

Кириллов Андрей Олегович

ПОРИСТЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
НА ОСНОВЕ Al_2O_3 -SiC-SiO₂-MgO
ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ФИЛЬТРАЦИИ И КАТАЛИЗЕ

Специальность 2.6.17 – Материаловедение

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук (ИСМАН)

Научный руководитель **Капустин Роман Дмитриевич**
кандидат технических наук,
старший научный сотрудник ИСМАН

Официальные оппоненты **Ситников Александр Андреевич**
доктор технических наук, профессор, директор
производственного внедренческого комплекса прикладных
исследований и разработок, Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Алтайский государственный технический университет им.
И.И. Ползунова», г. Барнаул

Шустов Вадим Сергеевич
кандидат технических наук, научный сотрудник лаборатории
физикохимии поверхности и ультрадисперсных порошковых
материалов, Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт металлургии и материаловедения
им. А.А. Байкова Российской академии наук, г. Москва

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования **Самарский**
государственный технический университет, г. Самара

Защита диссертации состоится « 24 » июня 2026 года в 10.00 на заседании диссертационного совета 24.1.124.01 созданного на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук (ИСМАН), по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д.8.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИСМАН и на сайте:
https://www.ism.ac.ru/n_struct/dsc/annonces/kirillov/kirillov.pdf

Отзывы на автореферат диссертации (в двух экземплярах, заверенных печатью организации) просьба направлять по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна д. 8, ИСМАН, Диссертационный совет 24.1.124.01. и по электронной почте petrov@ism.ac.ru

Автореферат разослан « _____ » _____ 2026 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
к.т.н.



Петров Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Развитие нефтехимической, энергетической и химической отраслей промышленности сопровождается возрастающей потребностью в пористых материалах, предназначенных для фильтрации газов и жидкостей, а также в качестве носителей для катализаторов, работающих в условиях высоких температур и агрессивных сред. В этой связи особый интерес представляют пористые керамические материалы на основе оксида алюминия, характеризующиеся высокой термостойкостью, химической инертностью и стабильностью физико-механических свойств.

В настоящее время для получения пористой керамики на основе Al_2O_3 применяются различные технологические подходы, включая пенообразование, метод реплики шаблона, использование выгорающих добавок и аддитивные технологии. Однако данные методы, как правило, отличаются высокой энергоёмкостью, многостадийностью, длительностью технологического цикла либо ограниченными возможностями управления параметрами порового пространства, что существенно снижает их промышленную привлекательность. Одним из перспективных способов получения таких материалов является метод подбора гранулометрического состава порошков, отличающийся технологической простотой, воспроизводимостью и возможностью управления параметрами порового пространства. Вместе с тем реализация данного метода для керамики на основе Al_2O_3 требует высоких температур спекания, что обуславливает необходимость применения спекающих добавок.

Для снижения температуры спекания и интенсификации процессов массопереноса в материалах на основе Al_2O_3 традиционно используют спекающие добавки MgO и SiO_2 , образующие эвтектику при $1350\text{ }^\circ\text{C}$. Однако физико-механические характеристики пористой керамики, получаемой в рамках данной системы, часто оказываются недостаточными, что обуславливает актуальность поиска дополнительных спекающих добавок. В этом контексте перспективным является использование карбида кремния, обладающего высокой твёрдостью и износостойкостью. Кроме того, частичное окисление SiC при термических воздействиях с образованием *in situ* активного SiO_2 позволяет повысить энергоэффективность синтеза, интенсифицируя процессы спекания при более низких температурах. В связи с этим введение карбида кремния в качестве спекающей добавки в систему Al_2O_3 - MgO - SiO_2 является перспективным решением. Вместе с тем систематические исследования, направленные на получение пористой керамики на основе Al_2O_3 - SiO_2 - MgO с добавлением SiC при эффективном управлении параметрами порового пространства и физико-механическими характеристиками, практически отсутствуют, что подчёркивает актуальность данного направления.

Применение совокупности вышеперечисленных способов и подходов позволит эффективно получать керамические материалы с контролируемыми параметрами пористой структуры и высокими физико-механическими характеристиками.

Актуальность работы подтверждается ее выполнением по проектам: конкурс УМНИК 2020 №16394ГУ/2021 от 26.05.2021, проект РНФ № 23-13-00085.

Целью работы является установление закономерностей фазо- и структурообразования при синтезе пористых керамических материалов на основе Al_2O_3 - SiC - SiO_2 - MgO , с разработкой способов и методов обеспечения заданных параметров порового пространства и физико-механических характеристик для применения в фильтрации и катализе.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Подобрать рецептуры исходных смесей, параметры формования и режимы спекания пористых керамических материалов на основе Al_2O_3 - SiC - SiO_2 - MgO .

2. Установить закономерности влияния соотношения исходных компонентов, параметров формования и режимов спекания на фазовый состав, структуру и физико-механические свойства пористых керамических материалов на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-SiO}_2\text{-MgO}$.

3. Исследовать влияние гранулометрического состава порошков Al_2O_3 на процессы фазо- и структурообразования получаемых материалов для обеспечения предварительно заданных параметров порового пространства (пористость, размер пор, извилистость, удельная поверхность) и физико-механических характеристик (проницаемость, прочность).

4. Разработать научные основы технологии получения длинномерных керамических изделий цилиндрической, в том числе трубчатой формы на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-SiO}_2\text{-MgO}$, обеспечивающих заданные параметры порового пространства для применения в процессах фильтрации и катализа.

Научная новизна работы

1. Установлены закономерности фазо- и структурообразования, а также изменения параметров порового пространства пористых керамических материалов на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-SiO}_2\text{-MgO}$ в зависимости от соотношения исходных компонентов. Показано, что недостаточное либо избыточное содержание мелкодисперсных добавок приводит к снижению механических характеристик.

2. Определены технологические параметры получения пористой керамики на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-SiO}_2\text{-MgO}$ с контролируемыми характеристиками порового пространства, обеспечивающие оптимальное сочетание пористости ($\sim 40\%$), газопроницаемости ($\sim 3 \text{ мкм}^2$) и размеров пор ($\sim 1,3 \text{ мкм}$) для фильтрационных и каталитических применений. Установлено, что повышение температуры спекания с 1100 до 1300 °С обеспечивает увеличение прочности на изгиб в 3 раза за счёт структурно-фазового упрочнения, а повышение давления прессования с 20 до 40 МПа увеличивает прочность еще в 2 раза (до 23,3 МПа) практически без уменьшения размера пор, проницаемости и пористости.

3. Впервые установлены зависимости параметров порового пространства и физико-механических характеристик пористой керамики на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-SiO}_2\text{-MgO}$ от среднего размера частиц наполнителя (от 25 до 250 мкм). Показано, что с увеличением размера частиц наполнителя возрастают размер пор и проницаемость, но снижается удельная поверхность материала. Это приводит к росту количества связующей фазы (индиалита) в межчастичном пространстве и утолщению контактных площадок с повышением прочности на изгиб до 25 МПа. Установлено, что наполнители с размером частиц 50 и 100 мкм обеспечивают оптимальное сочетание параметров порового пространства и физико-механических характеристик для применения в фильтрации и катализе.

4. Впервые разработаны научные основы технологии получения каталитически активных пористых керамических конвертеров трубчатой конфигурации на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-SiO}_2\text{-MgO}$, модифицированных WO_3 и Re_2O_7 для процессов дегидрирования $\text{C}_8\text{-C}_9$ углеводородов. Установлено, что устойчивость к зауглероживанию конвертеров, полученных методом замешивания каталитических добавок в шихту, в 10 раз превышает устойчивость конвертеров, полученных методом золь-гель и промышленные решения на основе наиболее распространенных катализаторов гранулированного типа.

Практическая значимость работы

1. Разработаны составы и технологические режимы получения пористой керамики на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-SiO}_2\text{-MgO}$ с открытой пористостью до 43,5 %, газопроницаемостью от 0,36 до 10,73 мкм^2 и прочностью на изгиб до 25 МПа. Достигнутые в рамках работы научные результаты позволяют получать широкий ассортимент функциональных керамических материалов и изделий

на их основе с различными эксплуатационными свойствами, в том числе для использования в качестве фильтров различного назначения и каталитических конвертеров.

2. Разработаны технологические схемы получения длинномерных изделий на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-SiO}_2\text{-MgO}$, которые обладают открытой пористостью на уровне 41 %, проницаемостью 3 мкм^2 и прочностью на изгиб 21,5 МПа. Использование промышленно доступного сырья и одностадийность технологической схемы создают условия для масштабирования производства.

3. Разработан способ получения каталитического конвертера на основе Al_2O_3 для дегидрирования $\text{C}_8\text{-C}_9$ углеводородов (патент РФ на изобретение № 2817351 от 15.04.2024 г.).

Основные положения, выносимые на защиту

1. Результаты исследования влияния соотношения и гранулометрического состава исходных компонентов, параметров формования и режимов спекания на фазовый состав, структуру и физико-механические свойства пористых керамических материалов и изделий на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-SiO}_2\text{-MgO}$ различной формы (дисковые и длинномерные трубчатые).

2. Результаты исследования влияния способа введения каталитически активных компонентов на структуру, параметры порового пространства и каталитические свойства конвертеров на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-SiO}_2\text{-MgO}$.

3. Способ получения пористых керамических каталитических конвертеров трубчатой конфигурации на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-SiO}_2\text{-MgO}$ с введением каталитически активных компонентов в исходные шихты.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности, по которой она рекомендуется к защите

Диссертационная работа «Пористые керамические материалы на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-SiO}_2\text{-MgO}$ для применения в фильтрации и катализе» соответствует паспорту научной специальности: 2.6.17 – «Материаловедение» (отрасль науки – технические), в частности направлениям исследований:

✓ п. 2. «Установление закономерностей физико-химических и физико-механических процессов, происходящих в гетерогенных и композиционных структурах»;

✓ п. 4. «Разработка физико-химических и физико-механических процессов формирования новых неметаллических и композиционных материалов, обладающих уникальными функциональными, физико-механическими, ... эксплуатационными и технологическими свойствами ...»;

✓ п. 6. «... определение физико-механических и эксплуатационных свойств неметаллических и композиционных материалов ...»;

✓ п. 16. «Создание неметаллических и композиционных материалов, способных эксплуатироваться в экстремальных условиях: агрессивные среды, повышенные температуры, механические нагрузки, вакуум и др».

