

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **038537**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.09.13

(21) Номер заявки
201990878

(22) Дата подачи заявки
2017.10.09

(51) Int. Cl. **C04B 35/48** (2006.01)
C04B 41/87 (2006.01)
C01B 3/32 (2006.01)

(54) **ОГНЕУПОРНАЯ ФУТЕРОВКА РАБОЧЕЙ ПОВЕРХНОСТИ КАМЕРЫ ГОРЕНИЯ**

(31) **РА 2016 00605**

(32) **2016.10.07**

(33) **DK**

(43) **2019.09.30**

(86) **PCT/EP2017/075641**

(87) **WO 2018/065621 2018.04.12**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ХАЛЬДОР ТОПСЕЭ А/С (DK); П-Д
РЕФРАКТОРИЗ ГМБХ (DE)**

(72) Изобретатель:
**Ларсен Ёханнес Рубен (DK), Брунк
Фред (DE), Кристенсен Томас Зандаль,
Томсен Зёрен Гюде (DK)**

(74) Представитель:
Беляева Е.Н. (BY)

(56) **US-A-4513089
EP-A1-0235936
EP-A1-1772441
US-A-4975397
US-A-5780178
US-A1-2011220285
DE-A1-102008027882**

(57) Изобретение касается огнеупорной футеровки в камере горения, функционирующей в восстановительной атмосфере, причем указанная футеровка содержит по меньшей мере один или более огнеупорных футеровочных элементов на основе циркония (Zr), содержащих одну или более частей на основе Zr, причем части на основе Zr содержат по меньшей мере 90 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 95 мас.% моноклинного ZrO₂, и/или частично стабилизированного ZrO₂, и/или полностью стабилизированного ZrO₂, при этом общее содержание количеств тетрагонального и кубического ZrO₂ составляет по меньшей мере 20 мас.%, предпочтительно более 35 мас.%, а также огнеупорных футеровочных элементов на основе Zr и способов производства указанных огнеупорных футеровочных элементов на основе Zr.

B1**038537****038537****B1**

Настоящее изобретение относится к футеровочному материалу на основе циркония для установок газификации, в частности, для установок газификации, в которых осуществляется производство синтетического газа (синтез-газа) производится в восстановительной атмосфере, в частности, к огнеупорному материалу, используемому в камере горения емкости для производства водорода и синтез-газа, богатого монооксидом углерода, при температурах выше 1000°C и при давлениях более 20 бар.

Синтетический газ представляет собой газовую смесь, состоящую преимущественно из водорода и монооксида углерода. Он может быть получен из различных источников на основе углеводородов, например, из природного газа, отходящий газ нефтепереработки, СУГ или нефтя путем реакции с паром, воздухом, чистым кислородом и/или диоксидом углерода при высоких температурах. Синтетический газ является основным сырьем для производства более ценных видов топлива и химических веществ, таких как метанол, аммиак и синтетическое топливо.

По сути, существуют два различных способа производства синтетического газа в промышленных масштабах с использованием высокотемпературных реакторов. В некаталитическом процессе субстехиометрическая топливовоздушная смесь или топливно-кислородная смесь подвергается частичному сжиганию в цилиндрическом реакторе при температурах 1000-1700°C и при высоком давлении до 150 бар. Сырой синтез-газ покидает камеру горения для последующей обработки с температурой выше 1000°C.

В каталитическом способе производства камера горения и слой катализатора, в котором синтетический газ приводится к равновесию, расположены в одной цилиндрической емкости. Как правило, по меньшей мере один слой, проницаемый для газов и содержащий материал правильной формы или в виде кусков, отделяет камеру горения от расположенного под ней слоя катализатора. Это необходимо для того, чтобы избежать избыточной термической нагрузки на верхний слой катализатора и предотвратить какие-либо изменения формы слоя катализатора или предотвратить его перемешивание в ходе процесса. Поэтому самая верхняя поверхность этой перегородки действует как нижняя футеровка горения, в которой преобладают температуры до 1700°C (смешанные газы) и высокое технологическое давление до 150 бар. Температура синтетического газа на выходе из слоя катализатора составляет приблизительно 850-1100°C.

Указанные емкости под давлением в реакторе с внутренней стороны имеют многослойную огнеупорную футеровку, которая обеспечивает то, что температура внешней стальной оболочки остается существенно ниже температуры технологических газов, проходящих внутри емкости. Для внутренних стенок (рабочей поверхности) обычно используют высокоглиноземистые огнеупоры с содержанием $Al_2O_3 \geq 93$ мас.%. Такие грубокерамические огнеупоры, как правило, с низким содержанием кремнезема и железа, представляют собой литые огнеупоры или кирпичи с большой плотностью, которые устанавливаются по отдельности или в сочетании друг с другом. Для емкостей, в которых осуществляют каталитический процесс, перегородку между зоной горения и каталитической зоной также традиционно изготавливают из высокоглиноземистого материала. При проектировании футеровки камеры горения также следует учитывать термоциклирование материала внутренней рабочей поверхности, которое, в частности, происходит во время остановки и повторного запуска процесса в емкости.

Заявителем было обнаружено, что из-за высоковосстановительной атмосферы, повышенных температур и высокого технологического давления, которые преобладают в камере горения, даже чрезвычайно высокообогащенные глиноземные кирпичи из химически сверхчистых материалов ($> 99\% Al_2O_3$, также известные как альфа-корундовые кирпичи) демонстрируют улетучивание твердых компонентов Al_2O_3 . Более того, нами было обнаружено, что такое улетучивание происходит в течение всего периода эксплуатации, даже несмотря на существенное старение алюминиевооксидного материала в ходе эксплуатации. Такой коррозионный эффект улетучивания, который может варьироваться внутри камеры, может непосредственно измеряться как потеря материала или потеря толщины. Например, заявителем было определено, что общие потери материала в футеровке рабочей поверхности камеры горения могут превышать 10 г в сутки/м². Механизм улетучивания Al_2O_3 заключается в образовании газообразных субоксидов алюминия и/или гидроксида алюминия. В связи с этим следует уделить особое внимание зависимости улетучивания оксидов алюминия от температуры. Такая зависимость характеризуется экспоненциальным ростом при повышении температуры выше 1200°C. Следовательно, в некоторых случаях даже незначительные изменения температуры, например $\pm 5^\circ C$, могут существенно повлиять на степень улетучивания оксида алюминия при воздействии высоких температур.

Как часть потока синтетического газа, эти газообразные алюминистые продукты мигрируют из внутренней футеровки камеры горения на последующие этапы процесса. Затем во время охлаждения происходит их конденсация, что может привести к засорению оборудования на последующих этапах процесса или к потерям давления, а также к различным существенным проблемам, которые, в свою очередь, могут привести к необходимости проведения операций по техобслуживанию, которые в ином случае не были бы нужны, и к увеличению затрат. Помимо снижения общей эффективности функционирования в отдельных секциях установки и оборудования наблюдалась даже закупорка каналов или труб технологического газа. Например, в каталитическом процессе газообразный оксид алюминия затвердева-

ет в слое катализатора, создавая тем самым слой кристаллических отложений на частицах катализатора. В результате этого происходят постепенное агломерирование частиц катализатора, блокирование каналов потока и потери давления в слое катализатора, а также неправильное распределение газа, что часто приводит к досрочному прекращению работы для замены верхнего слоя катализатора.

