

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
НАУКИ ИНСТИТУТ СТРУКТУРНОЙ МАКРОКИНЕТИКИ И ПРОБЛЕМ  
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ ИМ. А.Г. МЕРЖАНОВА  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

КИРИЛЛОВ АНДРЕЙ ОЛЕГОВИЧ

ПОРИСТЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ  
 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-SiO}_2\text{-MgO}$  ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ  
В ФИЛЬТРАЦИИ И КАТАЛИЗЕ

2.6.17 – Материаловедение

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
к.т.н. Капустин Р.Д.

Черноголовка – 2026

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	5
ВВЕДЕНИЕ .....	6
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	13
1.1 Виды, применение, классификация и свойства пористых материалов.....	13
1.2 Способы получения пористой керамики.....	20
1.2.1 Введение выгорающих добавок.....	21
1.2.2 Метод химического порообразования (вспучивание).....	23
1.2.3 Получение керамики с помощью пенообразования .....	25
1.2.4 Метод реплики полимерной губки .....	26
1.2.5 Золь-гель метод.....	28
1.2.6 3D печать пористой керамики .....	30
1.2.7 Получение пористой керамики методом подбора гранулометрического состава и соотношения компонентов в спекаемых шихтовых смесях.....	32
1.3 Получение пористых керамических материалов на основе $Al_2O_3$ .....	34
1.4 Методы нанесения каталитически активных покрытий на пористые керамические материалы .....	38
1.5 Выводы по главе 1 .....	40
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ .....	42
2.1 Исходные материалы .....	42
2.2 Гранулометрический анализ исходных порошков .....	45
2.3 Определение изменения линейных размеров и массы образцов .....	46
2.4 Определение пористости и плотности .....	46
2.5 Определение предела прочности на изгиб.....	47

2.6	Определение коэффициента газопроницаемости образца .....	47
2.7	Определение размера пор методом точки пузырька .....	48
2.8	Определение параметров порового пространства с помощью ртутной порометрии .....	49
2.9	Сканирующая электронная микроскопия .....	50
2.10	Фазовые исследования с помощью рентгеновского метода .....	50
2.11	Модификация конвертеров каталитическими добавками и исследование каталитических свойств полученных образцов .....	51
2.12	Методика расчетов продуктов реакции .....	55
ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ НАПОЛНИТЕЛЯ И СВЯЗКИ, ПАРАМЕТРОВ ФОРМОВАНИЯ И РЕЖИМОВ СПЕКАНИЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ .....		57
3.1	Исследование влияния соотношения исходных компонентов на структуру и свойства пористой керамики .....	57
3.2	Исследование влияния температуры спекания и давления прессования на свойства полученной керамики .....	69
3.3	Выводы по главе 3 .....	77
ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА НАПОЛНИТЕЛЯ $Al_2O_3$ НА МОРФОЛОГИЮ И СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ .....		79
4.1	Выводы по главе 4 .....	89
ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ ПОЛУЧЕНИЯ ДЛИННОМЕРНЫХ ПОРИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ КОНВЕРТЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ .....		91
5.1	Технологическая схема получения длинномерных изделий из пористой керамики на основе $Al_2O_3$ .....	91

5.2 Технологическая схема получения каталитических конвертеров на основе $Al_2O_3$ с добавлением каталитически активных добавок путем простого технологического замешивания .....	97
5.3 Технологическая схема получения каталитических конвертеров на основе $Al_2O_3$ с введением каталитически активных добавок методом золь-гель .....	98
5.4 Каталитические свойства полученных конвертеров .....	100
5.5 Выводы по главе 5 .....	105
ОБЩИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ .....	107
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	110
ПРИЛОЖЕНИЕ А .....	129

## ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

В диссертации применяют следующие сокращения и обозначения:

ПМ – пористые материалы;

СВС – самораспространяющийся высокотемпературный синтез;

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;

ЭДА – энергодисперсионный анализ;

РФА – рентгенофазовый анализ;

КРФА – количественный рентгенофазовый анализ;

ЗГ – золь-гель;

СМ – смешение;

ТКЛР – температурный коэффициент линейного расширения;

$k$  – проницаемость образца;

$P_o$  – открытая пористость;

$r_{\text{ср}}$  – средний размер пор;

$D$  – размер частиц;

$\sigma_{\text{изг}}$  – предел прочности на изгиб;

$T$  – температура;

АМС –  $\alpha$ -метилстирол.

## ВВЕДЕНИЕ

### 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-SiO<sub>2</sub> является перспективным решением. Вместе с тем систематические исследования, направленные на получение пористой керамики на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-SiO<sub>2</sub>-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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-SiO<sub>2</sub>-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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$  обеспечивает увеличение прочности на изгиб в 3 раза за счёт структурно-фазового упрочнения, а повышение давления прессования с  $20$  до  $40 \text{ МПа}$  увеличивает прочность ещё в 2 раза (до  $23,3 \text{ МПа}$ ) 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  $\text{WO}_3$  и  $\text{Re}_2\text{O}_7$  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<sup>2</sup> 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<sup>2</sup> 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  $C_8-C_9$  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  $Al_2O_3-SiC-SiO_2-MgO$  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  $Al_2O_3-SiC-SiO_2-MgO$ .

3. Способ получения пористых керамических каталитических конвертеров трубчатой конфигурации на основе  $Al_2O_3-SiC-SiO_2-MgO$  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  $Al_2O_3-SiC-SiO_2-MgO$  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, списка использованных источников. Общий объем работы составляет 129 страниц, включая 48 рисунков, 5 таблиц и библиографию из 157 наименований.

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Пористые материалы (ПМ) широко применяются в различных областях науки и техники. Их отличительными особенностями являются проницаемость и меньшая плотность по сравнению с беспористыми материалами. Номенклатура ПМ и области их применения достаточно широки. Они используются как фильтрующие элементы в фильтрах тонкой очистки жидкостей и газов от примесей, в качестве теплоизоляционных и звукопоглощающих материалов, материалов для регенеративных и рекуперативных теплообменных аппаратов различного назначения, в системах тепловой защиты космических аппаратов и во многих других областях.

### 1.1 Виды, применение, классификация и свойства пористых материалов

Пористые материалы (ПМ) можно разделить на две большие группы: ПМ на металлической основе и ПМ на неметаллической основе.

ПМ на металлической основе обладают рядом свойств, обуславливающих их применение в машиностроении, энергетическом машиностроении, ракетной, авиационной, химической и пищевой отраслях промышленности. К основным преимуществам данной группы относятся: широкий диапазон пористости и проницаемости при достаточно высокой механической прочности, нечувствительность к ударным нагрузкам, термическая и коррозионная стойкость, а также высокая теплопроводность. Вместе с тем распространение ПМ на металлической основе сдерживается рядом факторов: высокой стоимостью металлических порошков, ограниченной номенклатурой исходных материалов, значительными энергозатратами в процессе производства, а также сниженной работоспособностью при повышенных температурах и в агрессивных средах [1].

