas, pelo menos 90 % em peso das partículas, tendo um tamanho de partícula menor do que 150 μm ;
- menos do que 7 % de um ou mais aditivos de formação bem conhecidos à pessoa hábil na arte.

[0031] A mistura de base é, preferivelmente, homogeneizada e condicionada. Uma mistura deste tipo é vantajosamente pronta para uso e pode ser aplicada à parede interna do reator, por exemplo, por fundição, vibrofundição ou pulverização, como função das necessidades e com grande flexibilidade, e então sinterizada in situ durante preaquecimento do reator, para produzir um revestimento refratário da invenção. A sinterização ocorre em pressão atmosférica, em uma atmosfera oxidante e em uma temperatura de 1300 °C a 1600 °C.

[0032] Para fabricar um revestimento da invenção, é igualmente possível montar blocos sinterizados ou blocos prefabricados, que são então sinterizados em serviço,

quando o reator é completamente aquecido.

[0033] Para fabricar um bloco sinterizado, um método de fabricação pode ser usado que inclui as seguintes etapas sucessivas:

- a) preparar uma carga
- b) formar dita carga em um molde,
- c) fundir dita carga no molde ou compactar a carga por vibração e/ou pressão e/ou vertação de dita carga no molde para formar uma preforma,
- d) remover a preforma do molde;
- e) secar dita preforma, preferivelmente, no ar ou em uma atmosfera de umidade controlada e, preferivelmente, de modo que o teor de umidade residual da preforma seja de 0 a 0,5 %,
- f) cauterizar dita preforma em uma atmosfera oxidante em uma temperatura de 1300 °C a 1600 °C, para formar um produto refratário moldado, ou um “bloco refratário” sinterizado.

[0034] Como a mistura de base descrita acima, a carga inclui óxidos determinados como função da composição final do bloco, seus precursores e aditivos de formação temporária.

[0035] As etapas a) a f) são convencionalmente empregadas na técnica para fabricar produtos sinterizados.

[0036] Na etapa a), a maneira de determinar as quantidades dos constituintes do produto refratário é bem conhecida da pessoa hábil na arte. Em particular, a pessoa hábil na técnica sabe que os óxidos de cromo, alumínio e zircônio, presentes na carga de partida, são encontrados no produto refratário fabricado. Certos óxidos podem também ser introduzidos pelos aditivos. Para a mesma quantidade de constituintes do produto refratário sinterizado, a composição da carga de partida pode, portanto, variar, em particular, como função das quantidades e da natureza dos aditivos presentes na carga.

[0037] Os aditivos podem ser adicionados à carga de partida para garantir que ela seja suficientemente plastificada durante a etapa b) de formá-la, e para conferir

suficiente resistência mecânica sobre a preforma obtida no final das etapas d) e). Os exemplos não limitantes de aditivos que podem ser usados são:

- aglutinantes temporários orgânicos (isto é, aglutinantes que são eliminados completamente ou em parte durante as etapas de secagem e cauterização), tais como resinas, derivativos de celulose ou lignona, alcoóis polivinílicos; a quantidade de aglutinante temporário é, preferivelmente, de 0,1 % a 6 % em peso em relação ao peso da mistura particular da carga;
- agentes de formação, tais como estearatos de magnésio ou cálcio;
- aglutinantes hidráulicos, tais como cimento de aluminato CaO;
- agentes de deflocação, tais como derivados de polifosfatos alcalinos ou metacrilato;
- promotores de sinterização, tais como dióxido de titânio ou hidróxido de magnésio;
- aditivos tipo argila, que facilitam o uso e ajudam na sinterização; os aditivos acima introduzem alumina e sílica e alguns óxidos de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, mesmo óxido de ferro, dependendo do tipo de argila.

[0038] As quantidades de aditivos acima não são limitantes da invenção. Em particular, as quantidades convencionalmente utilizadas nos processos de sinterização são apropriadas.

[0039] A mistura dos vários constituintes da carga continua até que uma massa substancialmente homogênea seja obtida.

[0040] Na etapa b), a carga é formada e disposta em um molde.