Из-за коррозионного износа, вызванного улетучиванием оксида алюминия, существует риск, особенно высокий в камере горения, где температура наиболее высока, что горячий технологический газ пройдет через огнеупор, в результате чего, например, может повышаться риск перегрева стального корпуса. В конечном итоге из-за этого может потребоваться масштабный и дорогостоящий ремонт.

Для решения указанной проблемы улетучивания в камере горения Al_2O_3 было предложено несколько подходов, которые, однако, относятся лишь к проектированию оборудования на отдельных последующих этапах процесса для смягчения негативных воздействий такого улетучивания (например, EP 0625 481 B1, US 2014/0332727, WO 2012/131318, EP 0583 211 A2). Решение для снижения изначального улетучивания Al_2O_3 в камере горения еще не было предоставлено.

Цель настоящего изобретения - предоставить решение указанных проблем. Эта цель достигается признаками изобретения, который определен в независимых пунктах формулы изобретения. Предпочтительные варианты реализации изобретения описаны в зависимых пунктах формулы изобретения.

Таким образом, одним аспектом настоящего изобретения является предоставление огнеупорной футеровки в камере горения, функционирующая при температурах выше $1000^{\circ}C$ и при давлении, по меньшей мере, частично превышающем 20 бар, предпочтительно в восстановительной атмосфере, например, в камере горения для получения газов богатых водородом и монооксидом углерода с внутренним слоем футеровки с повышенной стойкостью к улетучиванию материала по сравнению с вышеописанными огнеупорами, изготовленными из высокоглиноземистого материала, даже при термоциклировании.

В соответствии с другой целью настоящего изобретения предоставляется огнеупорный материал на основе оксида циркония (Zr) для внутреннего слоя футеровки, в результате чего толщина слоя может регулироваться в диапазоне 100 мкм - 250 мм, предпочтительно в диапазоне 150 мкм - 160 мм, в для того, чтобы соответствовать отдельным требованиям при применении с учетом экономических аспектов.

Эти и другие преимущества обеспечиваются огнеупорным футеровочным элементом на основе Zr, содержащим одну или более частей на основе Zr, причем части на основе Zr содержат по меньшей мере 90 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 95 мас.% моноклинного ZrO_2 и/или частично стабилизированного ZrO_2 и/или полностью стабилизированного ZrO_2 , при этом общее содержание количеств тетрагонального и кубического ZrO_2 составляет по меньшей мере 20 мас.%, предпочтительно более 35 мас.%.

Известно, что по сравнению с Al_2O_3 ZrO_2 обладает более высокой термодинамической устойчивостью к восстановлению при температурах выше $1200^{\circ}C$, что соответствует более низкой склонности к улетучиванию (Barin I.: "Термохимические данные по чистым веществам", Wiley-VCH, 2004. ISBN 3-527-30993-4). Несмотря на более высокую удельную массу, огнеупоры на основе оксида циркония имеют значительно более низкую теплопроводность по сравнению с вышеуказанными глиноземистыми огнеупорами с большой плотностью. Кроме того, огнеупоры на основе оксида циркония демонстрируют самое высокое отношение объемной плотности к теплопроводности среди всех оксидных огнеупоров. Как будет описано позже, этим обеспечиваются существенные дополнительные преимущества в особых сферах применения.

Обзор циркониевых и глиноземистых огнеупоров можно найти, например, в справочнике огнеупорных материалов, под редакцией G. Routschka and H. Wuthnow (ISBN 978-3-8027-3162-4).

Существуют моноклинная (m), тетрагональная (t) и кубическая (c) кристаллические модификации ZrO_2 . Преобразование из моноклинной модификации в тетрагональную и обратно происходит при температуре приблизительно $1150^{\circ}C$ при нагревании и приблизительно $800^{\circ}C$ при охлаждении. Такая фазовая трансформация, как известно, имеет важное техническое значение, поскольку она приводит к критическому изменению объема. Следовательно, при изменениях температур, например, во время термообработки в ходе производства, а также в ходе последующего использования такая температурно-зависимая трансформация будет причиной высоких напряжений и, следовательно, критического трещинообразования.

Такое критическое трещинообразование может быть нейтрализовано вставкой в определенных местах так называемых стабилизаторов в кристаллическую решетку ZrO_2 , в частности, оксида кальция (CaO), оксида магния (MgO) и/или оксида иттрия (Y_2O_3) и оксида церия (CeO_2). Также в некоторых случаях используются оксид скандия (ScO_3) или оксид иттербия (YbO_3). В зависимости от типа и используемого количества этих стабилизаторов ZrO_2 может грубо подразделяться на частично и полностью стабилизированный ZrO_2 , однако это мало что говорит о конкретном минералогическом составе диоксидциркониевого огнеупорного материала. Гранулированные диоксидциркониевые сырьевые материалы, используемые при производстве огнеупорной продукции, не имеют однородной микроструктуры. Даже в зерне полностью стабилизированного диоксида циркония могут быть обнаружены выделившиеся фазы тетрагонального и моноклинного диоксида циркония, что также необходимо учитывать при разработке и изготовлении материала для определенного применения. Кроме того, во время термической обработки может происходить более или менее выраженное изменение минералогического состава используемого

диоксида циркония в зависимости, главным образом, от технологии и параметров самой термической обработки. Это также необходимо учитывать при разработке и изготовлении материала.

В отличие от t -фазы, так называемая t' -фаза образуется в результате бездиффузионной трансформации из кубической фазы путем резкого охлаждения. Считается, что t' -фаза является не трансформируемой. Совершенно отличная морфология t' -фазы характеризуется чрезвычайно мелким размером доменов.

Хорошо известно, что даже небольшое количество примесей, например, таких как оксид кремния или оксид алюминия, может привести к измеримому уменьшению суммарного содержания тетрагональной (t) и кубической (c) фаз в используемом диоксидциркониевом сырьевом материале из-за выгорания при повышенных температурах (см., например, Ananthapadmanabhan P. V. et al.; Journal of Material Science, т. 24, 1989, 4432-4436).

Следовательно, необходимо рассчитать, чтобы суммарное содержание тетрагональной и кубической фазы в диоксидциркониевом сырьевом материале было достаточно высоко, чтобы обеспечить общее содержание тетрагонального и кубического ZrO_2 в конечном продукте, составляющее по меньшей мере 20 мас.%, предпочтительно более 35 мас. %.