Апробация работы

Основные результаты и положения диссертации докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: III Международная научно-практическая конференция «Физика конденсированного состояния и ее приложения», 2020 г., г. Стерлитамак; XXXIII симпозиум «Современная химическая физика», 2021 г., г. Туапсе; XIX Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», 2022 г., г. Москва.

Публикации по теме диссертации

По теме диссертационной работы опубликовано 9 печатных работ, в том числе 6 статей в реферируемых научных журналах, входящих в Перечень ВАК и базы данных Web of Science и Scopus, и 3 тезиса в сборниках научных трудов перечисленных выше конференций, получен 1 патент РФ.

Личный вклад автора

Автором выполнен анализ литературных данных по теме исследования, совместно с научным руководителем сформулированы цели и задачи работы. При непосредственном участии автора были проведены экспериментальные исследования по синтезу пористых керамических материалов, изучению влияния технологических параметров на структуру и свойства материалов, разработке и испытанию каталитических конвертеров, выполнен количественный и качественный анализ полученных данных, на основе которых обобщены и сделаны соответствующие выводы. Автор принимал непосредственное участие в формулировке основных положений диссертации, написании статей и результатов работы, представленных на научно-практических конференциях.

Достоверность полученных результатов

Достоверность результатов, представленных в диссертации, обеспечивается применением современных приборов и методов анализа состава и структуры материалов, воспроизводимостью результатов, применением статистической обработки данных, а также соответствием результатов, полученных с помощью различных методов. Также достоверность полученных результатов подтверждена публикациями их в высокорейтинговых отечественных и зарубежных научных журналах, докладами и обсуждениями результатов на конференциях и симпозиумах, патентом РФ на изобретение.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа содержит введение, 5 глав, выводы, список использованных источников. Общий объем работы составляет 129 страниц, включая 48 рисунков, 5 таблиц и библиографию из 157 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении описана актуальность темы диссертации, поставлены цель и задачи исследования, отражены научная новизна, практическая значимость работы и основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе обобщены литературные данные о видах пористых материалов, их классификации, видах пор и их конфигурации. Приведены сведения о необходимых характеристиках пористого керамического материала в зависимости от области применения. Рассмотрены основные методы получения пористой керамики, проанализированы их преимущества и недостатки. Рассмотрены основные способы модификации пористых керамических материалов каталитически активными добавками. На основе анализа литературных данных сформулированы цель и задачи исследования.

Во второй главе приведены характеристики используемых в работе порошковых материалов, изложена методика подготовки порошковых материалов и проведения экспериментов, приведены методики испытаний для исследования свойств полученных материалов.

Для проведения экспериментов по синтезу пористых керамических материалов были использованы порошковые смеси на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (наполнитель) с средним размером частиц $D_{50} = 25, 50, 100, 250$ мкм и спекающих добавок (связующих) SiC, MgO, SiO₂. Спекающие добавки SiC, MgO, SiO₂ смешивались в соотношении 2:1:1 (суммарно 13 мас. %) и обладали средним

размером частиц $D_{50} = 2, 3, 5$ мкм соответственно. Дополнительно в качестве функциональной связующей добавки использовался мелкодисперсный порошок $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($D_{50} = 7$ мкм). Добавки смешивали с наполнителем $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ сухим способом в барабане с корундовыми мелющими телами (массовое соотношение мелющие шары: шихта = 1 : 1) в течение 2 ч при скорости вращения 30 об/мин. После смешивания, в полученную смесь вводили временные технологические связующие (водный раствор поливинилового спирта (2 мас. %) и натриевое жидкое стекло). Из полученных порошкообразных масс прессовали заготовки при давлении от 20 до 40 МПа, которые затем сушили при температуре 50 °С в течение 48 часов. Термообработка заготовок осуществлялась в лабораторной камерной электропечи при максимальных температурах от 1100 до 1300 °С в течение 1 часа. После спекания проводили исследования свойств и структуры полученных материалов.

Фазовый состав образцов определялся методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре «ДРОН-3М». Качественный РФА выполнялся в программе Crystallographica Search Match. Количественный рентгенофазовый анализ (КРФА) был выполнен методом Ритвельда. Исследование микроструктуры образцов проводилось на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss Ultra Plus с модулем для энергодисперсионного анализа INCA Energy 350 XT Oxford Instruments. Механическую прочность керамических образцов измеряли на испытательной машине МИМ.2-100 с трёхточечными опорами по ГОСТ 8462 – 75. Коэффициент газопроницаемости рассчитывался на основании измерений расхода воздуха через полученные образцы согласно ГОСТ 11573-2022. Определение открытой пористости и плотности для керамических материалов проводили с помощью метода гидростатического взвешивания (ГОСТ 2409–95). Исследование параметров порового пространства синтезированных материалов производилось методом ртутной порометрии. Измерение эквивалентных гидравлических диаметров поровых каналов осуществлялось методом точки пузырька по ГОСТ 26849-86.

Для апробации полученной керамики в процессах катализа, ее модифицировали каталитически активными добавками двумя методами: методом золь-гель и методом смешения. Метод смешения предусматривает введение каталитически активных добавок на этапе приготовления порошковой смеси. Для модификации методом золь-гель, экспериментальные образцы синтезированной керамики пропитывали различными каталитическими добавками. Пропитанный образец сушили при температуре (120 °С). После просушки образец подвергали термообработке в муфельной печи при 500 °С в течение 30 мин. По завершении термообработки образец взвешивали и при необходимости стадию нанесения повторяли.

Таблица 1 – Соотношение компонентов конвертера в соответствии со способом изготовления, мас. %

Каталитические компоненты / состав подложки	Нанесенные компоненты, мас. %					Подложка, мас. %
	K ₂ O	CeO ₂	Re ₂ O ₇	WO ₃	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	
[Re,W]/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ЗГ)	0,05	0,01	0,05	0,05	4,86	94,98
W/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ЗГ)	0,05	0,01	-	0,05	4,25	95,64
[Re,W]/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (СМ)	-	-	2,5	2,5	-	95
W/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (СМ)	-	-	-	2,5	-	97,5

В результате модификации экспериментальных образцов синтезированной керамики каталитическими добавками методами золь-гель и смешения, были получены образцы составов, указанных в таблице 1. Общее количество нанесенных компонентов во всех случаях составляло до 5 мас. % относительно веса модифицируемого конвертера.

Для исследования каталитических свойств конвертер устанавливали в проточный реактор (подробное описание установки представлено в тексте диссертации). После подготовительных процедур, происходил процесс дегидрирования модельного углеводорода (кумола).

Третья глава посвящена получению пористых керамических материалов на основе наполнителя Al_2O_3 и связки на основе $SiC-SiO_2-MgO$ с варьированием их соотношения, давления прессования и температуры спекания.

Для исследования влияния количества наполнителя и связки на структуру, фазовый состав и механические свойства продуктов синтеза были приготовлены составы с соотношением Al_2O_3 ($D_{50} = 100$ мкм) / $SiC-SiO_2-MgO$ / Al_2O_3 ($D_{50} = 7$ мкм), мас. %: 80/13/7; 70/13/17; 60/13/27; 50/13/37 (в дальнейшем обозначены в зависимости от содержания наполнителя: 80 %, 70 % и т.д.), скомпактированы при давлении 40 МПа и спечены при максимальной температуре 1300 °С. В результате синтеза, были получены дискообразные образцы диаметром 40 мм и высотой 10 мм.

По результатам СЭМ (рисунок 1), микроструктура материала на фотографиях крупного масштаба (масштаб 1 мм) выглядит однородной вплоть до достижения минимального значения 70 % содержания наполнителя. При дальнейшем уменьшении количества наполнителя происходит избыточное накопление мелкодисперсных добавок и их агломерация друг с другом, что хорошо наблюдается на фотографиях с масштабом 100 мкм.

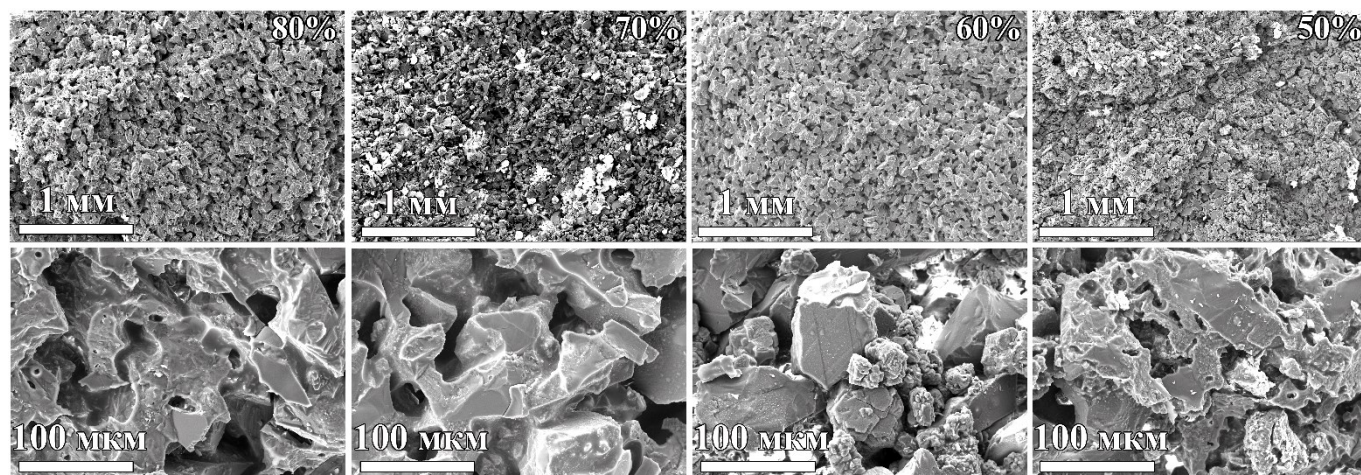


Рисунок 1 – Микроструктура излома образцов на основе Al_2O_3 с различным содержанием наполнителя

Избыток мелкодисперсных добавок приводит к росту и утолщению оплавленных прослоек продуктов синтеза по границам соприкосновения каркасообразующих элементов структуры, а также в пустотах между ними. Утолщенные прослойки становятся зонами концентрации напряжений и предпочтительными путями хрупкого разрушения, снижая прочность и трещиностойкость материала. Таким образом, минимально возможное содержание наполнителя порядка 50–60 % ограничено прежде всего ухудшением физико-механических характеристик материала, а оптимальным содержанием наполнителя для данной системы является область от 70 до 80 %.