[0041] Na etapa c), no caso de formação por pressão, uma pressão específica de 400 a 800 kg/cm² é apropriada. A pressão é, preferivelmente, efetuada uniaxial ou isostaticamente, por exemplo, por meio de uma pressão hidráulica. Ela pode, vantajosamente, ser precedida por uma operação de calcamento manual ou pneumática e/ou de vibração.

[0042] A secagem da etapa e) pode ser efetuada em uma temperatura

moderadamente alta. É, preferivelmente, efetuada em uma temperatura de 110 °C a 200 °C. Convencionalmente leva de 10 horas a uma semana, dependendo do formato da preforma, continuando até o teor de umidade residual da preforma ser menor do que 0,5 %.

[0043] A preforma secada é então queimada (etapa f). O tempo de cauterização, de aproximadamente três dias a aproximadamente 15 dias de frio a frio, varia como função dos materiais, porém também como função do tamanho e do formato das partes. O ciclo de cauterização é preferivelmente, efetuado da maneira convencional, em ar, em uma temperatura de 1300 °C a 1600 °C.

[0044] Surpreendentemente, o produto refratário moldado obtido no final da etapa f) provou-se particularmente resistente às tensões encontradas dentro dos reatores gaseificadores, em particular, à infiltração de cinza ou escória fundida.

[0045] Para fabricar um bloco pré-fabricado, as etapas do processo a) a e) descritas acima são utilizadas, porém, pelo menos parte da etapa de cauterização f) é efetuada após montagem dos blocos no reator.

[0046] Os blocos são montados por meio de juntas de expansão apropriadas, usando-se técnicas bem conhecidas à pessoa hábil na arte.

DESCRIÇÃO DOS EXEMPLOS PREFERIDOS

[0047] Os seguintes exemplos provêm uma ilustração não-exaustiva da invenção. Os seguintes materiais brutos foram usados para estes exemplos:

- mistura de particulado de óxido de cromo, com uma pureza de 98 % em peso de Cr₂O₃, e consistindo de pelo menos 90 % em peso de partículas tendo um tamanho maior do que 20 micros, porém menor do que 20 mm,
- pó de óxido de cromo pigmentário (>98 % de Cr₂O₃), cujo diâmetro médio (D50) é menor do que 2 micros,
- pó de alumina calcinada ou micronizada com um diâmetro médio de 5 micros,
- pó de zircônia monoclinica da ZIRPRO, tendo as características expostas na Tabela 1 abaixo (pó P1),

- aditivos: estearatos de magnésio ou cálcio, aglutinantes temporários (derivativos de celulose ou lignona), aglutinantes químicos (ácido fosfórico, derivativos de monofosfato de alumínio).
- pó de zircônia estabilizado da UNITEC, com as características expostas na Tabela 1 abaixo (pó P2),
- argila com um teor de alumina >30 %.

Tabela 1

	P1	P2
D50 (μm)	3,9	20,0
ZrO ₂ + HfO ₂ (% em peso)	98,5	93,6
CaO (% em peso)	0,05	4,3
Fases cristalinas	Monoclínico (100 %)	Monoclínico (33%), Cúbico + tetragonal (67%)

[0048] Em uma primeira etapa a), os materiais brutos foram misturados e 3 % de água adicionados. Isto foi seguido pelas etapas do processo:

- b) formação de carga em um molde,
- c) compactação da carga em um molde em uma pressão de 600 kg/cm², para formar uma preforma,
- d) remoção da preforma do molde,
- e) secagem da preforma, em ar, para obter-se um teor de umidade residual do material menor do que ou igual a 0,5 %,
- f) cauterização de dita preforma em uma atmosfera oxidante em uma temperatura de 1400 °C a 1600 °C, para formar um produto refratário moldado.

[0049] Os teores de óxidos de alumínio, cromo, silício e cálcio no produto final sinterizado foram calculados pela composição química dos materiais brutos usados para a carga de partida.

[0050] A observação da microestrutura dos produtos da invenção mostra que eles consistem de um granulado de óxido de cromo circundado por uma matriz aglutinante que contém, para os produtos de 2 a 5, grãos de ZrO₂-CaO. A análise de microssonda

identifica o teor dos elementos dos grãos de ZrO_2 -CaO vindos do pó P1 ou P2.