Измеренное общее содержание тетрагонального и кубического ZrO_2 путем анализа по Ритфелдлу с использованием рентгеновской порошковой дифрактометрии дает четко определенную отличительную характеристику огнеупоров на основе диоксида циркония. Общее содержание тетрагонального и кубического циркония приравнивается к степени стабилизации.

Ввиду вышесказанного, термическая обработка огнеупорных футеровочных элементов на основе диоксида циркония особенно больших объемов с частями на основе Zr толщиной до 250 мм, которая не приведет к повреждениям в процессе производства и в процессе последующего использования, рассматривается как сложная задача. Аналогичные соображения применимы к вариантам реализации, в которых футеровочные элементы имеют очень малую толщину, например менее 10 мм.

Заявителем было обнаружено, что огнеупорный футеровочный элемент на основе Zr по изобретению обеспечивает возможность производства и использования частей на основе Zr в очень тонких, а также в толстых вариантах реализации элементов (например, в огнеупорах с покрытием из твердого кирпича/фасонных огнеупорах), демонстрирующих высокую устойчивость к изменениям температуры, в особенности, когда они подвергаются воздействию температур в критических диапазонах приблизительно 800-1150°C. Степень стабилизации ZrO_2 (минимум 20 мас.%) эффективно предотвращает распространение возможных локально возникающих повреждений, которые, в частности, вызваны механическими напряжениями из-за температурных воздействий, даже в вариантах реализации с большим объемом.

Тонкие или очень тонкие части на основе могут присутствовать в виде покрытия на фасонном огнеупоре, таком как высокоглиноземистый кирпич, или на литом глиноземистом огнеупоре с большой плотностью. В других вариантах реализации части на основе Zr могут быть толстыми, в этом случае огнеупорный футеровочный элемент на основе Zr может состоять лишь из части на основе Zr , например, сама часть на основе Zr может представлять собой фасонный огнеупорный футеровочный элемент на основе Zr .

Известно, что SiO_2 может предпочтительно использоваться в качестве спекающей добавки при производстве материалов на основе диоксида циркония с большой плотностью. Однако для целей настоящего изобретения заявителем было обнаружено, что оксид кремния, как составляющая связующей фазы, демонстрирует чрезвычайно высокую чувствительность к химической коррозии в восстановительных атмосферах при температурах выше 1000°C, по сравнению, например, с оксидом алюминия. Следовательно, чтобы избежать нежелательного образования летучих кремнеземистых соединений, которое может привести к загрязнению оборудования на последующих этапах процесса (например, котлов-утилизаторов избыточного тепла), или к ослаблению микроструктуры элемента и, в конечном итоге, к его разрушению, содержание оксида кремния в частях на основе Zr может быть менее 2,0 мас.%, в частности менее 1,5 мас.%, предпочтительно менее 0,5 мас. %.

В соответствии с некоторыми предпочтительными вариантами реализации настоящего изобретения, часть огнеупорного футеровочного элемента на основе Zr может содержать не более 6 мас.% Al_2O_3 , предпочтительно не более 3,5 мас.% Al_2O_3 , например 2,5 мас.% Al_2O_3 . Al_2O_3 может присутствовать в элементе, чтобы предпочтительным образом увеличить содержание тетрагонального ZrO_2 . Если в элементе из-за высокой нагрузки появляется трещина, высокая концентрация напряжений в конце трещины может привести к трансформации метастабильного тетрагонального ZrO_2 в моноклинный, этот процесс связан с расширением объема, что, в свою очередь, может замедлить распространение трещины.

Неожиданно было обнаружено, что этот материал продемонстрировал высокую эффективность при практических испытаниях в высоковосстановительной атмосфере, при повышенной температуре и высоком технологическом давлении. Существенного улетучивания Al_2O_3 не наблюдалось. Однако если при высоком содержании Al_2O_3 , например, при содержании более 10 мас.%, огнеупорный элемент во всяком случае может потерять прочность, что, в свою очередь, может стать причиной преждевременного износа.

В соответствии с другими вариантами реализации настоящего изобретения толщина частей огнеупорного футеровочного элемента на основе Zr находится в диапазоне 100 мкм - 250 мм, предпочтительно в диапазоне 150 мкм - 160 мм.

Относительно тонкие части на основе Zr, например, части с толщиной 100-1000 мкм, не являются автономными, но они могут, например, использоваться в специальных установках, где основной целью является снижение улетучивания Al_2O_3 . Таким образом, одним из аспектов настоящего изобретения является предоставление огнеупорного футеровочного элемента на основе диоксида циркония с частями на основе Zr в качестве покрытия, которое связано термической обработкой при температурах выше 1200°C с огнеупорным материалом на основе Al_2O_3 .

Способ производства указанного огнеупорного футеровочного элемента с покрытием на основе Zr включает следующие этапы:

предоставление фасонного огнеупорного материала на основе Al_2O_3 , при необходимости, с соответствующей очисткой поверхности, на которую наносят покрытие, например, с удалением пыли,

нанесение порошковой дисперсии в форме кондиционированной несущей текучей среды по меньшей мере на одну поверхность материала, при этом

за высушиванием следует термическая обработка при температуре выше 1200°C .

В огнеупорном материале на основе оксида алюминия содержание Al_2O_3 составляет по меньшей мере 40 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 85 мас.%.
 Порошковая дисперсия предпочтительно имеет консистенцию, аналогичную малярным краскам (вязкость приблизительно 2000-6000 мПа·с.), и может наноситься с использованием обычных техник из следующей группы: распыление, покраска, погружение и отливка. Покрытие можно наносить несколько раз, причем новый слой можно наносить как на высушенное покрытие, так и на уже термообработанное.

Порошковые дисперсии для нанесения покрытий известны из уровня техники, причем указанные дисперсии могут включать одно или несколько огнеупорных порошкообразных веществ в кондиционированной несущей текучей среде, см., например, EP 1506145 B1.

Для производства огнеупорного футеровочного элемента на основе Zr с покрытием, т.е. огнеупорного футеровочного элемента на основе Zr, в котором части на основе Zr представляют собой покрытие по настоящему изобретению, дисперсия содержит порошок или порошковую смесь на основе ZrO_2 , при необходимости, с примесью порошкообразного Al_2O_3 , причем минералогический состав ингредиентов, содержащих ZrO_2 , рассчитывается таким образом, что минералогический состав покрытия по настоящему изобретению получают после термической обработки при температуре выше 1200°C при давлении близком к атмосферному. Предпочтительно используют порошкообразный, более или менее стабилизированный ZrO_2 . При этом стабилизирующими материалами являются, в частности, обычные оксиды, такие как CaO , MgO , CeO_2 , Y_2O_3 или их смеси.

Средний размер зерна в дисперсном порошке или порошковой смеси находится в диапазоне приблизительно 2,5-50 мкм, в частности, в диапазоне 5-25 мкм. Размер зерна влияет на формирование слоя покрытия: при большем размере зерна обеспечивается более толстый слой покрытия, а при меньшем размере зерна обеспечивается более высокая прочность. Соответствующим образом, для того, чтобы обеспечить образование толстого покрытия с необходимой толщиной, средний размер зерна должен превышать 7,5 мкм.