К ПМ на неметаллической основе относятся органические (полимерные) и керамические пористые материалы. ПМ на основе органических полимеров широко используются в водоподготовке, пищевой, медицинской и химической промышленности [2]. Их преимущества включают высокие показатели тонкости фильтрации, устойчивость к химическим и биологическим воздействиям, гидрофобность, а также возможность эксплуатации при значительных давлениях и отсутствие необходимости в специальном несущем каркасе. К недостаткам полимерных материалов следует отнести отсутствие сорбционных свойств, низкие механические характеристики и недостаточную жаростойкость [2].

Перечисленных недостатков в значительной мере лишены керамические ПМ, которые могут эксплуатироваться в условиях высоких температур, агрессивных сред, при наличии электрохимических процессов, т.е. в условиях, где применение большинства других материалов невозможно [3–5]. Благодаря уникальным физико-химическим свойствам пористая керамика обладает существенной механической прочностью, износостойкостью, а также высокой устойчивостью к термическим и химическим воздействиям. Особым преимуществом ПМ на керамической основе является возможность их регенерации посредством высокотемпературной обработки, а также промывки растворителями, кислотами и иными реагентами [4,5].

Благодаря совокупности физико-химических свойств ПМ на основе керамики находят широкое применение в качестве фильтров газов и жидкостей [6–9], расплавленных металлов [10–13], в качестве основы каталитических конвертеров в нефтехимических процессах [8, 14–20], а также в виде биоматериалов, тепло-, звуко- и виброизоляционных элементов [10,21]. Помимо этого, пористая керамика используется в качестве элементов для сенсоров, что позволяет создавать высокоточные измерительные устройства и системы контроля. Это особенно важно в области научных исследований, медицины [19,20], а также в автомобильной промышленности для улучшения функциональности различных устройств [13,21–26].

Пористую керамику можно классифицировать по количеству пор (пористости) в материале:

- сверхвысокая – более 80 %;
- высокая – от 40 до 80 %;
- умеренная – от 10 до 40 % [27].

При этом пористость бывает двух типов – закрытая и открытая [28].

Общая (истинная) пористость ( $P_{\text{общ}}$ ) определяется как отношение объёма всех пор к общему объёму образца и вычисляется через значения истинной плотности ( $\rho_{\text{ист}}$ ) и кажущейся плотности ( $\rho$ ) по формуле:

$$P_{\text{общ}} = 1 - \frac{\rho}{\rho_{\text{ист}}} \quad (1)$$

Открытая (кажущаяся) пористость представляет собой отношение объёма пор, сообщающихся с атмосферой, к общему объёму изделия. Её определяют различными методами: взвешиванием образца в двух несмешивающихся жидкостях, сравнением масс сухого и насыщенного водой образца, в жидкостном пористомере, а также методами ртутной порометрии и насыщения с предварительным паропрогревом.

Закрытая пористость определяется как разность между общей и открытой пористостью.

При характеристике проницаемой керамики открытую пористость дополнительно подразделяют на сквозную (эффективную, проницаемую) и несквозную (непроницаемую). Применительно к специальным случаям выделяют также условную, капиллярную, канальную и неканальную пористость [29].

Размер пор и их количество играют определяющую роль в обеспечении эффективной фильтрации. По размеру поры классифицируются следующим образом:

- микропористая (размер пор менее 2 нм);
- мезопористая (размер пор от 2 до 50 нм);
- макропористая (размер пор более 50 нм).

В зависимости от конкретных эксплуатационных задач, размер пор в ПМ может значительно варьироваться. Например, требуемый размер пор может быть определен требованиями к проницаемости и производительности фильтров, а также размерами твёрдых частиц в фильтруемой среде или молекул газов в каталитических процессах (рисунок 1) [30].

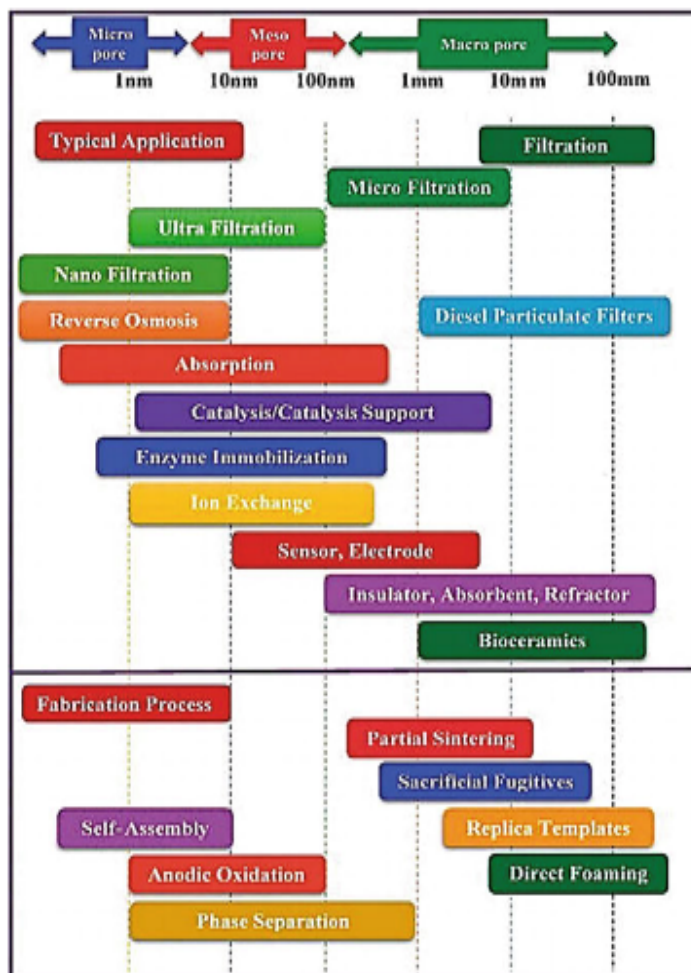


Рисунок 1 – Классификация пористой керамики [30]

Несмотря на большое разнообразие пор, их можно разделить на несколько основных групп: закрытые, каналобразующие и тупиковые [31]. Закрытые или замкнутые поры имеют преимущественно округлую, сферическую форму и являются в большинстве случаев изолированными. Каналообразующие поры открыты с обоих концов; они могут быть прямыми, извилистыми или черве- и петлеобразными. Такие поры создают поровые

каналы в материале. Тупиковые поры открыты с одного конца; они также могут иметь различную конфигурацию: прямую, черве- и петлеобразную [31].