[0051] A densidade e porosidade aberta foram medidas sobre os produtos antes de qualquer corrosão ter ocorrido e de acordo com o padrão ISO 5017.

[0052] Outras medições foram efetuadas em produtos submetidos, após a etapa f), a corrosão representativa das condições em serviço sofridas pela face quente dos revestimentos de gaseificador. Esta corrosão foi obtida da seguinte maneira. Amostras do produto a serem testadas com um tamanho de $25 \times 25 \times 180$ mm³, colocadas em um cadinho de forno, foram imersas em escória fundida em uma temperatura de 1600 °C por quatro horas em uma atmosfera de argônio. As amostras foram giradas em uma velocidade de 2 rpm.

[0053] A escória usada continha, em particular:

SiO_2 : aproximadamente 30-50 %

Al_2O_3 : aproximadamente 10-20 %

Fe_2O_3 ou FeO : 15-25 %

CaO : aproximadamente 10-20 %

[0054] O índice de base B desta escória, isto é, a relação em massa $(CaO + MgO + Fe_2O_3) / (SiO_2 + Al_2O_3)$ era tipicamente da ordem de 0,6. A relação em massa CaO/SiO_2 era da ordem de 0,4.

[0055] Os seguintes foram avaliados: indicador de corrosão, profundidade de penetração do CaO da escória, depleção de zircônia e valor do módulo residual de ruptura na curvatura, após um teste de choque térmico.

[0056] O indicador de corrosão é igual à seguinte relação:

$$100 \times \frac{\text{perda da seção amostrado produto testado na atmosfera/ponto triplo escória}}{\text{perda da seção da amostra de referência atmosfera/ponto triplo escória}}$$

[0057] a perda de seção resultando do ataque corrosivo pela escória descrita acima e da dissolução resultante do produto refratário.

[0058] O indicador de corrosão é, portanto, 100 para o produto de referência e um valor menor do que 100 indica melhor resistência à corrosão do que o produto de referência.

[0059] A profundidade de penetração do CaO da escória foi medida por meio de uma microssonda em uma seção metalográfica.

[0060] A profundidade máxima, a qual a zircônia constituindo o refratário foi atacada e dissolvida pela escória, foi medida por meio de uma microssonda. Esta profundidade é referida como “depleção”.

[0061] Como o revestimento da invenção pode ser submetido em serviço a altas tensões seguintes aos choques térmicos, os inventores também mediram a mudança no módulo de ruptura na curvatura dos produtos submetidos a um choque térmico.

[0062] O módulo residual de ruptura na curvatura, após um teste de choque térmico, foi avaliado de acordo com o padrão ISO 5014. É citado como “Residual MOR” na Tabela 2.

[0063] A Tabela 2 abaixo resume os resultados obtidos.

Tabela 2

No.	1	2	3	4	5
Pó de zircônia da carga (% em peso)					
P1	7	0	0	0	0
P2	0	7	7	4,9	7,3
Composição química calculada do produto sinterizado (% em peso)					
Cr ₂ O ₃	87	87	87	91	88
ZrO ₂	7,0	6,4	6,4	4,4	6,7
Al ₂ O ₃	2,8	2,8	3,3	2,3	1,7
SiO ₂	0,4	0,4	1,2	0,9	0,9
CaO	<0,1	0,3	0,3	0,2	0,3
Outras propriedades do produto sinterizado (antes da corrosão)					
Densidade aparente (g/cm ³)	4,25	4,24	4,30	4,20	4,23
Porosidade aberta (%)	15,2	14,5	12,1	13,3	12,7
Infiltração medida de CaO e depleção causada por corrosão					
Depleção de ZrO ₂ (mm)	1,5	0	0	0,5	0,3
Profundidade de infiltração de CaO, após teste de corrosão (mm)	>10	>10	3	5,4	>10
Dissolução medida causada por corrosão					
Indicador de corrosão	100	96	67	77	85
Resistência ao choque térmico					
MOR residual (MPa)	8,5	7	11	13	12

[0064] A composição No. 1 é a composição de referência.