В образовавшемся покрытии размер зерна может быть различим, при этом средний размер зерна в полученном покрытии находится в аналогичном диапазоне, что и в исходной порошковой смеси: приблизительно 2,5-50 мкм, в частности в диапазоне 5-25 мкм.

Порошок или порошкообразная смесь составлены и присутствуют в таком количестве, что после термической обработки минералогический состав характеризуется тем, что части на основе Zr содержат по меньшей мере 90 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 95 мас.% моноклинного ZrO_2 и/или частично стабилизированного ZrO_2 и/или полностью стабилизированного ZrO_2 , при этом общее содержание тетрагонального и кубического ZrO_2 составляет по меньшей мере 20 мас.%, предпочтительно более 35 мас.%, содержание SiO_2 составляет менее 2,0 мас.%, в частности, менее 1,5 мас.%, предпочтительно менее 0,5 мас.%.
 Заявителем было неожиданно обнаружено, что покрытие на основе Zr огнеупорного футеровочного элемента (тонкослойного огнеупорного элемента) по настоящему изобретению связано с огнеупорной подложкой на основе оксида алюминия, даже в случае многократного воздействия термоциклирования. Кроме того, его минералогический состав обеспечивает возможность получения макроскопически бескрейниных слоев покрытия на большой площади с толщиной по меньшей мере 100 мкм, предпочтительно более 150 мкм, в частности на поверхностях, изготовленных из глиноземистых огнеупоров в соответствии с описанием выше. Целевая толщина покрытия может составлять 100-800 мкм, например, 150-500 мкм.

Т.е. с таким минералогическим составом покрытия на основе Zr на огнеупорной подложке на основе оксида алюминия может быть получен огнеупорный футеровочный элемент на основе Zr, которым может высокоэффективно использоваться, например, в камере горения, функционирующая при температурах выше 1000°C и при давлении, по меньшей мере, частично превышающем 20 бар, предпочтительно в восстановительной атмосфере, например в камере горения для получения газов богатых водородом и монооксидом углерода. Огнеупорные футеровочные элементы с покрытием на основе Zr могут обеспечивать внутренний слой футеровки, обеспечивающий улучшенную стойкость к улетучиванию материала

по сравнению с известными огнеупорами, изготовленными из высокоглиноземистого материала, даже при термоциклировании.

В некоторых особенно предпочтительных вариантах реализации изобретения вышеуказанный огнеупорный футеровочный элемент на основе Zr с покрытием (тонкослойный огнеупорный элемент на основе оксида циркония) по настоящему изобретению формируется непосредственно на месте его применения. Сочетание высокой температуры и, в частности, высокого давления и восстановительной атмосферы *in situ* обеспечивает более сильное уплотнение, которое приводит к улучшенной адгезии и к уменьшению пористости, что, в свою очередь, обеспечивает дополнительную улучшенную защитную функцию от испарения Al_2O_3 подложки на основе оксида алюминия. Такое формирование тонкослойного элемента на месте его применения может быть особенно предпочтительным в существующих емкостях, так как он обеспечивает простую и экономичную установку защитной футеровки в виде покрытия на уже существующей огнеупорной футеровке на основе оксида алюминия в камере горения. Существующая огнеупорная футеровка на основе оксида алюминия может быть в виде фасонного огнеупора или в виде монолитного огнеупора, например, в виде литого огнеупора с большой плотностью.

Во время формирования *in situ* вышеупомянутый тонкослойный огнеупорный элемент на основе оксида циркония, т.е. огнеупорный футеровочный элемент на основе Zr с частью на основе Zr в виде покрытия, отверждается путем сочетания высокой температуры, высокого давления и восстановительной атмосферы.

В частном варианте реализации формирование покрытия происходит в несколько этапов *in situ*.

В способе *in situ* происходит нанесение дисперсного порошка или порошковой смеси с образованием покрытия, при этом после нагрева огнеупорного футеровочного элемента на основе Zr на первом этапе до температуры в диапазоне от 100-500°C или по меньшей мере 200-300°C при повышенном давлении 1-20 бар или по меньшей мере 5-10 бар, происходит образование сцепленного покрытия, которое, по меньшей мере, является устойчивым, например, к воде до введения реактивного технологического газа, который может содержать пар, или в котором образуется пар. Температура в диапазоне 100-500°C или по меньшей мере 200-300°C при повышенном давлении 1-20 бар или по меньшей мере 5-10 бар выше точки росы воды в инертной атмосфере (например, в азоте); это означает, что во время первого этапа нагревания вода отсутствует, или присутствуют крайне малые количества воды, или вода не образуется или практически не образуется.

Стойкость к воде является преимущественной характеристикой, поскольку реактивный технологический газ, добавляемый после первого этапа нагревания, может представлять собой синтетический газ, содержащий водород и монооксид углерода, или углеводородсодержащий газ, но также и углеводородсодержащий газ, содержащий пар, и в этом случае особенно важно прочное сцепление покрытия с подложкой, чтобы предотвратить даже частичное смывание покрытия.

На втором этапе нагревания происходит нагревание огнеупорного футеровочного элемента на основе Zr с покрытием, предпочтительно постепенное нагревание, до температуры, превышающей по меньшей мере 1000°C, и предпочтительно нагревание происходит в диапазоне 1100-1300°C в восстановительном реактивном технологическом газе, содержащем водород и монооксид углерода, и при повышенных давлениях, по меньшей мере 10 бар, предпочтительно при давлении 20 бар или более, тем самым получая связанное покрытие (покрытие с прочным сцеплением).

При нагреве покрытия огнеупорного футеровочного элемента на основе Zr применяется *in situ* до температуры в диапазоне 1100-1300°C в восстановительной атмосфере при повышенном давлении будет образовываться поверхностный слой диоксида циркония, который будет прочно связан с огнеупорным материалом на основе Al_2O_3 существующей подложки. Из-за повышенного давления на втором этапе нагревания полученное связанное и спеченное покрытие содержит по меньшей мере 90 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 95 мас.% моноклинного ZrO_2 и/или частично стабилизированного ZrO_2 и/или полностью стабилизированного ZrO_2 , при этом общее содержание тетрагонального и кубического ZrO_2 составляет по меньшей мере 20 мас.%, предпочтительно более 35 мас.% даже при температурах менее 1200°C.

Может происходить постепенное повышение температуры в соответствии с кривой нагрева, которая повышается непрерывно или ступенчато, или это может быть комбинация непрерывного и ступенчатого повышения. Первый и второй этап нагревания могут осуществляться как два отдельных этапа, или они могут выполняться один за другим.

Для производства огнеупорных элементов на основе диоксида циркония больших объемов толщиной до 250 мм, таких как кирпичи, могут использоваться такие же типы сырья, что и для производства огнеупорных элементов с покрытием. Единственным отличием может быть лишь распределение размеров значительно более крупных зерен, при этом используется диоксид циркония с размером зерен до 4 мм.