Необходимо отметить, что закрытых пор избежать достаточно сложно, они присутствуют в любом материале и могут являться следствием брака на том или ином этапе технологии. Закрытые поры являются следствием различных причин, и получение материала без закрытых пор является сложной задачей.

Предпочтительный тип пор определяется областью применения материала. В пеноматериалах, пеноблоках и кирпичах наиболее целесообразны закрытые сферические поры, обеспечивающие снижение теплопотерь и уменьшение массы изделий по сравнению с беспористыми аналогами [32,33]. Для медицинских имплантатов предпочтительны открытые поры сложной конфигурации: высокая кривизна и развитая поверхность пор обеспечивают врастание окружающих тканей в имплантат, формируя единую механически стабильную систему [34]. Для фильтрационных применений оптимальными являются открытые проницаемые поры; при этом параметр извилистости пор оказывает существенное влияние на гидравлическое сопротивление и фильтрующую способность мембраны [35,36].

Технологические характеристики пористой керамики определяются её структурой и способом изготовления. При производстве фильтров и подложек мембран следует выбирать метод, обеспечивающий требуемый комплекс эксплуатационных свойств: механическую прочность, высокую проницаемую пористость и заданное распределение пор по размерам и др. [35,37].

Важнейшей характеристикой ПМ является проницаемость. Коэффициент проницаемости характеризует способность пористого материала пропускать жидкость или газ под действием перепада давления и может быть определён как экспериментальным путём, так и с использованием эмпирических зависимостей. Проницаемость в значительной мере зависит от структуры материала. При изменении гранулометрического состава исходных порошков проницаемость ПМ может изменяться в широких пределах без

существенного изменения открытой пористости. Влияние структуры пор на проницаемость наглядно проявляется при сопоставлении керамики на основе  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgO$  и  $BeO$ , полученных прессованием зернистых композиций, с ячеистой керамикой того же состава, полученной пенометодом. В керамике на основе зерновых составов вся область значений коэффициента проницаемости сдвинута в сторону меньших величин при той же пористости, тогда как в пенокерамике за счет крупных сообщающихся пор наблюдается более высокая проницаемость при сравнимой пористости [38].

Согласно данным из [39], коэффициент проницаемости связан с размером пор и с открытой пористостью. При условии параллельности, цилиндрической формы, постоянного сечения, перпендикулярного расположения к поверхности и отсутствии изгибов поровых каналов, вычисление размера пор осуществляется с помощью уравнения 2:

$$r = 28.3 \times \sqrt{\frac{k}{P_o}} \quad (2)$$

где  $k$  – проницаемость образца,  $\text{мкм}^2$ ,  $P_o$  – открытая пористость, %.

Существенное влияние на эксплуатационные характеристики ПМ оказывает механическая прочность, определяемая составом, структурой и технологией изготовления керамики. Прочность поликристаллической керамики определяется прочностью и количеством межкристаллических контактов, которая, в свою очередь, зависит от химического состава и энергии кристаллической решётки. Наиболее высокой прочностью обладают материалы с высокой долей ковалентных связей – нитриды, карбиды, бориды и отдельные оксиды ( $Al_2O_3$  и  $ZrO_2$ ).

С уменьшением среднего размера кристаллов прочность керамики возрастает вследствие увеличения площади межкристаллических контактов. Однако измельчение зерна снижает устойчивость к высокотемпературной ползучести, что особенно критично при эксплуатации в условиях высоких

температур, где протекает обратный процесс – рост кристаллов, негативно влияющий на прочностные характеристики [40,41].

Влияние пор на прочность материала объясняется не только уменьшением площади «живого сечения» – то есть той части поперечного сечения тела, которая занята твердой фазой и непосредственно воспринимает нагрузку, но и сокращением контактной поверхности между зёрнами и концентрацией напряжений вокруг пор. Увеличение пористости приводит к резкому падению прочности материала, так как поры концентрируют напряжения и уменьшают площадь, занимаемую твердой фазой. При этом площадь «живого сечения» уменьшается на площадь пор. Таким образом, рост пористости сопровождается непропорционально резким снижением прочности материала, что имеет фундаментальное значение для понимания механизмов в пористых материалах.

Исследование керамических материалов включает не только вышеперечисленные параметры, но и анализ зёрен, а также границ между зёрнами и порами. Эти элементы структуры материала оказывают значительное влияние на его свойства, такие как пористость, извилистость, удельная поверхность и размер пор др. Понимание структуры включает не только геометрическое распределение этих элементов, но и их взаимосвязь и воздействие на характеристики материала [42].

В работе [43] показано, что в более пористых материалах на основе оксида алюминия прочность межзёренных контактов снижается, что объясняется деформацией решётки корунда в зоне контакта зёрен и ослаблением сил упругого взаимодействия. Степень этих деформаций в значительной мере определяется однородностью распределения кристаллов и пор, их локализацией, размерами зёрен и размерами пор.

С другой стороны, поры экранируют часть материала, рассеивая и гася часть напряжения. Из исследований, проведенных на плотных материалах известно, что по мере некоторого увеличения пористости происходит увеличение трещиностойкости материала в случаях образования

микротрещин и их роста под действием нагрузки. Согласно теории Гриффита, это может иметь место в том случае, если острое микротрещины попадает на внутреннюю пору и тем самым затупляется и останавливается. В этом случае плотные материалы с несколько большей открытой пористостью должны иметь напряжение разрушения выше по сравнению с беспористыми, что и подтверждено исследованиями [44].

Исходя из всего вышесказанного, очевидно, что для обеспечения приемлемых эксплуатационных свойств керамических ПМ для процессов фильтрации и катализа необходимо синтезировать материалы с открытой пористостью на уровне 40 % и выше, что является общепринятым технологическим требованием [45]. Размер пор в этих материалах может значительно варьироваться в зависимости от конкретных эксплуатационных задач. Например, требуемый размер пор может быть определен требованиями к проницаемости и производительности фильтров, а также размерами твердых частиц в фильтрах или молекул газов в процессах катализа и др.

Таким образом, установление взаимосвязи между структурными (морфология материала, пористость, размер пор и др.) и эксплуатационными свойствами позволяет успешно решать задачи создания высокопористой керамики под предварительно заданные промышленные требования и характеристики.

## **1.2 Способы получения пористой керамики**

В настоящее время существует множество способов получения пористой керамики, каждый из которых имеет свои преимущества и ограничения. Научное развитие в этой области происходит с высокой скоростью, и с каждым годом появляются новые, более совершенные приемы и добавки для создания пористых материалов [46,47]. Каждый метод обладает уникальными параметрами процесса и конечными свойствами материала, что делает его подходящим для определенных приложений. В современных исследованиях активно исследуется совершенствование методов синтеза

пористых материалов с целью оптимизации их характеристик и возможности управления этими характеристиками. Далее будут рассмотрены наиболее распространенные методы получения пористой керамики.