[0065] A Tabela 2 indica que:

- A adição de zircônia estabilizada contendo CaO (composições 2-3-4-5-6) reduz a depleção de zircônia, isto é, o ataque da zircônia pela escória.
- A presença de mais do que 0,5 % de óxido de silício não é prejudicial à resistência de corrosão.
- A presença de óxido de alumínio pode ser favorável para a resistência à infiltração de óxido de cálcio, como indicado comparando-se as composições 2 e 3.
- O óxido de cálcio adicionado, em particular, pela fonte da zircônia, não é particularmente prejudicial às propriedades requeridas.
- Os produtos da invenção têm melhor resistência à corrosão do que o produto de referência.
- A composição 3 oferece o melhor comprometimento quanto às propriedades requeridas e é preferida sobre todas as outras.

[0066] Como está agora evidente, o revestimento da invenção reduz vantajosamente a infiltração e o ataque pelas escórias encontradas nos reatores gaseificadores, sem outras suas propriedades funcionais sendo degradadas.

NOVOS DESENVOLVIMENTOS

[0067] Partindo-se da invenção descrita acima, os inventores pesquisaram ainda produtos que poderiam exibir boa resistência à corrosão, em particular, no ambiente encontrado nos gaseificadores, e boas propriedades mecânicas.

[0068] De acordo com novos desenvolvimentos da invenção, a invenção também diz respeito a um reator, em particular, um gaseificador, compreendendo uma parede interna em que uma camada é aplicada, ou uma parede interna protegida por um conjunto de blocos, dita camada ou ditos blocos tendo pelo menos uma região de um material sinterizado contendo:

- i) pelo menos 25 % em peso de óxido de cromo Cr_2O_3 ; e
- ii) pelo menos 1 % em peso de óxido de zircônio, em que pelo menos 20 % em peso de dito óxido de zircônio ZrO_2 é estabilizado na forma cúbica e/ou quadrática.

[0069] De fato, as novas pesquisas resultaram na descoberta de que muito bons

desempenhos podem também ser obtidos com teores de óxido de cromo menores do que 45 %, como é descrito aqui abaixo.

[0070] Aqui abaixo, este reator, em particular gaseificador, é designado como um reator “de acordo com os novos desenvolvimentos”.

[0071] O material sinterizado de um reator de acordo com os novos desenvolvimentos pode ter uma ou várias das características do “material sinterizado do revestimento refratário interno de gaseificador que é descrito aqui acima” (isto é, anteriormente descrito no pedido de patente US original No. 11/66.275).

[0072] Ele pode ter uma ou mais das seguintes características opcionais, que podem também ser aplicadas ao material sinterizado do revestimento refratário interno de gaseificador que é descrito aqui acima:

- O teor de sílica SiO_2 é menor do que 9,5 %, menor do que 9 %, menor do que 8 %, menor do que 6 %, menor do que 5 %, ou menor do que 4,5 % em peso.
- O teor de óxido de zircônio ZrO_2 é menor do que 25 %, menor do que 20 %, menor do que 15 %, menor do que 10 %, ou menor do que 8 % em peso.
- Pelo menos 70 %, pelo menos 95 %, pelo menos 90 %, pelo menos 95 %, ou mesmo substancialmente 100 % de dito óxido de zircônio é estabilizado na forma cúbica ou quadrática.
- O teor de óxido de cromo Cr_2O_3 é maior do que 30 %, maior do que 35 %, maior do que 40 %, maior do que 45 %, maior do que 50 %, maior do que 65 %, maior do que 70 %, maior do que 75 %, ou mesmo maior do que 85 % em peso.
- A estrutura do material caracteriza um granulado ligado por uma matriz. O granulado pode compreender óxido de cromo, ZrO_2 , Al_2O_3 , em particular, partículas de corindo, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{Al}_3\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$; ou mistura de ditas partículas. O teor de Cr_2O_3 no granulado pode ser de 15 % ou mais, ou de 20 % ou mais, com base nos óxidos do material sinterizado (granulado + matriz). O teor de Cr_2O_3 na matriz

pode ser de 10 % ou mais, ou de 15 ou mais, com base nos óxidos do material sinterizado.