Состав используемого сырья в партии рассчитывается таким образом, что необходимый минералогический состав фасонного огнеупорного элемента по настоящему изобретению получают после термической обработки. Например, необходимо рассчитать, чтобы суммарное содержание тетрагональной и кубической фазы в диоксидциркониевом сырьевом материале было достаточно высоко, чтобы обеспе-

чить общее содержание тетрагонального и кубического ZrO_2 в конечном продукте, составляющее по меньшей мере 20 мас.%, предпочтительно более 35 мас.%, поскольку даже небольшое количество примесей, например, таких как оксид кремния или оксид алюминия, может привести к измеримому уменьшению суммарного содержания тетрагональной (t) и кубической (c) фаз в используемом диоксидциркониевом сырьевом материале из-за выгорания при повышенных температурах.

В отличие огнеупорных футеровочных элементов на основе Zr с покрытием, уплотнение рассыпчатой смеси происходит почти исключительно во время формования, при котором определяется форма огнеупорного элемента, а не во время термической обработки. Для формования могут использоваться различные известные процессы, в частности, в зависимости от количества изготавливаемых элементов и сложности целевой геометрической формы (см. справочник огнеупорных материалов", указ. соч.). Предпочтительно для формования толстых огнеупорных элементов, например элементов с толщиной 20-250 мм, используются такие процессы, как прессование с помощью гидравлического пресса или трамбовка вручную или литье. Размер частиц в смеси в партии составляет 0-4 мм, предпочтительно 0-2,5 мм. Распределение размеров зерен в смеси в партии, в принципе, может быть любым, при условии, что при таком распределении может осуществляться формование. Из-за более крупного размера зерен обжиг фасонных огнеупорных элементов на основе диоксида циркония происходит при температурах выше 1400°C, предпочтительно более 1600°C, например при 1400-1800°C, для обеспечения достаточной прочности. В соответствии с одним вариантом реализации изобретения прочность обожженных элементов при сжатии в холодном состоянии, определенная в соответствии с EN 993-5, составляет более 30 МПа, предпочтительно 50-200 МПа. Может быть обеспечена объемная плотность в диапазоне 3,80-5,40 г/см³, предпочтительно в диапазоне 4,00-4,80 г/см³. В этом случае объемная плотность определяется в соответствии с требованиями EN 993-1.

Из-за более низкой теплопроводности и соответственно лучших теплоизоляционных свойств по сравнению огнеупорами на основе оксида алюминия с большой плотностью, огнеупорные футеровочные элементы на основе Zr с толстой частью на основе Zr, например, фасонные огнеупорные футеровочные элементы на основе Zr по настоящему изобретению, можно преимущественно использовать в установках, где теплопередача является дополнительным критическим параметром.

Например, в зоне смотровых колодцев емкостей, в которых осуществляется некаталитический процесс, температура на металлическом наружном корпусе камеры горения может достигать критического для материала значения, если рабочая зона таких емкостей имеет футеровку из огнеупоров на основе оксида алюминия с большой плотностью. В таких случаях, чтобы избежать досрочного прекращения работы, абсолютно необходимо принудительное наружное охлаждение. При установке огнеупорного футеровочного элемента на основе оксида циркония вместо огнеупоров на основе оксида алюминия при увеличении толщины слоя оксида циркония можно добиться уменьшения внешней температуры.

Например, в емкостях, в которых осуществляется процесс каталитического парового риформинга, было обнаружено, что даже под нижней облицовкой камеры горения в самой верхней части слоя катализатора происходит улетучивание оксида алюминия из катализатора, если катализатор в основном представляет собой материал на оксидалюминиевой подложке. Улетучивание оксида алюминия может быть уменьшено путем установки в нижней части камеры горения соответствующих толстых огнеупорных футеровочных элементов на основе диоксида циркония для лучшей теплоизоляции. Как описано выше, очень низкое снижение температуры может оказать сильное влияние на степень улетучивания, что также может обеспечить увеличение срока службы катализатора.

Помимо улучшенной устойчивости к улетучиванию материала и предпочтительных теплоизоляционных свойств по сравнению с огнеупорами на основе оксида алюминия, фасонные огнеупорные футеровочные элементы на основе диоксида циркония по настоящему изобретению обеспечивают еще одну предпочтительную характеристику при установке в нижней части камеры горения емкости, в которой осуществляется каталитический процесс. Из-за их большей объемной плотности они менее подвержены движению и смещению потоком жидкого динамического газа в камере горения по сравнению с плотными огнеупорами на основе оксида алюминия с одинаковой толщиной слоя.

Таким образом, настоящим изобретением предоставляется универсальный огнеупорный футеровочный элемент на основе Zr, который может представлять собой огнеупорный материал с покрытием на основе Zr и/или фасонный огнеупорный футеровочный элемент на основе Zr. Различные варианты реализации обеспечивают возможность применить решения для конструкции футеровки, например, в камере горения, не имеющие аналогов, при этом для получения оптимизированной и специализированной футеровки могут использоваться различные предпочтительные характеристики огнеупорных футеровочных элементов на основе Zr, как элементов с покрытием, так и фасонных, с учетом восстановительной атмосферы, повышенных температур и высоких технологических давлений, которые преобладают в камере горения во время ее функционирования.

Настоящее изобретение также относится к огнеупорной футеровке в камере горения, работающей в восстановительной атмосфере, которая включает один или более огнеупорных футеровочных элементов на основе Zr, описанных в настоящем документе.

Примеры и фигуры

Цель изобретения описывается более подробно со ссылкой на прилагаемые схемы и следующие примеры, не имеющие ограничительного характера. Приведенные примеры и схема не должны рассматриваться в качестве ограничения объема настоящего изобретения.

Пример 1.

На фиг. 1 показано электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения огнеупорного футеровочного элемента на основе оксида циркония в виде покрытия огнеупорного материала на основе Al_2O_3 по настоящему изобретению (89-кратное увеличение). Мелкозернистое покрытие без трещин имеет толщину приблизительно 250-300 мкм; оно прочно связано с огнеупором на основе крупнозернистого оксида алюминия.

Кондиционированную порошковую дисперсию с консистенцией, аналогичной малярной краске, наносили слоем толщиной около 500 мкм путем распыления на необработанную поверхность (приблизительно 230×114 мм) огнеупорного кирпича на основе оксида алюминия (содержание Al_2O_3 приблизительно 99,6 мас.%). Средний размер зерна используемого частично стабилизированного расплавленного порошка ZrO_2 составлял 11,75 мкм (лазерная дифракция), а содержание твердых веществ в порошковой дисперсии составляло 68 мас.%. Покрытый и высушенный кирпич подвергали термической обработке при температуре значительно выше $1200^\circ C$. Из-за высушивания и, в частности, термической обработки, покрытие уплотнялось до общей толщины приблизительно 250 мкм, что преимущественно сопровождалось образованием очень высокой прочности, а покрытие превосходно связывалось с подложкой на основе оксида алюминия.