### 1.2.1 Введение выгорающих добавок

Использование выгорающих добавок является одним из способов получения пористой керамики. Этот метод основан на добавлении в исходный керамический материал частиц органического происхождения, которые в процессе обжига выгорают, образуя поры, соизмеримые с размером добавки. Это позволяет создавать пористые материалы с различными характеристиками пористости и структурой [48,49]. В качестве выгорающих добавок могут быть использованы вещества, разлагающиеся при сравнительно низких температурах. Выбор конкретной добавки осуществляется с учётом технологических и экономических требований, а также метода формования и требуемой чистоты конечного продукта [50–54].

Наиболее распространённые выгорающие добавки подразделяются на следующие группы:

- природные (шёлк, волокна пальм и др.);
- синтетические органические (полиэтиленовые (PE) шарики, полиметилметакрилатные (PMMA) микрошарики, газонаполненные расширяемые полимерные микросферы, частицы эпоксидной смолы и др.);
- неорганические вещества (графеновые сферы, мезоуглеродные микробисеры и др.);
- замороженные жидкости (вода, трет-бутиловый спирт (ТБА) и др.) [55].

Выбирая подходящие добавки, можно напрямую управлять пористостью, размером пор и, следовательно, контролировать механические свойства и проницаемость. Размер и развитость поверхности поровых каналов, суммарная пористость и морфология получаемой керамики в значительной мере определяются выбором матричного материала, типом выгорающей

добавки и соотношением между ними. Воспроизводимая пористая структура формируется при равномерном распределении добавки в матрице, контролируемом соотношении компонентов и режимах разложения, обеспечивающих подавление трещинообразования и стабильность размеров поровых каналов [55]. Вместе с тем следует учитывать, что пористые керамические материалы, как правило, содержат поры широкого диапазона размеров, вследствие чего введение полимерных порошков не обеспечивает точного контроля проницаемости конечного продукта. Схематическое представление процесса порообразования при изготовлении пористой керамики приведено на рисунке 2 [56].

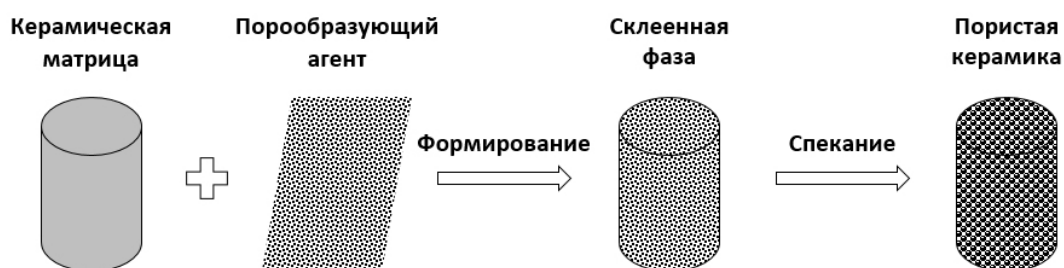


Рисунок 2 – Схема образования пористого керамического материала с применением порообразующего агента [56]

Введение выгорающих добавок приводит к существенному увеличению пористости, однако содержание добавок должно быть ограничено во избежание деструктуризации материала и утраты механической прочности. Обжиг массы с выгорающими добавками на начальной стадии, как правило, проводится в окислительной среде [48].

Механизм влияния выгорающих добавок состоит в следующем: добавки разделяют частицы керамики и повышают пористость, формируемую уже на стадии формования. Вследствие недостаточности межзёренных контактов спекание осуществляется в неблагоприятных условиях: часть зёрен наполнителя связана спечённой мелкозернистой фазой, другая часть разобщена порами [57]. С ростом содержания выгорающих добавок указанные тенденции усиливаются. Таким образом, форма, строение и пористость

изделий определяются соотношением наполнителя и добавок, их размером частиц, конфигурацией и типом.

К основным преимуществам метода относятся: непосредственная зависимость размера пор от размера порообразователя и возможность упрочнения материала при рациональном сочетании выгорающих и плавящихся добавок [58]. Основная технологическая сложность метода заключается в достижении равномерного распределения добавки по объёму смеси. При использовании мелкодисперсных добавок однородного распределения добиться крайне затруднительно, что приводит к локальной неоднородности структуры – областям с повышенной пористостью и областям с повышенной плотностью. При этом необходимо точно определять предельное содержание добавки, превышение которого ведёт к критическому разрыхлению структуры и потере прочности.

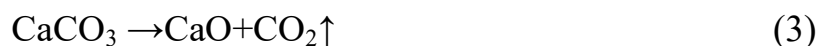
Применение данного метода позволяет получать материалы с пористостью в диапазоне 60–65 % и прочностью, не превышающей 30 МПа.

### **1.2.2 Метод химического порообразования (вспучивание)**

Метод основан на способности ряда горных пород и минералов увеличивать свой объём при нагреве. Вспучивание и формирование преимущественно замкнутых пор обусловлено выделением или расширением газа в материале в момент его перехода в пиропластическое состояние. В роли вспучивающих агентов выступают свободная вода, физически и химически связанная вода, содержащиеся в исходном сырье, а также газы, образующиеся при разложении карбонатов и сульфатов, выгорании углерода, диссоциации и восстановлении оксидов железа [28,59].

Таким образом, под химическим порообразованием понимают вспучивание материала газами, выделяющимися в ходе химических реакций взаимодействия или разложения исходных либо специально вводимых компонентов.

Для реализации данного метода используют: реакции между карбонатами (солями угольной кислоты) и кислотами с выделением диоксида углерода; реакции между отдельными металлами и кислотами или основаниями с выделением водорода; реакции разложения органических соединений с выделением углекислого газа или иных газообразных продуктов. Применяют также реакции термического разложения карбонатов (уравнения 3, 4), пероксидов, силоксанов [60]:



Эти методы позволяют получать изделия с пористостью вплоть до 90 %.

При получении изделий этим методом строение материала зависит от размера частиц порообразователя, концентрации реагирующих веществ и температуры синтеза [61]. Этот метод позволяет достаточно широко регулировать строение изделий по количеству образующихся пор и их размеру варьированием дисперсности и содержания газообразующих добавок, однако он не обеспечивает необходимой равномерности строения изделий, чтобы его можно было использовать для получения фильтров.

Известны исследования [60] по получению пористого материала за счет использования разлагаемого порошка в процессе смешивания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}(\text{OH})_3$  при содержании последнего 60 об. %. Основным недостатком данного метода является образование по большей части закрытых пор. Таким образом, материал, полученный по данной технологии пригоден только для строительных целей. К достоинствам данного метода можно отнести относительную простоту в исполнении.