[0073] Em comparação com o material sinterizado do revestimento refratário interno de gaseificador, que é descrito aqui acima, o material sinterizado de um reator de acordo com os novos desenvolvimentos pode ter menor teor de óxido de cromo Cr_2O_3 . Em particular, a diferença no teor de óxido de cromo Cr_2O_3 pode ser compensada por alumina, em particular, corindo e/ou zircônia e/ou sílica e/ou magnésia e/ou espinela e/ou, mais geralmente, formas cristalográficas contendo o elemento alumínio. A escolha do substituto para o óxido de cromo pode depender da aplicação pretendida e, em particular, da refratividade desejada.

[0074] Em uma modalidade preferida, o teor total de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ pode ser maior do que 5 %, maior do que 20 %, maior do que 30 %, maior do que 35 %, e/ou menor do que 70 %, menor do que 60 %, ou menor do que 50 %, em porcentagens em peso com base nos óxidos.

[0075] Dita camada ou ditos blocos pode(m) ser fabricado(s) de acordo com o método descrito aqui acima, usado(s) em ordem para fabricar um revestimento refratário interno de gaseificador da invenção, desde que a carga de partida seja adaptada de acordo com a prática convencional. Preferivelmente, a carga de partida contém mais do que 3 %, preferivelmente, mais do que 5 %, e/ou menos do que 15 %, preferivelmente, menos do que 10 % de argila, em porcentagens com base na carga de partida úmida. Em particular, a argila pode ser argila de bolas, por exemplo, ou bentonita, ou outros aluminossilicatos naturais ou mesmo aluminossilicatos artificiais.

OUTROS NOVOS DESENVOLVIMENTOS

[0076] De acordo com outros novos desenvolvimentos da invenção, a invenção também diz respeito a um material sinterizado contendo:

- pelo menos 25 % em peso de óxido de cromo Cr_2O_3 ; e
- pelo menos 0,5 % em peso e menos do que 9,5 % de sílica SiO_2 ; e
- pelo menos 1 % em peso de óxido de zircônio, pelo menos 20 % em peso de dito óxido de zircônio ZrO_2 sendo estabilizado na forma cúbica

e/ou quadrática.

[0077] Aqui abaixo, este material sinterizado é designado como um “material sinterizado de acordo com outros novos desenvolvimentos”.

[0078] Como surgirá em mais detalhes na seguinte descrição, surpreendentemente, a presença de sílica pode conferir a um material sinterizado, de acordo com outros novos desenvolvimentos, boa resistência à corrosão, em particular, no ambiente encontrado em gaseificadores, e muito boas propriedades mecânicas.

[0079] Este material sinterizado, preferivelmente, tem uma ou mais das seguintes características opcionais.

- Dito material sinterizado contém mais do que 30 %, mais do que 35 %, mais do que 40 %, mais do que 45 %, mais do que 50 %, e/ou menos do que 70 %, menos do que 60 %, menos do que 55 % em peso de óxido de cromo Cr_2O_3 . Um teor de óxido de cromo Cr_2O_3 de cerca de 53 % em peso é muito bem adaptado.
- Dito material sinterizado contém mais do que 3 %, mais do que 4 %, mais do que 5 %, e/ou menos do que 9 %, menos do que 8 %, menos do que 7 %, menos do que 6 % em peso de sílica SiO_2 . Um teor de sílica SiO_2 de cerca de 5,5 % em peso é muito bem adaptado.
- O teor total de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ pode ser maior do que 5 %, maior do que 20 %, maior do que 30 %, maior do que 35 %, e/ou menor do que 70 %, menor do que 60 %, ou menor do que 50 % em porcentagens em peso com base nos óxidos.
- Dito material sinterizado contém mais do que 10 %, mais do que 12 %, mais do que 15 %, mais do que 17 %, mais do que 19 %, e/ou menos do que 45 %, menos do que 40 %, menos do que 35 %, menos do que 30 %, menos do que 25 %, ou menos do que 22 % em peso de óxido de alumínio Al_2O_3 .
- Dito material sinterizado contém mais do que 10 % mais do que 12 %, mais do que 15 %, mais do que 17 %, mais do que 19 %, e/ou menos do que 45 %, menos do que 40 %, menos do que 35 %, menos do que

30 %, menos do que 25 %, ou menos do que 22 % em peso de óxido de zircônio ZrO_2 .