На рисунке 2 показаны дифрактограммы серии образцов на основе Al_2O_3 в зависимости от содержания мелкодисперсных связующих. Видно, что с увеличением количества мелкодисперсных частиц в исходной шихте возрастают рефлексы муллита ($Al_6Si_2O_{13}$), шпинели ($MgAl_2O_4$) и индиалита ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$) с одновременным уменьшением рефлексов корунда (Al_2O_3).

Согласно теории спекания, увеличение доли мелкодисперсного Al_2O_3 интенсифицирует процессы поверхностной и граничной диффузии. Высокая реакционная способность мелкодисперсного Al_2O_3 приводит к тому, что он в первую очередь вступает в реакцию с MgO с образованием шпинели, как наиболее термодинамически предпочтительной. После полного

исчерпания MgO, избыток мелкодисперсного Al₂O₃ более активно взаимодействует с SiO₂, интенсифицируя реакцию муллитообразования. Данный механизм подтверждается результатами РФА (рисунок 2), которые показывают, что с ростом содержания мелкодисперсного Al₂O₃ в системе интенсифицируется образование преимущественно муллита, а не шпинели. При этом количество синтезированного индиалита ограничивается, в первую очередь, доступностью MgO.

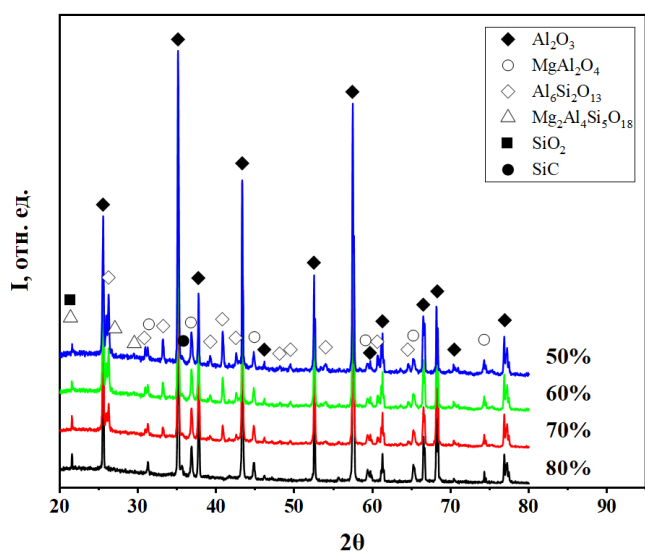


Рисунок 2 – Дифрактограммы серии образцов на основе Al₂O₃ с различным соотношением наполнителя и связки

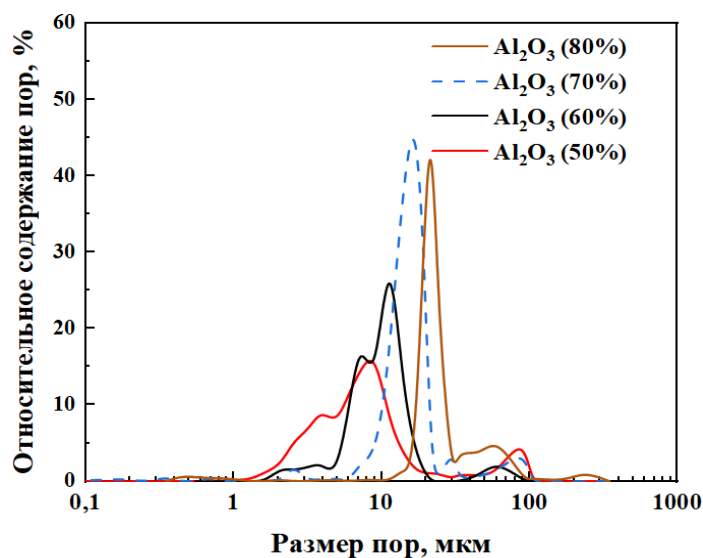


Рисунок 3 – Распределение размеров пор серии образцов на основе Al₂O₃ с различным соотношением наполнителя и связки

По результатам исследования методом ртутной порометрии, установлено, что с увеличением количества мелкодисперсных связующих, происходит уменьшение как медианного размера пор по объему с 24,8 до 7,6 мкм, так и среднего размера пор с 1,69 до 0,41 мкм (рисунок 3). Это связано с увеличением количества и толщины оплавленных продуктов синтеза по границам соприкосновения крупных частиц. Это подтверждается результатами СЭМ (рисунок 1), где в пустотах между крупными частицами наполнителя наблюдаются оплавленные агломераты мелкодисперсных частиц. В таблице 2 приведены основные свойства полученной керамики в зависимости от содержания наполнителя и связки.

Таблица 2 – Основные свойства полученной керамики в зависимости от содержания наполнителя

Содержание наполнителя, мас. %	80	70	60	50
Общая поверхность пор, м ² /г	0,9	0,93	1,27	1,56
Медианный размер пор по объему, мкм	24,8	21,9	10,5	7,6
Медианный размер пор по поверхности, мкм	0,025	0,016	0,013	0,008
Средний размер пор, мкм	1,69	1,26	0,78	0,41
Размер пор (по точке пузырька), мкм	1,25	1,21	1,03	0,75
Открытая пористость, %	43	42	41	40
Коэффициент извилистости	4,58	3,32	4,14	7,99
Проницаемость (газовая), мкм ²	6	3,8	1,78	0,68
Проницаемость (жидкостная), мкм ²	0,72	0,65	0,22	0,08
Прочность на изгиб, МПа	19	23	22	18,9

Открытая пористость всех синтезированных пористых керамических материалов на основе наполнителей Al_2O_3 располагается в узком диапазоне от 40 до 43 %, при этом медианные размеры пор по объёму уменьшаются в разы сонаправленно уменьшению содержания наполнителя. Аналогично ему снижается и медианный размер пор по поверхности. Следует отметить, что высокоразвитая поверхность мелкодисперсных добавок формирует субмикронные и наноразмерные поры. Благодаря этому, с ростом количества мелкодисперсных добавок, происходит увеличение общей поверхности пор и снижение среднего размера пор.

Снижение проницаемости, как жидкостной, так и газовой, с увеличением содержания мелкодисперсных частиц обусловлено уменьшением размеров пор из-за повышенной агломерации продуктов синтеза в пустотах между частицами наполнителя. В дополнение к этому, увеличивается извилистость поровых каналов и гидравлическое сопротивление в них, поскольку возрастает длина пути флюида через пористую структуру, что приводит к снижению эксплуатационной эффективности материалов.

Результаты исследований прочности на изгиб показали, что она растет с 19 МПа при 80 % до 23 МПа при 70 % содержания наполнителя, а затем снижается до 18,9 МПа при 50 % содержания наполнителя (табл. 2). Такая зависимость прочности обусловлена недостатком (80 % содержания наполнителя) или избытком (50–60 % содержания наполнителя) мелкодисперсных продуктов синтеза. В случае избытка в смеси мелкодисперсных частиц Al_2O_3 , большая часть спекающих добавок тратится на взаимодействие с ними, а не на формирование связей между частицами наполнителя. Это приводит к образованию между ними протяженных аморфных или мелкокристаллических прослоек значительной толщины. Под нагрузкой в таких прослойках концентрируются напряжения и разрушение происходит по ним, минуя частицы наполнителя, что и объясняет снижение общей прочности материала. В случае малого количества мелкодисперсных компонентов в исходной смеси, количество вышеуказанных прослоек напротив, недостаточно для формирования прочных соединений, поэтому основную нагрузку несут на себе непрочные связанные частицы наполнителя. Таким образом, избыточное содержание наполнителя (как и недостаточное) приводит к снижению механических характеристик. Максимальные значения прочности на изгиб достигаются при содержании наполнителя порядка 70 %, что соответствует формированию оптимальной структуры с плотной упаковкой частиц наполнителя и достаточным количеством связующей фазы, обеспечивающей прочные межзеренные контакты.

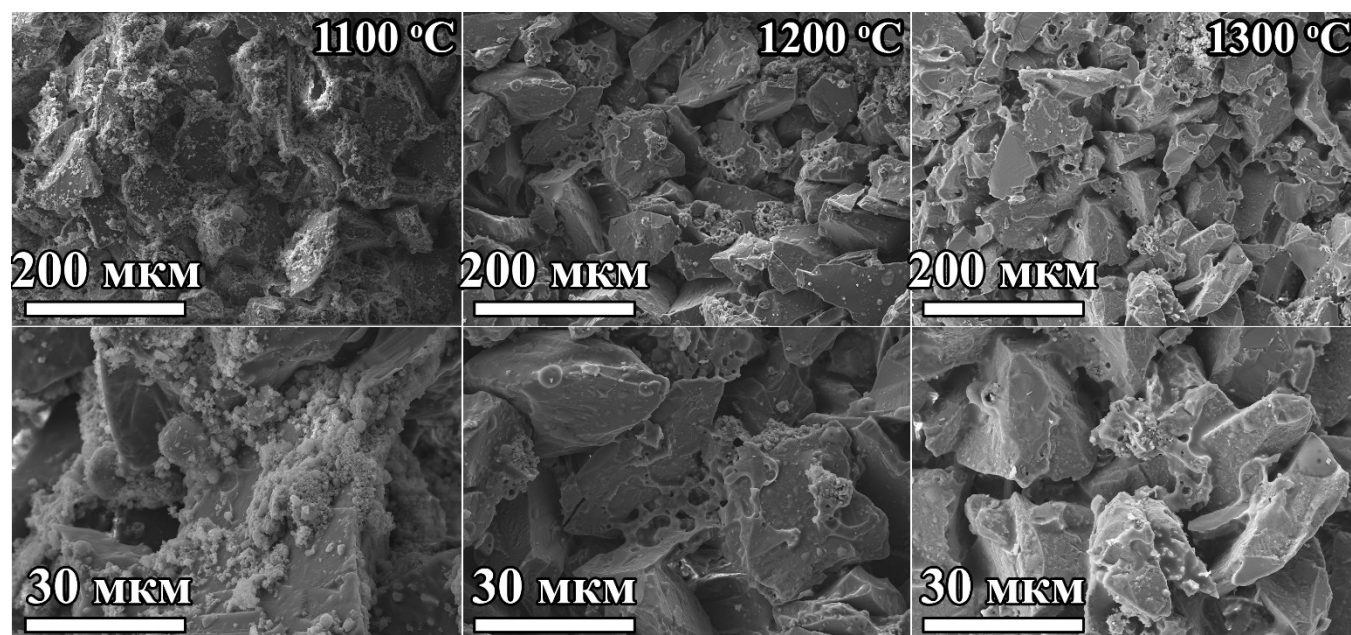


Рисунок 4 – Микроструктура излома серии образцов, спеченных при температурах от 1100 до 1300 °С

Для дальнейших исследований влияния температуры спекания и давления прессования на структуру, фазовый состав и физико-механические свойства продуктов синтеза были приготовлены составы с содержанием наполнителя 70 %, поскольку при таком соотношении наблюдался баланс прочности, проницаемости и пористости. Методика экспериментов предусматривала одностороннее уплотнение образцов при давлениях 20 и 40 МПа и термообработку при максимальных температурах 1100–1300 °С.