Многие ученые также использовали данный метод, вводя различные разлагаемые добавки в шихту, но в таком случае происходит загрязнение шихты, а также возможно протекание сопутствующих нецелевых физико-химических процессов.

Следовательно, данный способ применим только для конкретного сырья и технологии. Максимальная пористость материала, полученного по данному методу, может достигать 90 %, при этом прочность не превышает 5–10 МПа.

### 1.2.3 Получение керамики с помощью пенообразования

Метод заключается в непосредственном смешивании суспензии, содержащей керамический материал, с пенообразующими добавками или с заранее приготовленной пеной [61].

Схема данного метода представлена на рисунке 3.

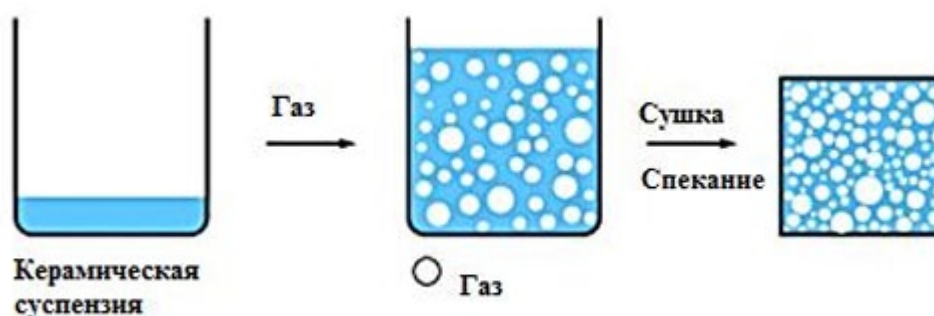


Рисунок 3 – Схема метода вовлечения воздуха [61]

Вначале порошковая смесь, состоящая из керамических частиц и связующего материала, перемешивается с жидкой фазой с последующим вовлечением воздуха, образуя суспензию. Затем суспензия подвергается специальной обработке, например вибрационной, чтобы равномерно распределить воздух и создать равномерную поровую структуру.

После обработки суспензия подвергается просушке, чтобы удалить жидкую фазу и зафиксировать форму изделия. Оставшийся пустотный объем представляет собой поры, которые могут иметь различные размеры и формы, в зависимости от параметров процесса.

Широко применяются различные пенообразователи, включая канифольное мыло, в сочетании с различными стабилизаторами, такими как агар-агар или желатин. Этот подход позволяет обеспечить требуемые

технологические характеристики в процессе производства и обеспечить необходимую стабильность и качество конечной продукции [62].

Данный метод предоставляет возможность изготовления материала с высокой пористостью (92–95 %) и низкой прочностью (не более 10 МПа) при невысоких затратах и технологической простоте. Как правило, материал, произведенный с применением данной методики, подходит для использования лишь в ситуациях, где требуется высокая степень пористости без учета распределения пор по размерам [63,64].

#### **1.2.4 Метод реплики полимерной губки**

Метод реплики полимерной губки – распространённый и эффективный способ изготовления ячеистой пористой керамики с сообщающимися порами и большой площадью поверхности [65,66]. Этот метод основан на пропитке ячеистых полимерных пен, выполняющих функцию шаблона, керамической суспензией с последующей термической обработкой [66].

Для создания пористой керамики по методу реплики полимерной губки используются следующие этапы. Сначала полимерная губка подвергается вакуумной пропитке керамической смесью [67]. Затем происходит сушка и обжиг, в результате которого полимер распадается и выгорает из образца, образуя пористую структуру, повторяющую морфологию и структуру исходного полимерного шаблона [68]. Окончательная пористость и структура материала зависят от свойств полимера, методов обработки и состава керамической смеси.

Метод реплики полимерной губки обеспечивает хороший контроль над ключевыми морфологическими и микроструктурными характеристиками конечных продуктов [69]. В качестве шаблонов для достижения открытой пористости более 70 % можно использовать твёрдые поролоновые губки, полимерные губки (например, полиуретановые), а также натуральные губки (например, из древесины, целлюлозы, морские губки) [70]. Выбор шаблонов и суспензионных сред играет решающую роль в определении пористости и

механических свойств конечной пористой керамики. Сетчатая пористая керамика, изготовленная методом реплики, обычно используется в качестве носителей катализаторов, горелок, каркасов для инженерии костной ткани и т.д. [55,72].

Хотя наиболее широко используемыми шаблонами для реплики являются пенополиуретановые пены, для получения биоморфной пористой керамики с высокоориентированной структурой также используются природные материалы с анизотропными свойствами [70]. Однако керамические пены, полученные из натуральных морских губок, после спекания дают большую усадку – около 50 % – из-за обезвоживания биогенного скелета губки. Усадку губок на основе целлюлозы можно контролировать, снижая скорость нагрева, но пластинчатые перемишки и поры неправильной формы всё равно неизбежны [55].

Также изучалось использование древесины в качестве источника для шаблона, поскольку ячеистые заготовки из активированного угля легко получить путём пиролитического разложения древесины. Полученная таким способом пористая керамика с биоморфными микроструктурами обладает низкой пористостью и механической прочностью, а также требует нескольких этапов обработки и преодоления сложностей с масштабированием [72]. Эти результаты показывают, что синтетические полимерные шаблоны превосходят органические с точки зрения надёжности и структурной целостности.

Таким образом, использование полимерных губок с хорошим контролем формы пор, их размера и геометрии перемишек может привести к получению пористой керамики с нужным набором свойств [55].

Основным достоинством метода является то, что в качестве пропитки может использоваться любое вещество. Кроме того, возможно использование любого органического наполнителя в качестве губки. Одним из основных недостатков данного метода является необходимость многократного повторения операций пропитки.

Данный метод предоставляет возможность изготовления материала с максимальной пористостью порядка 92 %, однако полученные им материалы как правило, обладают низкой прочностью.

### 1.2.5 Золь-гель метод

Формирование пористой структуры керамики с использованием золь-гель метода является одним из распространённых способов получения пористых материалов. Метод широко применяется в различных областях, включая получение неорганических сорбентов, катализаторов, синтетических цеолитов, вяжущих веществ, а также производство керамических изделий с уникальными теплофизическими, оптическими, магнитными и электрическими свойствами, стеклокерамики и других материалов [73]. Типичная схема метода представлена на рисунке 4.