- Pelo menos 30 %, pelo menos 40 %, pelo menos 50 %, pelo menos 60 %, pelo menos 70 %, pelo menos 80 %, pelo menos 90 %, pelo menos 95 %, ou mesmo cerca de 100 % em peso de dito óxido de zircônio ZrO_2 é estabilizado na forma cúbica e/ou quadrática.
- Dito material sinterizado contém pelo menos um dopante, estabilizando ou não estabilizando o óxido de zircônio, selecionado de CaO , MgO , Y_2O_3 , TiO_2 , e raros óxidos terrosos como CeO_2 , Er_2O_3 , La_2O_3 , o dopante preferido sendo CaO . O teor de óxido de cálcio (CaO) é, preferivelmente, menor do que 1,0 % em peso. O dopante, preferivelmente, estabiliza o óxido de zircônio, pelo menos em parte.
- A soma dos teores de óxidos de cromo (Cr_2O_3), zircônio (ZrO_2), alumínio (Al_2O_3), silício (SiO_2) e cálcio (CaO) é maior do que 95 %, preferivelmente, maior do que 98 %, preferivelmente, maior do que 99 % em peso, os outros constituintes sendo preferivelmente, impurezas. As impurezas convencionalmente compreendem ferro, essencialmente na forma de Fe_2O_3 e óxidos de metais alcalinos, tais como Na_2O e K_2O , em particular, quando a argila é introduzida na carga de partida. Tais teores de impurezas não são considerados para por em dúvida as vantagens obtidas pela utilização do material sinterizado.
- A estrutura do material caracteriza um granulado ligado por uma matriz. O granulado pode compreender óxido de cromo, ZrO_2 , Al_2O_3 , em particular, partículas de corindo, $Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$, $Al_3O_3-ZrO_2-SiO_2-Cr_2O_3$; ou mistura de ditas partículas. O teor de Cr_2O_3 no granulado pode ser de 15 % ou mais, ou de 20 % ou mais, com base nos óxidos do material sinterizado (granulado + matriz). O teor de Cr_2O_3 na matriz pode ser de 10 % ou mais, ou de 15 ou mais, com base nos óxidos do material sinterizado.
- A estrutura do material caracteriza um granulado de óxido de cromo

ligado por uma matriz compreendendo grãos, incluindo óxido de zircônio e um dopante selecionado de CaO, MgO, Y₂O₃, TiO₂, e raros óxidos terrosos, como CeO₂, Er₂O₃, La₂O₃, o dopante, estabilizando ou não estabilizando o óxido de zircônio, a porcentagem de óxido de zircônio contida em ditos grãos sendo maior do que 1 %, preferivelmente, maior do que 2,5 % em peso em relação ao peso do material. O teor de dopante nos grãos contendo óxido de zircônio e um dopante é, preferivelmente, de 1 % a 8 % em peso em relação ao peso de ditos grãos.

- O material toma a forma de uma camada aplicada à parede interna de um reator, em particular, do gaseificador, ou de um conjunto de blocos dispostos para proteger dita parede. A totalidade da camada ou todos os blocos do conjunto, preferivelmente, consiste(m) de um material sinterizado de acordo com outros novos desenvolvimentos.

[0080] O material sinterizado de acordo com outros novos desenvolvimentos pode ser fabricado de acordo com o método descrito aqui acima, usado a fim de fabricar um revestimento refratário interno de gaseificador da invenção, desde que a carga de partida seja adaptada, de acordo com a prática convencional, a fim de obter-se este material sinterizado. Preferivelmente, a carga de partida contém entre mais do que 3 %, preferivelmente, mais do que 5 %, e/ou menos do que 15 %, preferivelmente, menos do que 10 % de argila, mais preferivelmente, menos do que 7 % em porcentagens com base na carga de partida úmida. Em particular, a argila pode ser argila de bolas, por exemplo, ou bentonita, ou outros aluminossilicatos naturais ou mesmo aluminossilicatos artificiais.

[0081] A invenção também diz respeito a um reator e, em particular, um gaseificador compreendendo uma parede interna em que uma camada é aplicada, ou uma parede interna protegida por um conjunto de blocos, dita camada ou ditos blocos tendo pelo menos uma região de um material sinterizado de acordo com outros novos desenvolvimentos da invenção.