Общее содержание тетрагонального и кубического ZrO_2 в макроскопическом покрытии без трещин при определении методом рентгеновской порошковой дифракции составляло 46 мас.%, измеренное содержание оксида кремния составляло 0,20 мас.%, а содержание оксида алюминия составляло 3,30 мас.%.

Для дальнейших испытаний из кирпича были взяты образцы с покрытием размером приблизительно $65 \times 45 \times 20$ мм, что соответствует 65×45 мм поверхности рабочей поверхности. Образец нагревали до температуры приблизительно $950^\circ C$, а затем осуществляли его резкое охлаждение холодной водой. Даже после четырех дальнейших циклов быстрых изменений температуры (нагревание и резкое охлаждение водой) образования трещин на макроскопическом уровне обнаружено не было. Второй образец подвергался термоциклированию пять раз в диапазоне от комнатной температуры приблизительно до $1400^\circ C$. Скорость нагрева и охлаждения составляла приблизительно $100^\circ C/ч$, однако, как и в случае, описанном выше, видимых повреждений обнаружено не было. После повторных циклов быстрых изменений температуры отслоения покрытия не наблюдалось, т.е. было обнаружено, что покрытие было прочно связано с подложкой.

Примеры 2 и 3.

При изготовлении фасонных огнеупорных футеровочных элементов на основе Zr производилось формирование кирпичей из материалов двух различных составов, толщина кирпичей составляла около 100 мм, а масса - приблизительно 10-15 кг, при этом использовался процесс одноосного прессования (давление прессования приблизительно 80 МПа). После высушивания производился обжиг кирпичей при $1720^\circ C$. Состав партии сырья по примеру № 2, доводили таким образом, чтобы общее содержание тетрагонального и кубического ZrO_2 после обжига составляло приблизительно 90 мас.%, при этом полностью стабилизированный плавный ZrO_2 использовался в качестве сырьевой основы. Соответствующим образом, состав по примеру № 3 рассчитывали таким образом, чтобы общее содержание тетрагонального и кубического ZrO_2 после обжига составляло 20 мас.% с использованием смеси моноклинного и частично стабилизированного плавного ZrO_2 . В примерах № 2 и 3 использовали размер зерна 0-2,5 мм, при этом количество фракции гранулометрического состава менее 63 мкм составляло приблизительно 25 мас.%.

После обжига кирпич по примеру № 2 приобрел следующие свойства: объемная плотность - $4,60 \text{ г/см}^3$, прочность при сжатии в холодном состоянии - 70 МПа, содержание SiO_2 - 0,10 мас.%, содержание Al_2O_3 - 0,31 мас.%, общее содержание тетрагонального и кубического ZrO_2 - 87 мас.%; на макроскопическом уровне образования трещин обнаружено не было. Образец кирпича также обрабатывали термоциклированием пять раз в диапазоне температур от комнатной температуры приблизительно до $1400^\circ C$, повреждений на макроскопическом уровне обнаружено не было. Скорость нагрева и охлаждения составляла приблизительно $100^\circ C/ч$.

У кирпичей по примеру № 3 было обнаружено сильное растрескивание уже после производственного обжига. Измеренное общее содержание тетрагонального и кубического ZrO_2 составляло 17 мас.% (содержание SiO_2 составляло 0,40 мас.%, содержание Al_2O_3 составляло 0,20 мас.%).

Улучшенные характеристики огнеупорных футеровочных элементов на основе диоксида циркония по настоящему изобретению, как в варианте с покрытием, так и в исполнении из кирпича (фасонного огнеупора), были успешно продемонстрированы в камере горения емкости для промышленного производства синтетического газа с использованием каталитического процесса. Во время демонстрации материал подвергался неоднократному термоциклированию. Было показано, что материалы на основе диоксида циркония обладают лучшими характеристиками по сравнению с обычными глиноземными кирпи-

чами. Снижение улетучивания материала снизилось до 85%, после процесса материал сохранил свою структурную целостность и стабильность.

На фиг. 2a и 2b показана камера горения в реакторе газификации, которая может входить в состав секции получения синтез-газа установки для производства химических веществ, таких как метанол, аммиак и синтетическое топливо. Исходный поток подается в верхней части блока газификации через линию (1) и преобразуется в H_2 и CO в камере горения (b) с помощью горелки (a), при этом по линии (2) осуществляется подача воздуха или кислорода. Полученный синтез-газ покидает риформер через линию выпускного канала (3). Вокруг камеры горения (b) расположена футеровка камеры горения, включающая стенные плитки (c) и разделительный канал (d) и/или разделительный слой (d), отделяющий секции, расположенные далее по ходу процесса. На фиг. 2b слой, отделяющий секцию, расположенную на следующем этапе процесса, выполнен в виде проницаемого слоя огнеупорного прижимающего материала (d), размещенного над неподвижным слоем гранул катализатора (e) и отделяющего камеру горения от расположенного ниже слоя катализатора. Самая верхняя поверхность разделительного слоя (d) выступает в качестве нижней футеровки камеры горения. Горелка (a) может представлять собой обычную горелку с насадкой, но зачастую могут использоваться более сложные горелки, в том числе горелки с завихрителем. С помощью таких горелок получают поток с высокой скоростью, достаточной для перемещения гранул катализатора. Такое движение приводит к размолу катализатора, что приводит к разрушению гранул катализатора и загрязнению слоя образовавшейся пылью. Чтобы не допустить этого, в верхней части слой покрыт большими кусками огнеупорного прижимающего материала, которые, как правило, изготовлены из материала с высоким содержанием оксида алюминия, изготовленного гидравлическим прессованием, или из литого огнеупорного материала. Куски такого материала намного больше гранул катализатора и не подвержены влиянию движения газа.

На фиг. 3a и 3b показаны варианты реализации огнеупорных элементов 4 на основе Zr по настоящему изобретению. На фиг. 3a огнеупорный элемент на основе Zr состоит только из одной детали 5 на основе Zr. Т.е. огнеупорный элемент на основе Zr представляет собой фасонный огнеупор в виде твердого кирпича. На фиг. 3b огнеупорный элемент на основе Zr включает часть 5 на основе Zr в виде покрытия на фасонном огнеупоре 7, таком как огнеупор на основе оксида алюминия. Огнеупорная футеровка по настоящему изобретению может включать твердые кирпичи (фасонные огнеупоры), как показано на фиг. 3a, и/или кирпичи с покрытием, как показано на фиг. 3b.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Фасонный и обожженный циркониевый огнеупорный материал на основе гранулированного стабилизированного плавленного циркониевого исходного материала с низким содержанием оксида кремния для внутренней футеровки камеры горения в емкости, в которой получают синтетический газ, содержащий H_2 и CO, при восстановительных условиях, состоящий по существу из кристаллического циркония, причем обожженный огнеупорный материал содержит общее количество тетрагонального и кубического ZrO_2 , измеренное с помощью анализа с использованием рентгеновской порошковой дифрактометрии, по меньшей мере 20 мас.%, причем содержание Al_2O_3 составляет 0,05-6 мас.% и при этом содержание SiO_2 связующей фазы материала составляет менее 1,5 мас.%.