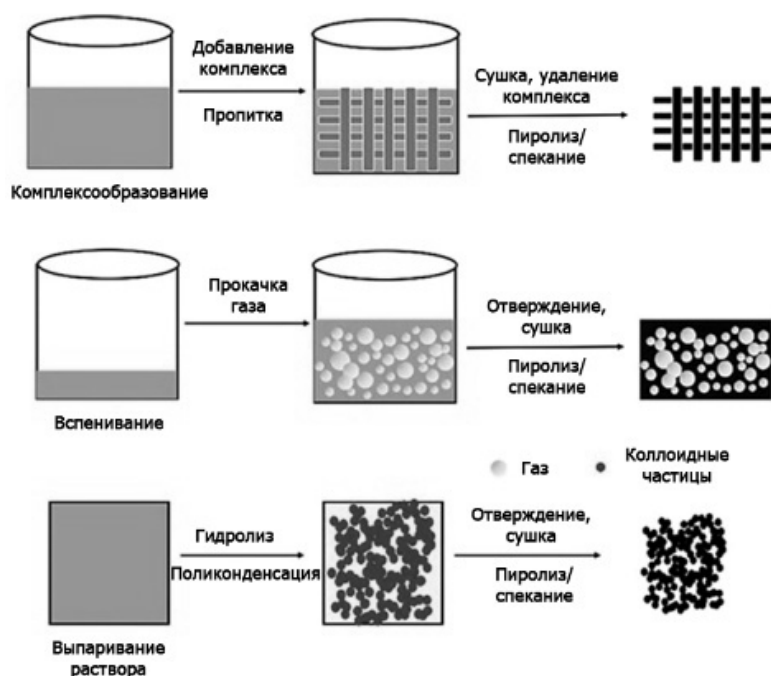


Рисунок 4 – Схематическое изображение золь-гель метода [73]

В начальной стадии метода формируется химический состав системы, образующей высокодисперсный коллоидный раствор (золь). Размер частиц дисперсной фазы в стабильном золе составляет от 1 до 100 нм. При повышении концентрации дисперсной фазы возникают коагуляционные связи между

частицами, что приводит к структурированию системы и образованию геля (вторая стадия золь–гель метода). Для повышения устойчивости структуры и регулирования процессов её формирования воздействуют на прочность связей путём модификации поверхности частиц с использованием поверхностно-активных веществ либо за счёт формирования пространственной структуры высокомолекулярного полимера в растворе [74].

Дисперсные системы с высокой концентрацией применяются в производстве неорганических связующих материалов и паст. Коагуляционные силы обеспечивают сохранение формы геля при формовании изделий и вызывают его постепенное уплотнение, сопровождающееся удалением дисперсионной среды из пор, уменьшением объёма и увеличением плотности. Высушивание геля приводит к образованию твёрдого тонкопористого материала – ксерогеля. Процесс сушки может сопровождаться существенным уплотнением геля и изменением его структуры. В настоящее время существуют разработанные методы сушки, которые способны снизить этот эффект и обеспечить получение материалов с высокой пористостью [74]. Путём модификации метода также возможно получение керамики с пористыми и взаимосвязанными порами.

Золь-гель метод имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами получения пористой керамики [75–77]. Во-первых, он позволяет контролировать размер и форму пор, что важно для решения конкретных задач. Во-вторых, золь-гель метод позволяет получать материалы с высокой пористостью, что способствует улучшению их фильтрационных и адсорбционных свойств. Однако несмотря на эти преимущества, золь-гель метод имеет некоторые ограничения и сложности. Одно из главных ограничений – сложность контроля процесса формирования пористой структуры, особенно при получении материалов с заданной пористостью и морфологией пор. Для решения указанных проблем требуется оптимизация параметров синтеза и режима сушки.

### 1.2.6 3D печать пористой керамики

3D-печать – это аддитивный производственный процесс, в котором принтер использует керамический порошок, нанесенный на платформу, и изготавливает физический объект по цифровой геометрической модели, основываясь на технологии послойного изготовления.

Некоторые методы 3D-печати (например, струйная печать связующим) основаны на принципах струйной полиграфии. Данная технология превращает цифровые 3D-модели в твердые объекты путем послойного наращивания материала. Чаще всего в 3D-печати используется порошковый метод, при котором твердые частицы связываются между собой связующим материалом для создания формы детали. Процесс 3D-печати показан на рисунке 5 [47].

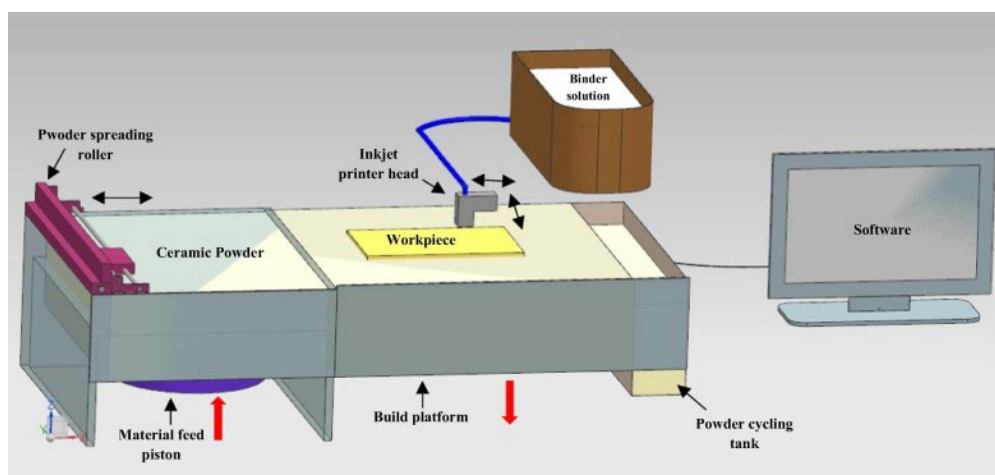


Рисунок 5 – Принципиальная схема процесса 3D-печати [47]

Порошок равномерно распределяется по платформе с помощью валика. Жидкое связующее вещество наносится печатающей головкой на слой порошка, обеспечивая соединение частиц. После формирования первого слоя платформа опускается, наносится новый слой порошка, и связующее вещество вновь вводится в соответствии с геометрией изделия. Излишки порошка собираются в резервуар для повторного использования. Процесс повторяется до полного формирования детали. После завершения печати изделие очищается от несвязанного порошка, выполняющего функцию поддерживающего материала [46].

Для создания пористых керамических деталей используются различные технологии 3D-печати, включая стереолитографию (SLA), селективное лазерное спекание (SLS), селективное лазерное плавление (SLM), моделирование плавным напылением (FDM) и 3D-печать на основе связующего (3DP). Эти технологии различаются по способу изготовления.