[0082] Os seguintes exemplos proveem uma ilustração não-exaustiva da invenção

de acordo com outros novos desenvolvimentos. Os mesmos materiais brutos que os materiais brutos utilizados para os exemplos 1 a 5 foram usados, exceto que os seguintes materiais brutos também foram utilizados:

- mistura de particulado de partículas de ER2161, ditas partículas sendo compostas principalmente de óxidos de cromo, alumínio e zircônio, vendidas por SEPR (França) com a seguinte composição média: Al_2O_3 : 28 %, ZrO_2 : 27 %, Cr_2O_3 : 27 %, SiO_2 : 15 %, impurezas: complemento para 100%. Esta mistura compreende pelo menos 90 % em peso de partículas tendo um tamanho maior do que 20 micras e menor do que 20 mm;
- mistura de particulado de partículas de ER1681, ditas partículas sendo principalmente compostas de óxidos de alumínio, zircônio e silício, vendidas por SEPR (França) com a seguinte composição média: Al_2O_3 : 51 %, ZrO_2 : 32,5 %, SiO_2 : 15 %, impurezas: complemento para 100%. Esta mistura compreende pelo menos 90 % em peso de partículas tendo um tamanho maior do que 20 micras e menor do que 20 mm;
- alumina calcinada com um diâmetro médio menor do que 150 μm .

[0083] Os exemplos de 6 a 10 foram fabricados e testados do mesmo modo como os exemplos 1 a 5.

[0084] A Tabela 3 abaixo resume os resultados.

Tabela 3:

Nº	6	7	8	9	10
Pó de zircônia na carga de partida (% em peso)					
P1	0	0	0	0	0
P2	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6
Composição química calculada do produto sinterizado (% em peso)					
Cr_2O_3	41	42	53	53	42
ZrO_2	16	22	19	20	17
Al_2O_3	39	27	25	20	29
SiO_2	2.8	7.5	2.6	5.4	10.5
CaO	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Outras propriedades do produto sinterizado antes da corrosão					
Densidade aparente (g/cm^3)	3.80	3.81	4.00	4.02	3.78
Porosidade aberta (%)	13.2	12.5	13.5	13.3	13.0

Nº	6	7	8	9	10
Infiltração medida de CaO e depleção de ZrO ₂ causada por corrosão					
Depleção de ZrO ₂ (mm)	0.8	0.5	0.5	0.3	n.m
Profundidade de infiltração de CaO, após teste de corrosão (mm)	7.1	6.2	5.4	4.1	>10
Dissolução medida causada por corrosão					
Indicador de corrosão	180	170	150	145	230
Resistência ao choque térmico					
MOR residual (MPa)	11	25	10	28	17

n.m = não medido

[0085] Os produtos 6 a 9 exibem muito boa resistência ao choque térmico e um indicador de corrosão, que é muito menor do que o indicador de corrosão do produto 10.

[0086] A Tabela 3 também mostra que os produtos 7 e 9, compreendendo mais do que 3 % de sílica, são preferíveis aos produtos 6 e 8, respectivamente.

[0087] De fato, os produtos 7 e 9 da invenção podem ser comparados aos produtos 6 e 8, respectivamente, que apresentam similares teores de óxido de cromo e similares densidades. A Tabela 3 mostra que os produtos 7 e 9 exibem melhor resistência à corrosão, isto é, menores indicadores de corrosão. Isto é surpreendente, visto que os produtos 7 e 9 têm maiores teores de sílica do que os produtos 6 e 8, respectivamente.

[0088] Além disso, vantajosamente, os produtos 7 e 9 exibem uma menor profundidade de infiltração de CaO, menor depleção de zircônia e mais elevado MOR residual, em comparação com os produtos 6 e 8, respectivamente.

[0089] O produto 9 é preferido.

[0090] Uma comparação do exemplo 10 com o exemplo 7, apresentando similar teor de óxido de cromo, mostra que o teor de sílica mais elevado do que 10 %, por exemplo, é prejudicial à resistência a corrosão. Em particular, o indicador de corrosão e a profundidade de infiltração de CaO do exemplo 10 são significativamente maiores.