2. Фасонный и обожженный циркониевый огнеупорный материал по п.1, отличающийся тем, что общее количество тетрагонального и кубического ZrO_2 составляет более 35 мас.%, содержание Al_2O_3 составляет 0,2-3,5 мас.% и содержание SiO_2 связующей фазы материала составляет менее 0,5 мас.%.

3. Фасонный и обожженный циркониевый огнеупорный материал по п.1 или 2, отличающийся тем, что циркониевый огнеупорный материал выполнен в виде слоя покрытия на огнеупорном материале на основе Al_2O_3 .

4. Фасонный и обожженный циркониевый огнеупорный материал по п.3, отличающийся тем, что толщина слоя покрытия составляет по меньшей мере 100 мкм, предпочтительно 100-800 мкм, предпочтительно более 150 мкм, более предпочтительно 150-500 мкм.

5. Фасонный и обожженный циркониевый огнеупорный материал по любому из пп.3 или 4, отличающийся тем, что средний размер зерна исходного материала составляет 2,5-50 мкм, например 5-25 мкм.

6. Фасонный и обожженный циркониевый огнеупорный материал по любому из пп.1 и 2, отличающийся тем, что огнеупорный материал выполнен в виде кирпича.

7. Фасонный и обожженный циркониевый огнеупорный материал по п.6, отличающийся тем, что кирпич имеет объемную плотность 3,80-5,40 г/см³, например 4,00 и 4,80 г/см³.

8. Применение фасонного и обожженного циркониевого огнеупорного материала по любому из пп.1-7 для установки по меньшей мере части внутренней огнеупорной футеровки камеры горения емкости для получения синтетического газа, богатого H_2 и CO, в восстановительной атмосфере при температурах выше 1000°C и давлениях более 20 бар, причем температура на выходе из емкости ниже 1100°C.

9. Камера горения, функционирующая в восстановительной атмосфере, причем огнеупорная футеровка содержит фасонный и обожженный циркониевый огнеупорный материал по любому из пп.1-7.

10. Камера горения, функционирующая в восстановительной атмосфере, по п.9, отличающаяся тем, что толщина фасонного и обожженного циркониевого огнеупорного материала составляет 100 мкм - 250 мкм, например 150 мкм - 160 мкм.

11. Камера горения, функционирующая в восстановительной атмосфере, по п.9 или 10, отличающаяся тем, что фасонный и обожженный циркониевый огнеупорный материал образует по меньшей мере часть огнеупорной футеровки камеры горения, включая по меньшей мере часть футеровки стенки внутренней рабочей поверхности и/или перегородку к секциям, расположенным далее по ходу процесса.

12. Способ производства фасонного и обожженного циркониевого огнеупорного материала, включающий следующие этапы:

придание формы смеси на основе гранулированного стабилизированного плавленного циркониевого исходного материала с низким содержанием оксида кремния по пп.1-7, обжиг при температуре выше 1400°C,

причем получают фасонный и обожженный циркониевый огнеупорный материал, содержащий общее количество тетрагонального и кубического ZrO_2 , измеренное с помощью анализа с использованием рентгеновской порошковой дифрактометрии, по меньшей мере 20 мас.%, причем содержание Al_2O_3 составляет 0,05-6 мас.% и содержание SiO_2 связующей фазы материала составляет менее 1,5 мас.%.

13. Способ по п.12, в котором обжиг осуществляют при температуре выше 1600°C, предпочтительно при температуре 1400-1800°C.

14. Способ по п.12, отличающийся тем, что общее количество тетрагонального и кубического ZrO_2 составляет более 35 мас.%, содержание Al_2O_3 составляет 0,2-3,5 и содержание SiO_2 связующей фазы материала составляет менее 0,5 мас.%.

15. Способ производства фасонного и обожженного циркониевого огнеупорного материала, выполненного в виде слоя покрытия на огнеупорном материале на основе оксида алюминия, при этом указанный способ включает следующие этапы:

а) предоставление фасонного огнеупорного материала на основе Al_2O_3 ,

б) нанесение порошковой дисперсии, содержащей гранулированный стабилизированный плавленный исходный материал диоксида циркония по пп.1-7 в форме кондиционированной несущей текучей среды, на по меньшей мере одну поверхность фасонного огнеупорного материала на основе Al_2O_3 и

в) высушивание нанесенной порошковой дисперсии с последующей термической обработкой при температуре выше 1200°C, причем получают связанное покрытие, при этом слой связанного покрытия содержит общее количество тетрагонального и кубического ZrO_2 , измеренное с помощью анализа с использованием рентгеновской порошковой дифрактометрии, по меньшей мере 20 мас.%, причем содержание Al_2O_3 составляет 0,05-6 мас.% и при этом содержание SiO_2 связующей фазы материала составляет менее 1,5 мас.%.

16. Способ по п.15, в котором на стадии в) высушивание нанесенной порошковой дисперсии с последующей термической обработкой осуществляют при температуре 1200-1800°C.

17. Способ по п.15, в котором на стадии а) предоставление фасонного огнеупорного материала на основе Al_2O_3 осуществляют дополнительно с соответствующей очисткой поверхности, на которую наносят покрытие.

18. Способ по п.15, отличающийся тем, что общее количество тетрагонального и кубического ZrO_2 составляет более 35 мас.%, содержание Al_2O_3 составляет 0,2-3,5 и содержание SiO_2 связующей фазы материала составляет менее 0,5 мас.%.

19. Способ производства фасонного и обожженного циркониевого огнеупорного материала, выполненного в виде слоя покрытия, по п.15 или 18, отличающийся тем, что порошковую дисперсию наносят одним из способов из следующей группы: распыление, покраска, погружение и отливка.

20. Способ по п.19, отличающийся тем, что вязкость порошковой дисперсии составляет 2000-6000 МПа·с.

21. Способ по любому из пп.15-20, отличающийся тем, что средний размер зерна в порошковой дисперсии, содержащей порошок стабилизированного плавленного исходного материала ZrO_2 , находится в диапазоне приблизительно 2,5-50 мкм, в частности в диапазоне 5-25 мкм.

22. Способ по любому из пп.15-21, отличающийся тем, что порошковую дисперсию наносят один или более раз, причем получают связанное покрытие, толщина которого составляет по меньшей мере 100 мкм, предпочтительно 100-800 мкм, предпочтительно более 150 мкм, более предпочтительно 150-500 мкм.