При SLA печати деталь создается снизу вверх в жидком полимере, который затвердевает под воздействием излучения ультрафиолетового лазера. Если заменить смолу на керамическую суспензию [78], то такой процесс называется керамической стереолитографией (CerSLA). Для создания 3D-компонента в CerSLA используются тонкие жидкие слои керамической суспензии, которые затвердевают под воздействием ультрафиолетового (УФ) лазера по механизму фотополимеризации.

Вместо использования УФ в методах SLS и SLM применяются технологии спекания и плавления с помощью лазера, соответственно. SLM - это процесс, в котором лазер расплавляет частицы порошка и заставляет их сплавляться вместе, в то время как метод SLS спекает частицы без плавления [79]. В результате оба процесса позволяют получать детали с хорошими механическими свойствами. Исследование [80] показало, что методом SLM возможно получение высокоплотной, высокопрочной и сетчатой керамики сложной формы.

При печати методом FDM в качестве печатающего материала вместо нити пластикового полимера могут быть изготовлены нити из смеси керамики и связующего вещества. Полученные нити (филамент) скручиваются в катушку и подаются в горячее сопло для печати детали нужной формы. Это наиболее распространенная технология, благодаря своей простоте и низкой стоимости. Однако данная технология ограничена тем, что керамика, как правило, обладает высокой температурой плавления, что приводит к трудностям при печати [81]. Также при печати методом FDM важно контролировать ряд параметров: стабильность скорости сопла, скорость

экструзии материала, температуры стола и сопла, скорость движения печатающей головы, которые влияют на общую толщину слоя.

Различные исследования показали, что пористая керамика на основе суспензии керамического порошка может быть напечатана с помощью настольного струйного принтера после внесения определенных доработок. В работах [82–85] использовались  $Al_2O_3/CuO$ ,  $ZrO_2$ ,  $Ti_3SiC_2$  или  $TiAl_3/Al_2O_3$  для изготовления керамических объектов сложной формы. При 3D-печати жидкое связующее вещество локально наносится на слой порошка и образует связь между частицами порошка. Основным недостатком этого метода является большой коэффициент усадки при спекании, что связано с большой степенью разбавления керамики жидким полимером. Соответственно, полученная деталь обладает низкой механической прочностью.

Среди различных методов 3D-печати основными критериями при их выборе для 3D-печати пористой керамики обычно являются скорость и стоимость изготовления, выбор материалов, максимальное разрешение и точность, максимальные размеры пористой детали и минимальная толщина печатного слоя. Другие критерии оценки каждой технологии включают качество поверхности, последующую обработку, точность, ударную вязкость, прочность на изгиб и т.д. [47].

Таким образом, 3D печать является перспективным методом изготовления керамики различного формфактора с возможностью обеспечения необходимой структуры порового пространства. Недостатком данного метода является высокая стоимость и трудоемкость изготовления изделий.

### **1.2.7 Получение пористой керамики методом подбора гранулометрического состава и соотношения компонентов в спекаемых шихтовых смесях**

Одним из эффективных способов получения пористой керамики является формирование порового пространства за счёт оптимизации

гранулометрического состава исходных порошков. Этот способ позволяет контролировать пористость и другие свойства керамического материала путём изменения соотношения и характеристик компонентов, входящих в состав шихты. Суть метода заключается в формировании плотной упаковки частиц порошка определенного и тщательно подобранного размера (или набора размеров). Пространства (пустоты) между этими частицами после спекания керамики превращаются в поры. Размер, форма и объем пор напрямую определяются размером, формой и распределением исходных частиц порошка, а также плотностью их упаковки.

Гранулометрический состав порошков оказывает существенное влияние на структуру и эксплуатационные характеристики получаемой керамики, в связи с чем оптимизация размера частиц является ключевым этапом технологии [43,86]. Помимо размера частиц, необходимо учитывать близость формы зёрен к сферической, однородность их распределения по размерам [87], минимальное содержание дополнительных фракций и параметры прессования [88]. Значительное увеличение пористости может быть достигнуто путём замены плотных зёрен гранулами с внутренней пористостью. В качестве таких наполнителей могут использоваться природные пористые материалы, пористые гранулы или полые микросферы [60].

Метод подбора гранулометрического состава и соотношения компонентов в спекаемых шихтах обладает рядом преимуществ:

- получение высокой пористости без применения порообразующих добавок;
- технологическая простота и экономичность;
- возможность регулирования пористости и объёмной усадки за счёт изменения состава и давления компактирования;
- управление распределением пор по размерам и другими параметрами порового пространства.

Пористость материалов, полученных данным методом, может варьироваться в пределах 20–60 %, а прочность – от 4 до 240 МПа.

Из недостатков можно отметить, что для получения пористой керамики этим методом необходимо найти оптимальное сочетание размера зерен, количества связующего, методов и режимов синтеза, а также конечной проницаемости и прочности материала.

Таким образом, создание порошковых смесей оптимального гранулометрического состава для синтеза и подбор рецептур спекающих добавок являются одними из определяющих факторов получения пористых керамических материалов с требуемыми характеристиками. Сопутствующим направлением является поиск способов и методов, обеспечивающих возможность уменьшения температур спекания для повышения энергоэффективности процессов получения материалов.

### **1.3 Получение пористых керамических материалов на основе $Al_2O_3$**

Современные исследования в области создания пористых керамических материалов направлены на повышение комплекса физико-химических и механических свойств, а также ресурса эксплуатации, что особенно актуально для изделий, работающих при повышенных температурах и в агрессивных средах.

Для получения пористых керамических материалов, устойчивых к воздействию высоких температур и агрессивных сред, необходимо выполнение следующих требований:

- использование исходных соединений с температурой плавления, превышающей рабочую температуру эксплуатации;
- применение материалов, химически стойких в окислительных и коррозионно-активных средах;
- использование компонентов с низкой летучестью при повышенных температурах и в вакууме;
- обеспечение фазовой стабильности в рабочем температурном интервале;

– применение технологических методов, обеспечивающих заданную пористость при сохранении требуемых прочностных характеристик.

Указанным требованиям удовлетворяют оксидные керамические материалы на основе соединений кремния, алюминия, титана, магния и циркония, в том числе системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –муллит и т.д. [89–91]. Наибольшее распространение получила керамика на основе оксида алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), что обусловлено её высокой механической прочностью, износостойкостью, высокой температурой плавления, химической инертностью и доступностью сырья [92].

Однако спекание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  как правило, требует температур 1700–1800 °С, что сопровождается значительными энергозатратами и может приводить к снижению пористости вследствие интенсивного уплотнения структуры. Для снижения температуры спекания применяются спекающие добавки ( $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiC}$ ), выбор которых определяется требуемыми эксплуатационными характеристиками материала. Правильно подобранные спекающие добавки могут обеспечить жидкофазное спекание [92], которое происходит за счет низкотемпературного плавления одного из компонентов смеси. Формирование жидкой фазы интенсифицирует диффузионные процессы и реакционное взаимодействие компонентов, что способствует снижению температуры спекания. В частности, применяются составы на основе эвтектик систем  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  [93] или  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$  [94].