По результатам исследования пористых материалов методом СЭМ (рисунок 4), установлено, что с ростом температуры термообработки с 1100 до 1300 °С происходит интенсификация процессов спекания, характеризующаяся объединением разрозненных агломераций высокодисперсных частиц и ростом количества образовавшейся шпинели. Эти процессы резко ускоряются при температурах выше 1200 °С с образованием индиалита. Это выражается в образовании и утолщении слоя продуктов синтеза на поверхностях частиц наполнителя в результате его взаимодействия со спекающимися добавками и кислородом воздуха.

Исследование фазового состава синтезированных образцов (рисунок 5) показало, что в области температур 1100–1300 °С основной кристаллической фазой является Al_2O_3 со вторичными образовавшимися фазами шпинели, индиалита, а также исходных фаз карбида и оксида кремния.

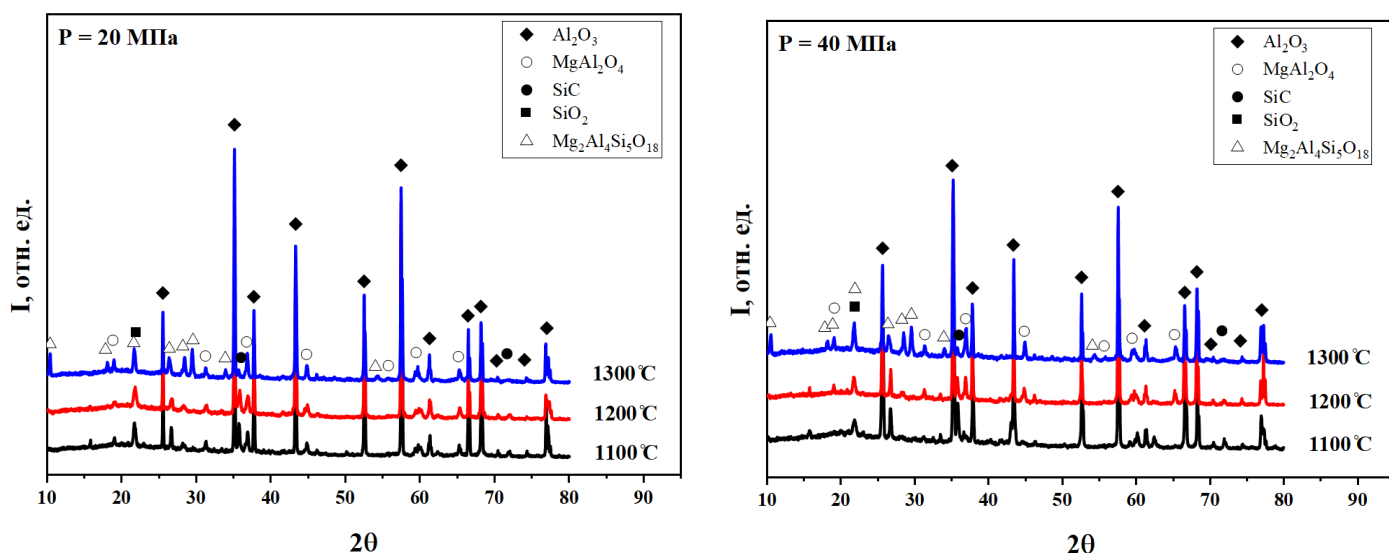


Рисунок 5 – Дифрактограммы серии образцов на основе Al_2O_3 , спеченных при температурах от 1100 до 1300 °С с давлением прессования 20 МПа (слева) и 40 МПа (справа)

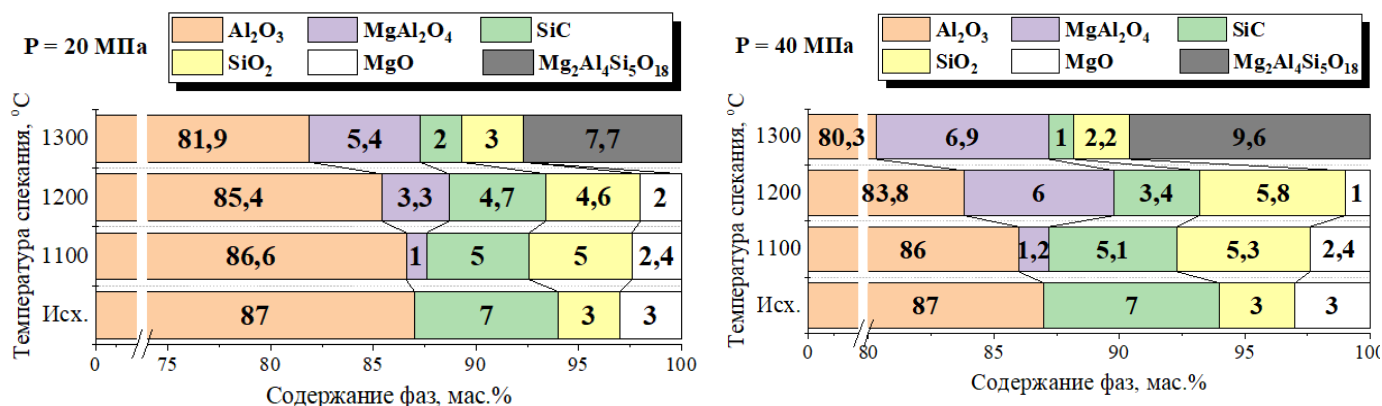


Рисунок 6 – Гистограмма КРФА пористых керамических материалов на основе Al_2O_3 , спеченных при температуре от 1100 до 1300 °С с давлением прессования 20 МПа (слева) и 40 МПа (справа), а также исходного состава

По результатам количественного фазового анализа (рисунок 6) установлено, что температура спекания является ключевым фактором фазовых превращений, обеспечивая переход от преимущественно корундовой системы к многокомпонентной алюмосиликатной за счёт образования шпинели ($MgAl_2O_4$) при 1100–1200 °С и индиалита ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$) при 1300 °С. Повышение давления прессования с 20 до 40 МПа интенсифицирует диффузионные процессы и ускоряет формирование вторичных фаз вследствие увеличения площади межчастичных контактов.

Результаты исследований открытой пористости, прочности на изгиб, размера пор и газопроницаемости для полученных материалов, представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Основные характеристики синтезированных образцов

Температура спекания, °С	1100		1200		1300	
	20	40	20	40	20	40
Давление прессования, МПа	20	40	20	40	20	40
Размер пор (по точке пузырька), мкм	1,01	0,93	1,08	1,06	1,43	1,29
Открытая пористость, %	40	39,3	39	38,1	40,2	39,7
Проницаемость (газовая), мкм ²	0,94	0,84	1,40	1,31	3,32	2,95
Прочность на изгиб, МПа	3,3	7,3	8,6	13,2	11,7	23,3

Результаты определения открытой пористости образцов, спрессованных под давлением 20 и 40 МПа и спеченных при 1100–1300 °С, показаны на рисунке 7. С увеличением температуры спекания от 1100 °С до 1300 °С, открытая пористость практически осталась неизменной (изменение пористости порядка 1–2 %).

Результаты определения предела прочности при изгибе образцов показаны на рисунке 8. Рост $\sigma_{изг}$ при увеличении температуры спекания с 1100 до 1300 °С составил 3,54 раза (от 3,3 до 11,7 МПа) для $P = 20$ МПа и 3,2 раза (от 7,3 до 23,3 МПа) для $P = 40$ МПа. Увеличение давления прессования образцов от 20 до 40 МПа для 1100 °С, 1200 °С и 1300 °С в среднем повысило прочность примерно в 2 раза. Такое повышение прочности обусловлено прежде всего не уплотнением материала, поскольку изменение открытой пористости незначительно, а увеличением площади межчастичных контактов, что интенсифицирует реакционные и жидкофазные процессы при спекании, в результате чего ускоряется образование упрочняющих фаз $MgAl_2O_4$ и $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$. Таким образом, повышение прочности носит структурно-фазовый характер и достигается при оптимальном сочетании температуры спекания и давления прессования.

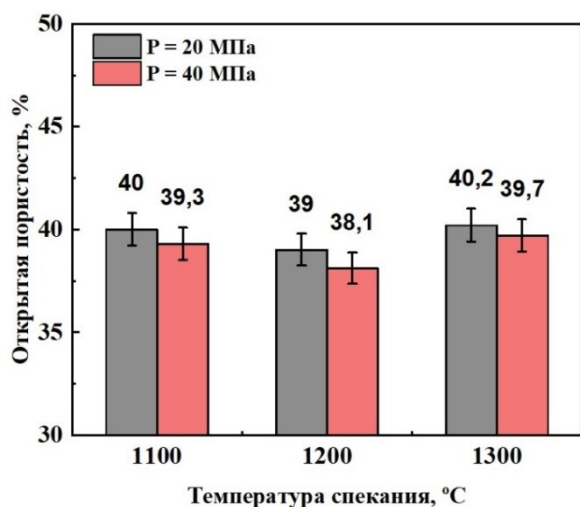


Рисунок 7 – Влияние температуры спекания и давления прессования на открытую пористость серии образцов

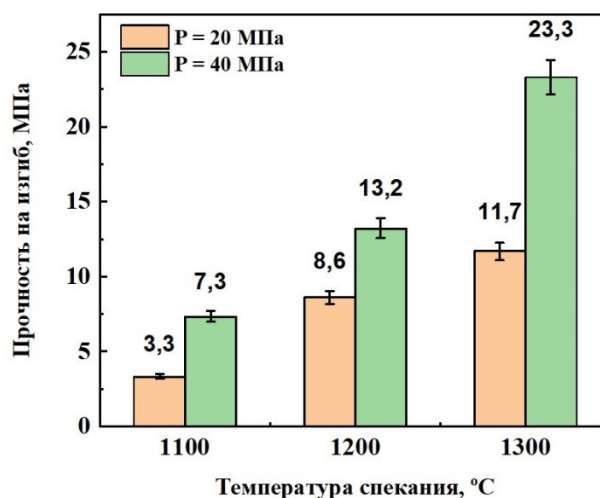


Рисунок 8 – Влияние температуры спекания и давления прессования на прочность образцов при изгибе

Результаты определения размера пор методом точки пузырька для образцов, спрессованных под давлением 20 и 40 МПа и спеченных при 1100–1300 °С, показаны на рисунке 9.