23. Способ образования *in situ* фасонного и обожженного циркониевого огнеупорного материала в виде слоя покрытия на подложке из по меньшей мере одного огнеупорного основного материала, причем обожженный огнеупорный материал содержит общее количество тетрагонального и кубического ZrO_2 , измеренное с помощью анализа с использованием рентгеновской порошковой дифрактометрии, по меньшей мере 20 мас.%, причем содержание Al_2O_3 составляет 0,05-6 мас.% и при этом содержание SiO_2 связующей фазы материала составляет менее 1,5 мас.%, при этом указанный способ включает следующие этапы:

нанесение одного или более слоев порошковой дисперсии или дисперсии смеси порошков, содер-

жащих порошок или смесь порошков на основе стабилизированного плавленного ZrO_2 с примесью порошкообразного Al_2O_3 , при этом минералогический состав порошка или смеси порошков на основе стабилизированного плавленного ZrO_2 рассчитывают таким образом, что необходимый минералогический состав связанного покрытия получают после термической обработки, нагрев до первой температуры при первом давлении на первом этапе нагревания, причем происходит образование сцепленного покрытия, и нагревание до температуры выше $1000^\circ C$ при втором давлении на втором этапе нагревания, причем происходит образование связанного слоя покрытия.

24. Способ по п.23, в котором нагревание на втором этапе нагревания при втором давлении осуществляют до температуры выше $1100^\circ C$, предпочтительно до температуры $1100-1300^\circ C$.

25. Способ по п.23, отличающийся тем, что общее количество тетрагонального и кубического ZrO_2 составляет более 35 мас.%, содержание Al_2O_3 составляет 0,2-3,5 и содержание SiO_2 связующей фазы материала составляет менее 0,5 мас.%.
26. Способ по одному из пп.23-25, отличающийся тем, что содержание SiO_2 в связующей фазе слоя покрытия составляет менее 2,0 мас.%, в частности менее 1,5 мас.%, предпочтительно менее 0,5 мас.%, и/или при этом слой покрытия содержит 0,05-6 мас.% Al_2O_3 , предпочтительно 0,2-3,5 мас.% Al_2O_3 .

27. Способ по одному из пп.23-26, отличающийся тем, что по меньшей мере один огнеупорный материал подложки содержит оксиды алюминия и/или керамические материалы на основе оксида алюминия.

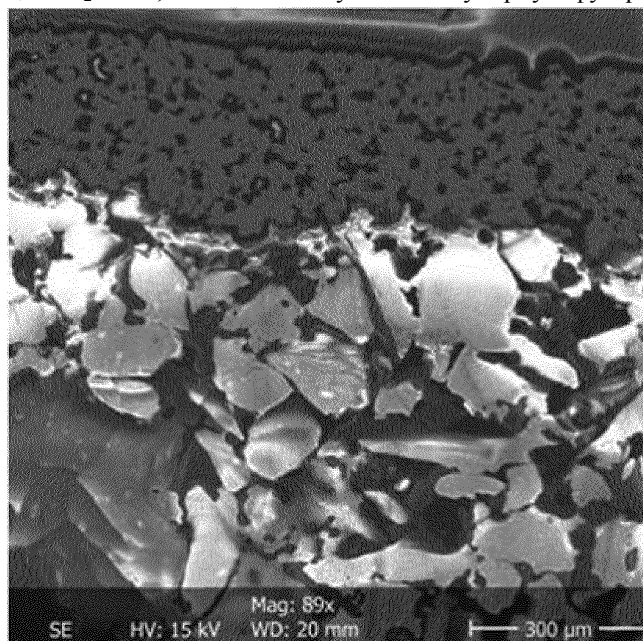
28. Способ по любому из пп.23-27, отличающийся тем, что первая температура составляет по меньшей мере $200-300^\circ C$, например $200-500^\circ C$, а первое давление составляет 1-20 бар, например 5-10 бар.

29. Способ по любому из пп.23-28, отличающийся тем, что второе давление составляет по меньшей мере 10 бар, например по меньшей мере 20 бар, например 20-150 бар.

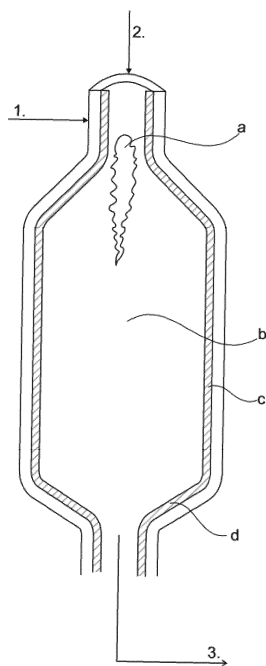
30. Способ по любому из пп.23-29, отличающийся тем, что атмосфера на первом этапе нагревания содержит инертный газ.

31. Способ по любому из пп.23-30, отличающийся тем, что атмосфера на втором этапе нагревания содержит водород и монооксид углерода или углеводородсодержащий газ, или углеводородсодержащий газ, содержащий пар.

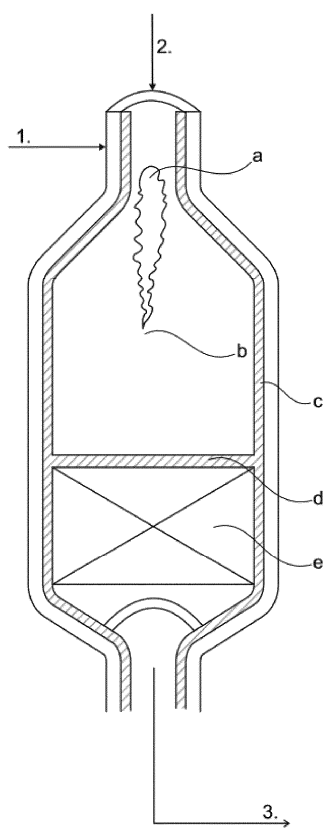
32. Способ по любому из пп.23-31, отличающийся тем, что в камере горения для получения синтетического газа, содержащего H_2 и CO , по пп.9-11 получают огнеупорную футеровку.



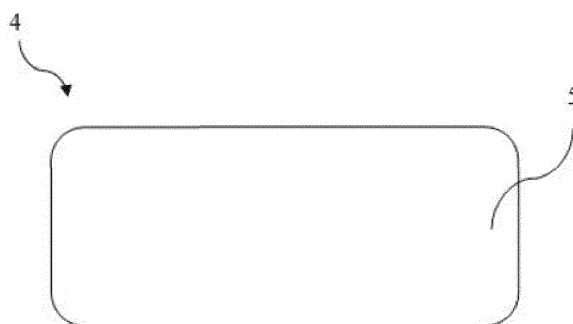
Фиг. 1



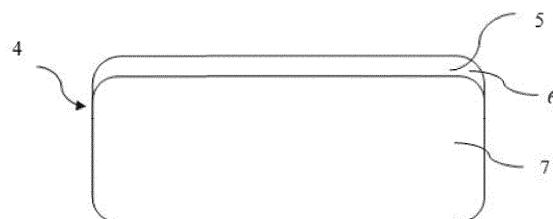
Фиг. 2а



Фиг. 2б



Фиг. 3a



Фиг. 3b