[0091] Naturalmente, a presente invenção não é limitada às formas de realização descritas, que são fornecidas por meio de exemplo ilustrativo e não limitante.

REIVINDICAÇÕES

1. Material sinterizado, caracterizado pelo fato de que contém:

- pelo menos 25 % e menos do que 60% em peso de óxido de cromo Cr₂O₃;

e

- pelo menos 0,5% e menos do que 9,5% em peso de sílica SiO₂; e

- pelo menos 1 % em peso de óxido de zircônio, pelo menos 30 % em peso do dito óxido de zircônio ZrO₂ sendo estabilizado na forma cúbica e/ou quadrática; e

- pelo menos um dopante, estabilizando ou não estabilizando o óxido de zircônio, selecionado dentre CaO, MgO, Y₂O₃, TiO₂ e óxidos de terras raras;

- mais do que 10% em peso de óxido de alumínio Al₂O₃,

- a soma dos teores dos óxidos de cromo (Cr₂O₃), zircônio (ZrO₂), alumínio (Al₂O₃), silício (SiO₂) e cálcio (CaO) sendo maior do que 95 % em peso,

cuja estrutura do material é formada por granulados ligados por uma matriz aglutinante.

2. Material sinterizado de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que contém mais do que 35% em peso de óxido de cromo Cr₂O₃.

3. Material sinterizado de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 2, caracterizado pelo fato de que contém menos do que 45 % em peso de óxido de cromo Cr₂O₃.

4. Material sinterizado de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que contém mais do que 3 % em peso de sílica SiO₂.

5. Material sinterizado de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que contém mais do que 5% em peso de sílica SiO₂.

6. Material sinterizado de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que contém menos do que 9 % em peso de sílica SiO₂.

7. Material sinterizado de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que contém menos do que 8% em peso de sílica SiO₂.

8. Material sinterizado de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que contém mais do que 15 % em peso de óxido de alumínio Al₂O₃.

9. Material sinterizado de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que contém mais do que 17 % em peso de óxido de alumínio Al_2O_3 .

10. Material sinterizado de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que contém mais do que 10 % e menos do que 45% em peso de óxido de zircônio ZrO_2 .

11. Material sinterizado de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que contém menos do que 25% em peso de óxido de zircônio ZrO_2 .

12. Material sinterizado de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que pelo menos 60 % em peso do dito óxido de zircônio ZrO_2 são estabilizados na forma cúbica e/ou quadrática.

13. Material sinterizado de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo fato de que o teor total de $Al_2O_3 + ZrO_2$ é maior do que 35 %, em percentagem em peso com base nos óxidos.

14. Material sinterizado de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, caracterizado pelo fato de que a estrutura distingue um granulado ligado por uma matriz.

15. Material sinterizado de acordo a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que o teor de Cr_2O_3 no granulado é de 15% ou mais e o teor de Cr_2O_3 na matriz é de 10 % ou mais, em percentagens em peso com base nos óxidos do material sinterizado.

16. Material sinterizado de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de a estrutura do dito material distingue um granulado de óxido de cromo ligado por uma matriz compreendendo grãos incluindo óxido de zircônio e um dopante selecionado dentre CaO , MgO , Y_2O_3 , TiO_2 e óxidos de terras raras como CeO_2 , Er_2O_3 , La_2O_3 , o dopante, estabilizando ou não o óxido de zircônio, a percentagem de óxido de zircônio contido em ditos grãos sendo maior do que 1% em peso, em relação ao peso do material sinterizado.

17. Reator, caracterizado pelo fato de que compreende uma parede interna, sobre a qual uma camada é aplicada, ou uma parede interna protegida por um conjunto de blocos, a dita camada ou os ditos blocos tendo pelo menos uma região

de um material sinterizado como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 16.

18. Reator de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de ser na forma de um gaseificador.

19. Método para fabricar um material sinterizado como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 16, caracterizado pelo fato de que compreende a sinterização de uma carga de partida, em que a carga de partida contém óxidos de cromo, alumínio e zircônio e mais do que 3% e menos do que 15% de argila, em percentagens com base na carga de partida úmida, a argila introduzindo alumina e sílica e óxidos de metais alcalinos ou alcalinos terrosos.