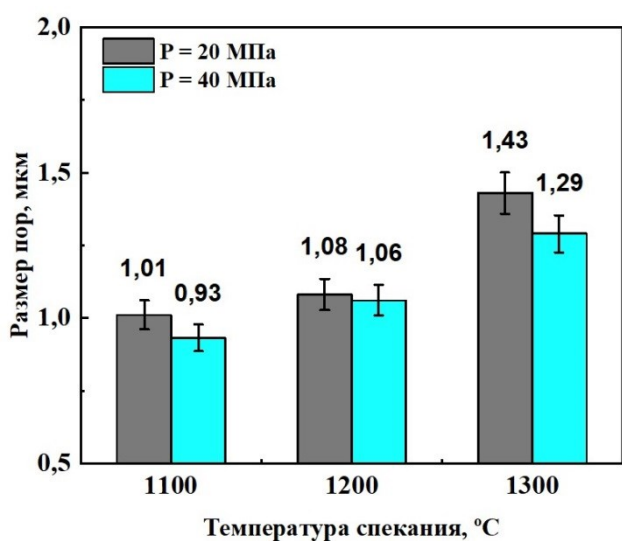


Рисунок 9 – Влияние температуры спекания и давления прессования на размер пор образцов

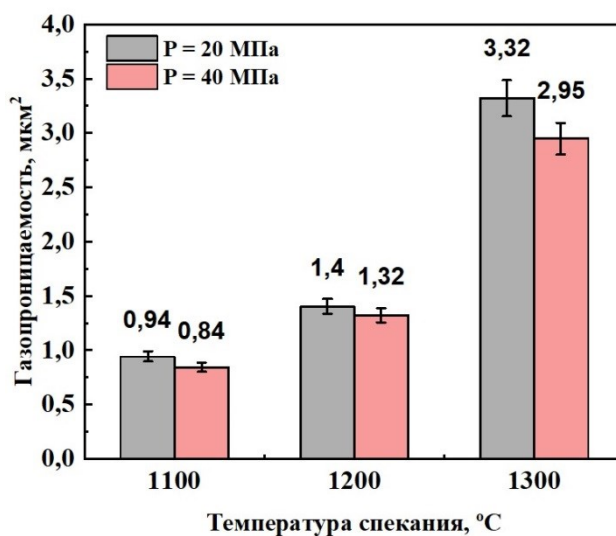


Рисунок 10 – Влияние температуры спекания и давления прессования на газопроницаемость образцов

Размер пор образцов увеличивается с ростом температуры спекания, при этом с 1200 до 1300 °С наблюдался рост в среднем на 25 %. Интенсификация роста размера пор с увеличением температуры предположительно обусловлена как реализацией массопереноса вещества по жидкофазному механизму, так и усилением коалесценции пор, что приводит к укрупнению крупных пор и исчезновению мелких при практически неизменном суммарном объёме порового пространства. Повышение давления прессования с 20 до 40 МПа приводит к уменьшению размера пор до 10 %.

По результатам определения газопроницаемости (рисунок 10) установлено, что газопроницаемость ведет себя симбатно изменению размера пор и наибольшие ее значения (3,32 и 2,95 мкм²) наблюдались в образцах со средним размером пор (1,43 мкм и 1,29 мкм) соответственно.

По результатам РФА, СЭМ и механических испытаний, установлено, что изменение прочности связано с изменением количества и толщины контактов между частицами, формированием и упрочнением структуры каркаса материала, а также с образованием прочных соединений – шпинели, а при 1300 °С – индиалита. Количество образовавшегося индиалита, а также снижение содержания SiO₂, оказалось оптимальным после спекания до 1300 °С, что привело к наивысшей прочности. Было выявлено, что увеличение давления прессования с 20 до 40 МПа позволило повысить прочность в 2 раза практически без уменьшения размера пор и без потери эксплуатационных свойств.

Четвертая глава посвящена синтезу и исследованию влияния гранулометрического состава наполнителя на характеристики порового пространства керамических материалов. предложены технологические схемы их получения. В качестве наполнителей применялись порошки Al₂O₃ ($D_{50} = 25, 50, 100, 250$ мкм) со связкой SiC-MgO-SiO₂ / Al₂O₃ ($D_{50} = 7$ мкм), с содержанием наполнителя и связки 70/13/17 мас. %. Образцы компактировались при 40 МПа и спекались при 1300 °С.

По результатам исследования СЭМ (рисунки 11а, б), установлено, что вся полученная керамика обладает пористой структурой, которая сочетает в себе одновременное наличие крупных пор между частицами наполнителя и субмикронных пор в трансграничных областях,

образовавшихся в результате процессов жидкофазного спекания и примесного газовыделения. Хорошо наблюдается тенденция к уменьшению размеров пор с уменьшением характерных размеров частиц применяемых порошков наполнителей Al_2O_3 .

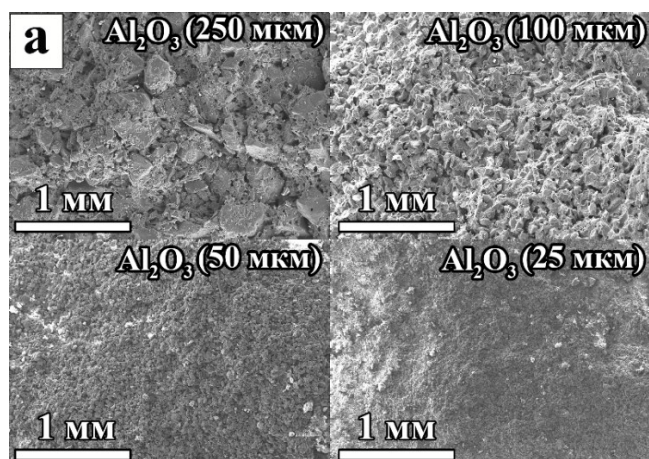


Рисунок 11а – Микроструктура излома серии образцов на основе Al_2O_3 различного гранулометрического состава

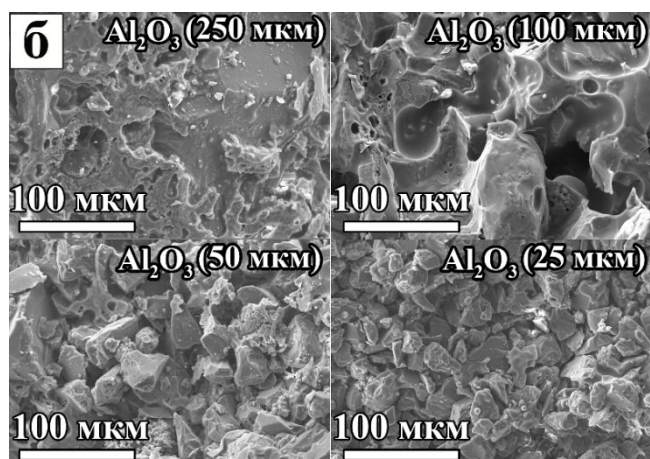


Рисунок 11б – Микроструктура излома серии образцов на основе наполнителей Al_2O_3 различного гранулометрического состава

По результатам РФА (рисунок 12), во всех материалах установлена основная фаза Al_2O_3 , а также выявлено значительное количество индиалита – $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ и шпинели MgAl_2O_4 . Также были обнаружены рефлексы исходных SiC и SiO_2 .

На рисунке 13 представлены результаты количественного анализа для серии образцов, спеченных при 1300°C . Показано, что с ростом среднего размера частиц наполнителя доля непрореагировавших SiC и MgO уменьшается, фиксируется рост количества образовавшегося индиалита. Наблюдаемая зависимость связана со значительным уменьшением удельной поверхности в случае крупных частиц, что способствует формированию объемных конгломератов спекающих добавок в межчастичном пространстве. Кроме того, меньшая реакционная способность крупных частиц снижает их взаимодействие со спекающими добавками на этапе нагрева. В результате формирующиеся на крупных частицах Al_2O_3 прослойки шпинели на этапе нагрева оказываются тоньше и в меньшей степени ограничивают перенос вещества, необходимый для полного протекания реакции с образованием индиалита.

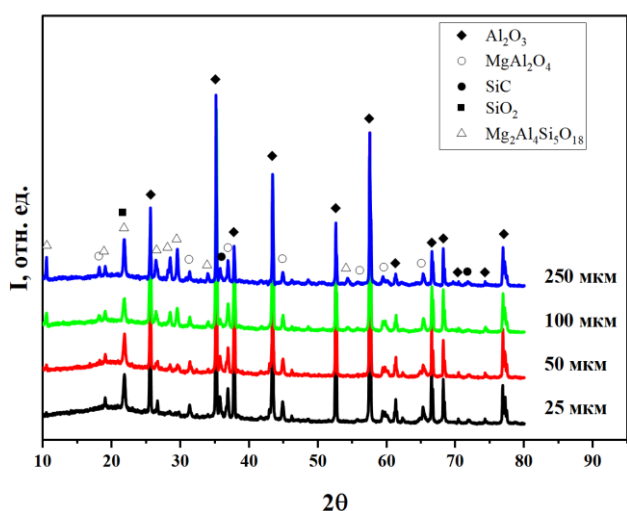


Рисунок 12 – Дифрактограммы серии образцов на основе Al_2O_3 различного гранулометрического состава

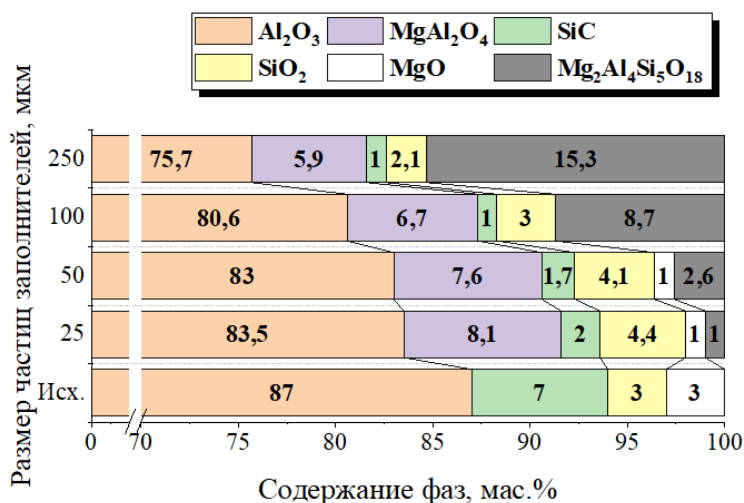


Рисунок 13 – Гистограмма КРФА серии образцов на основе Al_2O_3 различного гранулометрического состава

Результаты исследований характеристик проницаемости и параметров порового пространства синтезированных материалов представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Основные характеристики поровой структуры керамики на основе Al_2O_3

Средний размер частиц наполнителя, мкм	25	50	100	250
Общая поверхность пор, m^2/g	0,16	1,67	0,93	0,05
Медианный размер пор по объёму, мкм	4,7	9,3	21,9	41,8
Медианный размер пор по поверхности, мкм	4,3	0,007	0,016	0,844
Средний размер пор, мкм	4,7	0,5	1,26	9,2
Размер пор (по точке пузырька), мкм	0,36	0,7	1,21	3
Открытая пористость, %	43,5	43,4	42	30,3
Проницаемость (газовая), $мкм^2$	0,36	1,78	3,8	10,73
Проницаемость (жидкостная), $мкм^2$	0,05	0,15	0,65	2,2

По результатам исследования синтезированных пористых керамических материалов, было установлено, что с уменьшением размеров частиц наполнителей, медианные размеры пор по объёму уменьшаются в разы с 41,8 до 4,7 мкм, как и медианный размер пор по поверхности за исключением материала на основе 25 мкм Al_2O_3 . Количество субмикронных и наноразмерных пор уменьшается сонаправленно с уменьшением размера частиц наполнителя в силу роста их удельной поверхности и, как следствие, утонению литых структур в трансграничном пространстве. В материале на основе наполнителя 25 мкм данные структуры утоняются настолько, что наноразмерные поры в них уже не уменьшаются в размерах, а практически исчезают и не фиксируются даже при самых высоких (более 200 МПа) давлениях ртути в процессах ртутной порометрии. Отсутствие суб- и наноразмерных пор в керамике на основе наполнителя 25 мкм резко меняет характеристики порового пространства и его тенденции становятся сильно отличными от тенденций изменения медианного размера пор по объёму.

По результатам исследования методом ртутной порометрии было получено распределение пор по размерам (рисунок 14). Установлено, что для всех исследованных материалов данное распределение можно считать мономодальным.

Результаты исследований механических свойств образцов пористых керамических материалов представлены на рисунке 15. Установлено, что при увеличении характерных размеров частиц наполнителя с 25 до 250 мкм, прочность синтезированных материалов на изгиб увеличилась с 15 до 25 МПа. Это связано с увеличением количества связующей фазы (индиалита), и, соответственно, с утолщением контактных площадок между частицами.

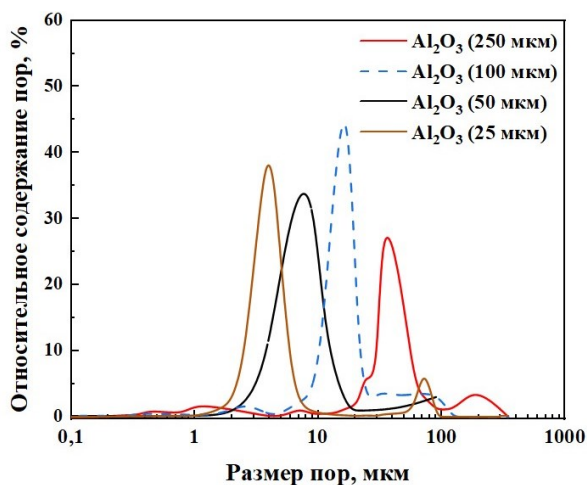


Рисунок 14 – Распределение размеров пор серии образцов на основе Al_2O_3 различного гранулометрического состава

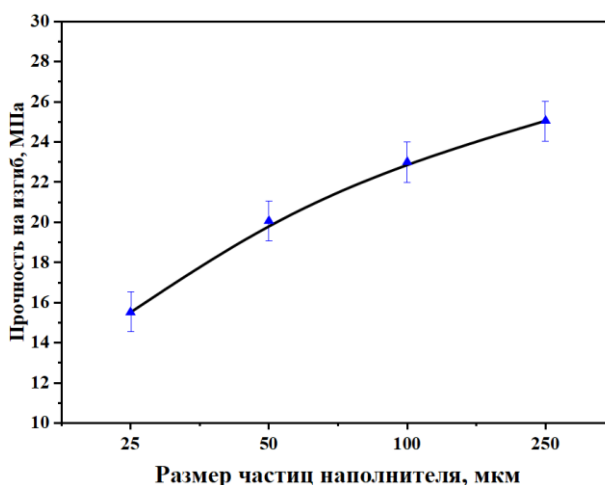


Рисунок 15 – Прочность пористой керамики на основе Al_2O_3 различного гранулометрического состава

По результатам исследования проницаемости, выявлено, что с увеличением характерного размера частиц растут и размеры пор материалов, а соответственно, и проницаемость, увеличиваясь с 0,05 до 2,2 мкм² для жидкостей и с 0,36 до 10,73 мкм² для газов.

Применение полученных материалов для микрофльтрации жидкостей возможно при использовании составов на основе наполнителей 100 мкм и более в силу их высокой жидкостной проницаемости. Применение материалов на основе более дисперсных наполнителей актуально в качестве газопроницаемых мембран (например, очистка воздуха от аэрозолей и твердых загрязнений). Снижение газовой проницаемости с уменьшением размеров наполнителей несколько менее существенно, а главное, не падает до неприменимо низких значений.

Для применения в катализе подходят материалы на основе наполнителей со средним размером частиц 50 и 100 мкм после внедрения на поверхности поровых каналов каталитических компонентов, поскольку их параметры порового пространства и физико-механические свойства удовлетворяют большинству технологических процессов, в которых применяется подобная керамика.

В пятой главе на основе проведенных исследований, синтезировались и исследовались длинномерные пористые керамические изделия и каталитические конвертеры на их основе. Также были предложены технологические схемы их получения.

Для получения длинномерных пористых керамических изделий и каталитических конвертеров на их основе был взят состав с соотношением наполнителя и связки Al_2O_3 ($D_{50} = 100$ мкм) / $\text{SiC-SiO}_2\text{-MgO/ Al}_2\text{O}_3$ ($D_{50} = 7$ мкм): 70/13/17 мас. %. Данный состав был выбран в связи с оптимальным соотношением прочности, проницаемости, а также размером пор, который соответствует длинам пробега молекул большинства дегидрируемых $\text{C}_8\text{-C}_9$ углеводородов в составе парогазовых смесей. Шихта прессовалась при давлении 40 МПа, после чего полученные заготовки спекались при максимальной температуре 1300 °С в течение 1 часа.

Таким образом были получены образцы трубчатой формы с внутренней полостью диаметром 10 мм. Типичный образец представлен на рисунке 16. Характеристики: общая длина ~ 137 мм; длина рабочей зоны ~ 120 мм; внешний диаметр трубки ~ 25 мм; толщина стенки ~ 7,5 мм.

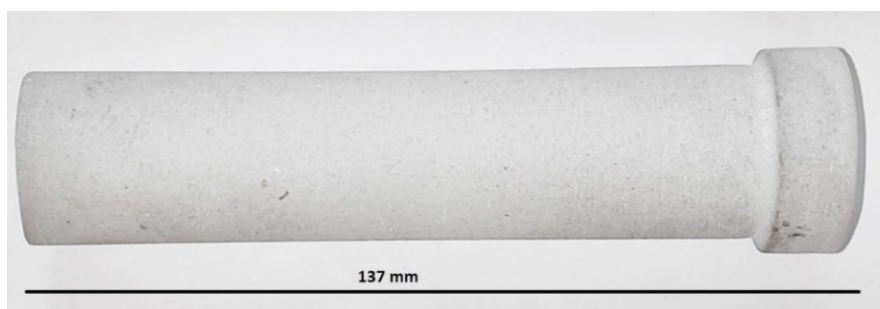


Рисунок 16 – Синтезированный образец, общий вид

Линейная термическая усадка, оцененная по результатам измерений до и после термообработки, не превышала 2 %.

На фотографии представлена микроструктура излома образца (рисунок 17). Видно, что материал обладает развитой пористой структурой, воспроизводящейся во всём его объёме по размеру и форм-фактору основных структурных элементов.

По результатам исследования методом РФА (рисунок 18), во всех материалах наблюдается основная фаза Al_2O_3 , а также выявлено значительное количество индиалита ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) и шпинели (MgAl_2O_4).

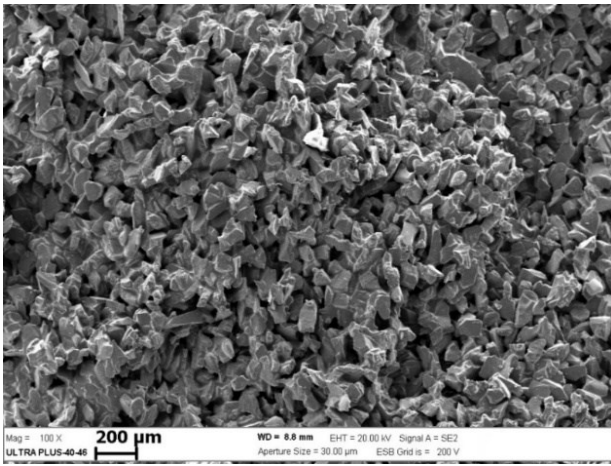


Рисунок 17 – Типичная микроструктура излома длинномерных образцов

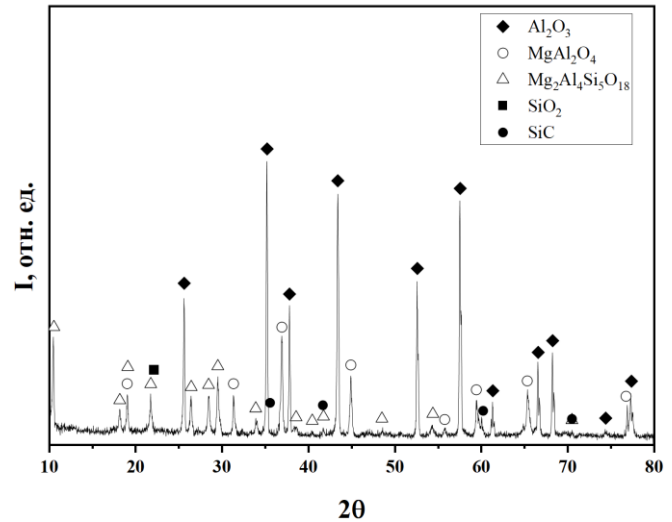


Рисунок 18 – Типичная дифрактограмма длинномерных образцов

Распределение пор по размерам по результатам исследования методом ртутной порометрии представлено на рисунке 19. Установлено, что поровое пространство синтезированной керамики обладает дуализмом морфологии, включающей одновременное присутствие в микроструктуре как сверхкрупных пор (~ 90 мкм) между частицами наполнителя, так и субмикронных, в том числе наноразмерных пор.

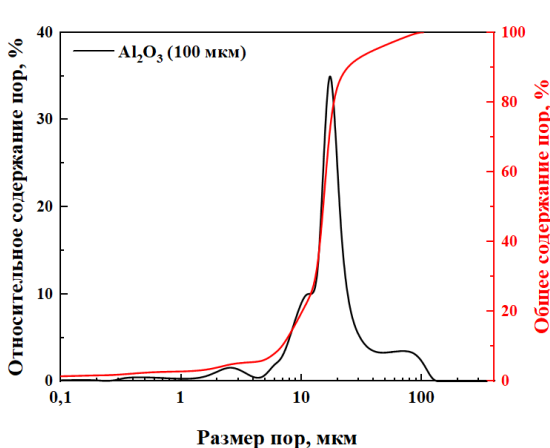


Рисунок 19 – Типичное распределение пор по размерам в длинномерных образцах

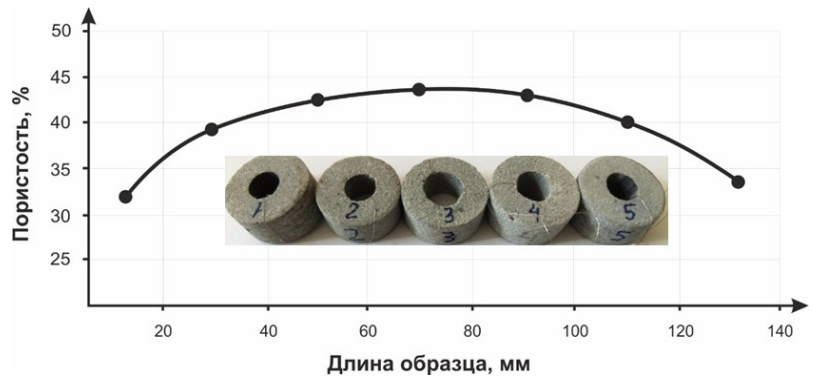


Рисунок 20 – Типичное распределение пористости по длине в длинномерных образцах

Исследование пористости по длине полученных образцов показало, что в силу особенностей выбранной схемы прессования были выявлены краевые эффекты уплотнения длинномерного керамического материала: открытая пористость в краевых областях экспериментальных образцов составила порядка 33 %, а открытая пористость в области, используемой для исследований, составила порядка 41 %.

По итогам исследований полученных длинномерных образцов трубчатой формы, их основные характеристики представлены в таблице 5.

Результаты проведенных исследований обладают хорошим соответствием с результатами исследований, приведенных в главах 3 и 4. Микроструктура и параметры порового пространства всех синтезированных пористых материалов являются практически идентичными, что говорит о повторяемости технологического процесса.

На основании этого, была предложена технологическая схема для получения длинномерных изделий из пористой керамики (см. текст диссертационной работы). Полученные пористые керамические изделия возможно эффективно использовать в качестве фильтров очистки воды и газов, а также в качестве подложки для каталитических конвертеров.

Таблица 5 – Основные характеристики длинномерных образцов

Характеристика	Значение
Общая поверхность пор, м ² /г	0,8
Медианный размер пор по объему, мкм	19,2
Средний размер пор, мкм	1,26
Размер пор (по точке пузырька), мкм	1,5
Открытая пористость, %	41
Проницаемость по воздуху, мкм ²	3
Прочность на изгиб, МПа	21,5

Для определения эффективности полученных материалов в качестве каталитических конвертеров, была произведена их модификация каталитически активными компонентами. Введение данных компонентов производилось двумя способами: методом золь-гель, а также технологическим замешиванием в шихту согласно разработанному технологическому процессу (рисунок 21).



Рисунок 21 – Технологическая схема получения пористого каталитического конвертера методом смешения

Характеристики полученных конвертеров представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Основные характеристики каталитических конвертеров, полученных методами смешения и золь-гель

Метод добавления каталитических добавок	Смешение (СМ)	Золь-гель (ЗГ)
Средний размер пор, мкм	1,2	1,05
Размер пор (по точке пузырька), мкм	1,46	1,31
Открытая пористость, %	40	39
Общая поверхность пор, м ² /г	0,7	10,6
Прочность на изгиб, МПа	21,3	20
Проницаемость по воздуху, мкм ²	2,9	2,2

По результатам исследования свойств полученных материалов, было установлено, что у конвертеров, полученных методом смешения, сохраняются характеристики исходной керамической подложки (см. табл. 5), а применение метода золь-гель изменяет поверхность порового пространства конвертеров, значительно увеличивая их удельную поверхность.

Полученные каталитические конвертеры на основе метода смешивания исходной шихты с вольфрамовыми ($[W]/\alpha-Al_2O_3(СМ)$) и рений-вольфрамовыми компонентами ($[Re,W]/\alpha-Al_2O_3(СМ)$), а также модифицированные методом золь-гель аналогичными компонентами ($[W]/\alpha-Al_2O_3(ЗГ)$, $[Re,W]/\alpha-Al_2O_3(ЗГ)$) устанавливались в проточный каталитический реактор для дальнейших исследований их свойств по каталитическому превращению кумола в α -метилстирол (АМС).

По результатам проведённых опытов по изучению температурных зависимостей основных параметров процесса дегидрирования кумола в АМС на каталитическом конвертере $[W]/\alpha-Al_2O_3(ЗГ)$, было установлено, что оптимальная температура дегидрирования – 575 °С, при которой наблюдается наибольший выход АМС ~ 23 %, конверсия кумола в АМС составляет ~ 42 % и селективность по АМС ~ 60 %. В связи с этим, все исследования по дегидрированию проводились при данной температуре.

Основные результаты исследований по дегидрированию кумола в рамках настоящей работы на конвертерах различного состава при температуре 575 °С представлены на рисунке 22 и 23.

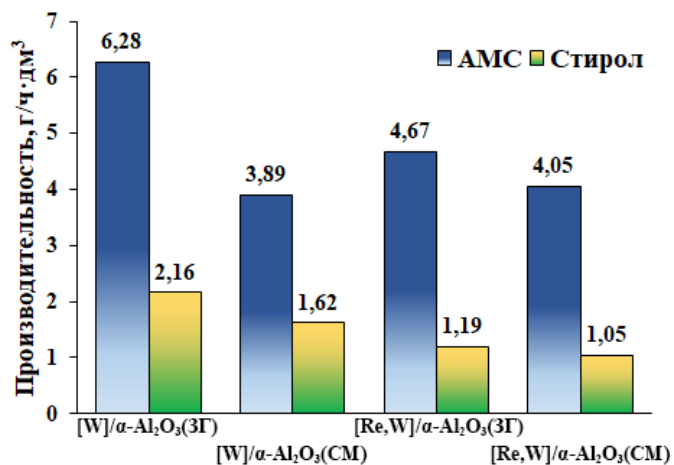


Рисунок 22 – Удельная производительность по АМС и стиролу на конвертерах различного состава при температуре 575 °С

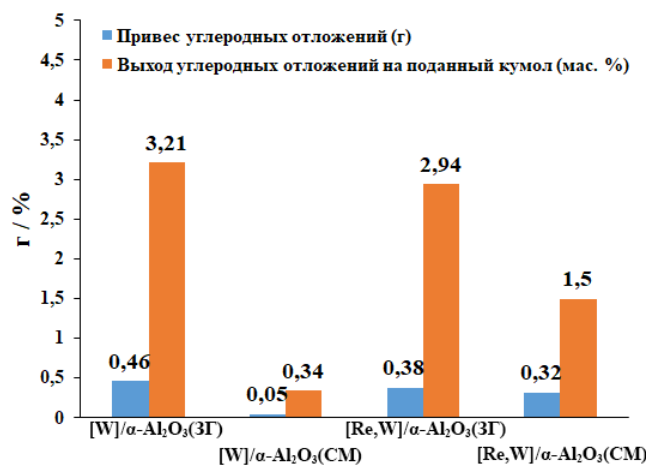


Рисунок 23 – Выход углерода на поданный кумол на конвертерах различного состава при 575 °С за 1 час

По результатам экспериментов было установлено, что производительность по АМС на конвертере $[W]/\alpha-Al_2O_3(ЗГ)$ почти в 2 раза больше, чем на конвертере $[W]/\alpha-Al_2O_3(СМ)$, а $[Re,W]/\alpha-Al_2O_3(ЗГ)$ на 10 % более производительны, чем $[Re,W]/\alpha-Al_2O_3(СМ)$. Такое различие в производительности связано с более высокой активной поверхностью каталитических конвертеров (ЗГ), и отсутствием «захоронения» активного компонента в объёме материала, характерного для метода смешения, при котором по итогам спекания, каталитически активные добавки частично остаются в изолированных порах, не участвуя в каталитических процессах. Также, взаимодействие каталитически активных добавок со спекающими добавками и наполнителем, приводит к образованию нецелевых соединений, что уменьшает эффективность катализа.

Преимущества каталитических добавок на основе W перед добавками на основе Re-W в условиях эксперимента обусловлены природной устойчивостью W к нецелевым реакциям, проявляющимся в избыточном зауглероживании, возгонке, агрегации, или химическом взаимодействии с другими элементами. Данное наблюдение подтверждается результатами исследования по зауглероживанию конвертеров (рисунок 23).

Результаты исследований по зауглероживанию конвертеров показали (рисунок 23), что в конвертерах состава $[W]/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (СМ) и $[\text{Re}, W]/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (СМ) наблюдалась наименьшая степень зауглероживания. Это связано с менее развитой поверхностью образцов, что выражается в меньшей скорости каталитических процессов, в том числе и побочных, связанных с зауглероживанием. И наоборот, у конвертеров, модифицированных методом золь-гель, зауглероживаемость повышена в связи с их более высокой поверхностью и каталитической активностью. Отсюда следует, что чем более активна каталитическая система, тем сильнее она зауглероживается. Общее зауглероживание всех конвертеров при этом незначительное, что указывает на их высокую селективность.

По итогам апробации полученной керамики в процессах катализа можно заключить, что конвертеры, полученные методом смешения, характеризуются меньшей производительностью при увеличенном расходе вольфрама, однако обеспечивают одностадийность синтеза, низкую зауглероживаемость и значительное время работы без необходимости регенерации. Они подходят для большинства каталитических процессов, но наиболее эффективны в высокоскоростных каталитических процессах (например, синтеза аммиака или каталитической конверсии углеводородов), где не требуется высокоразвитая поверхность. Конвертеры, модифицированные методом золь-гель, обладают высокой удельной активностью и рекомендуются для медленнопротекающих реакций, к которым относятся процессы дегидрирования. Наиболее существенным недостатком этих конвертеров является сложность их синтеза, а также связанная с высокоразвитой поверхностью зауглероживаемость, которая негативно сказывается на времени эксплуатации.

Разработанные в результате проведенных исследований каталитические конвертеры могут составить значительную конкуренцию существующим промышленным решениям, обеспечивая большую производительность по α -метилстиролу и меньшую зауглероживаемость по сравнению с известными процессами, в том числе традиционными.

Основные результаты работы и выводы

1. Проведено исследование по получению пористой керамики на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-SiO}_2\text{-MgO}$, с комплексным изучением влияния гранулометрического состава наполнителя, его соотношения со связующими компонентами, а также технологических параметров формования и спекания на параметры порового пространства и физико-механические характеристики синтезированных материалов и изделий на их основе.

2. Исследование влияния соотношения наполнителя со связующими в исходных шихтах на параметры порового пространства показало, что при снижении содержания наполнителя с 80 до 50 мас. % снижается средний размер пор (в 4,1 раза), газовая проницаемость (в 8,8 раз) и открытая пористость (на 3 %), но возрастает удельная поверхность порового пространства (в 1,7 раза). Недостаточное либо избыточное содержание мелкодисперсных добавок приводит к снижению механических характеристик – соответственно из-за недостатка материала для формирования межчастичных прослоек или их чрезмерного утолщения. Оптимальное сочетание размера пор, пористости, проницаемости и прочности достигается при массовом соотношении наполнителя и связки 70:30.

3. Определены закономерности структуро- и фазообразования пористых керамических материалов на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-SiO}_2\text{-MgO}$ при различных условиях и режимах формования и спекания. По результатам исследований методами СЭМ-ЭДА установлено, что с ростом температуры спекания с 1100 до 1300 °С происходит интенсификация процессов спекания, характеризующаяся объединением разрозненных агломераций мелкодисперсных частиц и ростом количества образовавшейся шпинели. Эти процессы резко ускоряются при температурах выше

1200 °С с образованием индиалита, что приводит к росту прочности в 3 раза. Увеличение давления прессования с 20 до 40 МПа позволяет повысить прочность в 2 раза практически без уменьшения размера пор и потери проницаемости. Определены оптимальные технологические параметры формования и спекания – $P = 40$ МПа и $T = 1300$ °С, при которых полученный пористый керамический материал обладает размером пор $\sim 1,29$ мкм, пористостью 39,7 %, проницаемостью $2,95$ мкм², прочностью на изгиб 23,3 МПа.

4. По результатам исследования влияния гранулометрического состава наполнителя на свойства полученных материалов установлено, что с увеличением среднего размера частиц наполнителя возрастают размер пор и проницаемость (газовая и жидкостная), однако существенно снижается удельная поверхность материала, что способствует формированию более объёмных конгломераций продуктов синтеза в межчастичном пространстве. Это приводит к росту количества связующей фазы (индиалита) и утолщению контактных площадок между частицами наполнителя, обеспечивая повышение прочности на изгиб с 15 до 25 МПа.

5. Выявлено, что в синтезированных керамических материалах на основе наполнителей с размером частиц от 50 до 100 мкм наблюдается оптимальное сочетание параметров порового пространства (открытая пористость ~ 42 %, размер пор от 0,5 до 1,26 мкм, удельная поверхность от 1,67 до 0,93 м²/г) и физико-механических характеристик (прочность ~ 22 МПа, проницаемость от 1,78 до 3,8 мкм²) для применения в качестве каталитических конвертеров в процессах дегидрирования углеводородов и для иных диффузионно-каталитических процессов парогазовых смесей.

6. Впервые разработаны научные основы технологии получения пористых керамических длинномерных трубчатых изделий на основе Al_2O_3 -SiC-SiO₂-MgO (открытая пористость 41 %, размер пор 1,26 мкм, проницаемость 3,0 мкм², прочность на изгиб 21,5 МПа), эффективных для процессов фильтрации и катализа. После модификации WO₃ и Re₂O₇ методами смешения или золь-гель они могут применяться в качестве каталитических конвертеров дегидрирования C₈-C₉ углеводородов.

7. Установлено, что конвертеры, модифицированные методом золь-гель, обеспечивают двукратное увеличение удельной производительности по α -метилстиролу при дегидрировании кумола, однако их устойчивость к зауглероживанию в 10 раз ниже по сравнению с конвертерами, полученными методом смешения. Конвертеры, модифицированные методом золь-гель, подходят для медленнотекущих реакций, к которым относятся процессы дегидрирования. Конвертеры, полученные методом смешения, характеризуются одностадийностью синтеза, низкой зауглероживаемостью и подходят для большинства каталитических процессов. Наиболее эффективны такие конвертеры в высокоскоростных каталитических процессах (например, синтеза аммиака или каталитической конверсии углеводородов), где не требуется высокоразвитая поверхность.

Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК и входящие в базы данных Web of Science и Scopus:

1. Уваров В.И. Разработка пористого каталитического конвертера для дегидрирования кумола в α -метилстирол / В.И. Уваров, Р.Д. Капустин, **А.О. Кириллов**, А.С. Федотов, М.В. Цодиков // Новые огнеупоры. – 2020. – № 8. – С. 8–13. DOI: 10.17073/1683-4518-2020-8-8-13.

Uvarov V.I. Development of a Porous Catalytic Converter for Dehydrogenation of Cumene to α -Methylstyrene / V.I. Uvarov, R.D. Kapustin, **A.O. Kirillov**, A.S. Fedotov, M.V. Tsodikov // Refractories and Industrial Ceramics. – 2020. – Vol. 61. – P. 355–359. DOI: 10.1007/s11148-020-00486-0.

2. Uvarov V.I. The Effect of Correlation between Starting Reagent Size/Ratio and Structural Parameters on the Permeability of Porous Al_2O_3 Ceramics / V.I. Uvarov, R.D. Kapustin, **A.O. Kirillov**,

A.S. Fedotov, M.V. Tsodikov // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2022. – Vol. 31. – P. 220–229. DOI: 10.3103/S1061386222040124.

3. Уваров В.И. Энергоэффективный одностадийный синтез керамического каталитического конвертера состава $[\text{Re,W}]/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ для дегидрирования этилбензола в стирол / В.И. Уваров, Р.Д. Капустин, **А.О. Кириллов**, А.С. Федотов, М.В. Цодиков // Перспективные материалы. – 2022. – № 5. – С. 78–86. DOI: 10.30791/1028-978X-2022-5-78-86.

Uvarov V.I. Energy-Efficient One-Step Synthesis of a $[\text{Re,W}]/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Ceramic Catalytic Converter for the Dehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene / V.I. Uvarov, R.D. Kapustin, **А.О. Kirillov**, A.S. Fedotov, M.V. Tsodikov // Inorganic Materials: Applied Research. – 2022. – Vol. 13. – P. 1428–1434. DOI: 10.1134/S2075113322050446.

4. Капустин Р.Д. Высокопористые керамические материалы на основе крупнодисперсного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ / Р.Д. Капустин, В.И. Уваров, **А.О. Кириллов**, А.С. Федотов, Д.Ю. Грачев, М.В. Цодиков // Перспективные материалы. – 2024. – № 6. – С. 72–80. – DOI: 10.30791/1028-978X-2024-6-72-80.

Kapustin R.D. Highly Porous Ceramic Materials Based on Coarse-Dispersed $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ / R.D. Kapustin., V.I. Uvarov, **А.О. Kirillov**, A.S. Fedotov, D.Y. Grachev, M.V. Tsodikov // Inorganic Materials: Applied Research. – 2024. – Vol. 15. – P. 1537–1543. DOI: 10.1134/S2075113324701235

5. Uvarov V.I. Influence of structural-dimensional factor and catalytically active additives of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -based membranes on hydrocarbon dehydrogenation / V.I. Uvarov, R.D. Kapustin, **А.О. Kirillov**, V.E. Loryan // Journal of Asian Ceramic Societies. – 2021. – Vol. 9. No 3. – P. 806–814. DOI: 10.1080/21870764.2021.1920133.

6. Капустин Р.Д. О влиянии структурноразмерных параметров заполнителя $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ на морфологию и свойства пористых керамических материалов. / Р.Д. Капустин, **А.О. Кириллов**, В.И. Уваров, А.С. Федотов, Д.Ю. Грачев, М.В. Цодиков // Новые огнеупоры. – 2024. – № 8. – С. 42–49. DOI: 10.17073/1683-4518-2024-8-42-49

Kapustin R.D. The influence of structural-dimensional parameters of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ filler on the morphology and properties of porous ceramic materials. / R.D. Kapustin, **А.О. Kirillov**, V.I. Uvarov, A.S. Fedotov, D.Y. Grachev, M.V. Tsodikov // Refractories and Industrial Ceramics. – 2024. – № 8. – С. 42–49. DOI: 10.17073/1683-4518-2024-8-42-49

Патент

Кириллов А.О., Уваров В.И., Капустин Р.Д., Федотов А.С. «Способ получения каталитического конвертера на основе Al_2O_3 для дегидрирования $\text{C}_8\text{--C}_9$ углеводородов». Патент РФ на изобретение № 2817351 от 15.04.2024 г.