Система  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$  представляет значительный научный и практический интерес благодаря широкому применению материалов на её основе в фильтрации, катализе, термоизоляции и производстве огнеупоров [92]. Это обусловлено уникальным комплексом физико-химических свойств, которые можно целенаправленно регулировать, варьируя соотношение компонентов  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ . Ключевыми кристаллическими фазами в данной системе являются кордиерит ( $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ ) и муллит ( $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ ). Кордиерит характеризуется низким коэффициентом термического расширения и высокой термостойкостью, тогда как муллит

обладает высокой прочностью (до 300 МПа) и устойчивостью к ползучести при температурах 1400–1500 °С. Существенным технологическим достоинством системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$  является возможность низкотемпературного спекания вследствие эффекта жидкофазного спекания, инициируемого образованием эвтектических расплавов на основе диоксида кремния [94], что позволяет оптимизировать энергетические затраты на производство.

Согласно данным литературы [95,96], формирование пористой керамики в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$  осуществляется при температурах не ниже 1300 °С. Повышение температуры спекания способствует усилению межзерновых связей за счёт уплотнения структуры, что сопровождается ростом прочности и снижением открытой пористости [97]. В работе [97] показано, что при температуре 1300 °С прочность на изгиб составляет от 15–19,6 МПа, при 1350 °С – 36,2–42,5 МПа, при 1400 °С – 61,5–73,1 МПа; открытая пористость варьируется в пределах 30–50 % [97]. В других исследованиях на основе алюмооксидных керамик было показано, что повышение температуры спекания до 1450 °С приводит к уменьшению пористости и повышению прочностных характеристик вследствие уплотнения структуры и развития каркаса из кордиерита [96, 98][95, 98].

Исходя из вышесказанного, можно сделать вывод о том, что в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$  повышение прочности, как правило, достигается за счёт увеличения температуры спекания и/или уплотнения структуры, что сопровождается снижением открытой пористости и газопроницаемости материала.

С целью повышения энергоэффективности процесса получения пористой керамики на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$ , а также улучшения её физико-механических характеристик, перспективным подходом является введение карбида кремния (SiC). Роль SiC в рассматриваемой системе является многофункциональной и реализуется посредством нескольких механизмов.

Во-первых, *in situ* SiO<sub>2</sub>, образующийся при окислении SiC, вступает в реакцию с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с образованием муллита (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>), который является одной из ключевых упрочняющих фаз в данной системе. В работе [99] показано, что модификация пористой корундовой керамики нанопорошком SiC (2,5–5,0 мас. %) обеспечивает формирование муллитовых связей и повышение термостойкости по сравнению с материалами, модифицированными эквивалентным количеством микродисперсного аморфного SiO<sub>2</sub>. Авторы связывают это с тем, что *in situ* SiO<sub>2</sub> из SiC обладает более высокой реакционной способностью и обеспечивает более равномерное распределение продуктов реакции в межзёренном пространстве.

Во-вторых, введение SiC способствует формированию более прочного межзёренного связывания по сравнению с традиционными оксидными и фарфоровыми связками [100]. Для таких составов при температуре спекания около 1450 °С достигаются значения открытой пористости 35–40 %, коэффициента газопроницаемости порядка 0,9–1,0 мкм<sup>2</sup> и прочности на изгиб 30–32 МПа, что превышает показатели керамики системы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-SiO<sub>2</sub> при сопоставимом уровне пористости. Согласно литературным данным [101,102], оксидно-карбидные керамики на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC, MgO формируются при температурах 1300–1450 °С и характеризуются открытой пористостью 30–50 % при более высоких (до 78,7 МПа) механических характеристиках по сравнению с оксидными материалами. Таким образом, введение SiC позволяет расширить технологическое окно спекания и обеспечить более благоприятное сочетание пористости, газопроницаемости и прочности [96, 98][95,97,103–105].

Исходя из вышесказанного, разработка пористой керамики на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> связана с оптимизацией состава системы и выбором спекающих добавок, обеспечивающих снижение температуры спекания и достижение требуемого комплекса эксплуатационных свойств.

## 1.4 Методы нанесения каталитически активных покрытий на пористые керамические материалы

Методы синтеза катализаторов весьма разнообразны и могут быть разделены на две основные группы:

а) основанные на внесении каталитически активных компонентов в состав исходных компонентов;

б) основанные на нанесении каталитически активного компонента на предварительно сформированный носитель.

Первый подход отличается технологической простотой и эффективностью, поскольку процессы синтеза катализатора аналогичны методам получения пористого материала. Однако катализаторы, полученные таким способом, как правило, характеризуются ограниченной каталитической активностью в связи с малой доступностью интегрированных в структуру порового пространства каталитически активных частиц. Кроме того, введение каталитически активных компонентов в состав материала может приводить к изменению его текстурных и физико-механических характеристик, включая пористость, удельную поверхность, механическую прочность и проницаемость [106].

Второй подход к получению катализаторов является наиболее распространённым и основан на нанесении активного компонента на носитель (в частности, на пористый керамический материал). Его основными преимуществами являются более эффективное использование активной фазы за счёт её высокой дисперсности, а также снижение расхода дорогостоящих каталитически активных компонентов.

Катализаторы с нанесённым активным компонентом подразделяются на два основных типа:

**Сорбционные катализаторы.** В процессе их получения происходит взаимодействие между носителем и соединением активного компонента,

адсорбируемым на поверхности. К основным методам относятся осаждение из газо-паровой фазы и химическое осаждение из паровой фазы.

**Пропиточные катализаторы.** Для данной группы характерно отсутствие выраженного химического взаимодействия между носителем и активным компонентом на стадии нанесения; соединение активной фазы вводится в поровое пространство в виде раствора. При невысоком содержании активного компонента текстура катализатора практически соответствует текстуре исходного носителя, что обуславливает необходимость выбора носителя с оптимальными структурными характеристиками. Существенной особенностью пропиточных катализаторов является возможная неравномерность распределения активной фазы в объёме носителя. К числу применяемых методов относятся пропитка растворами солей, золь-гель технология и формирование активной фазы *in situ* [106].

К достоинствам пропиточных методов относятся технологическая простота и доступность исходных соединений (чаще всего нитратов и карбонатов). Недостатками являются ограничения по максимальной концентрации активного компонента, обусловленные растворимостью прекурсора и объёмом пор носителя, а также вероятность миграции раствора к периферии зёрен при сушке, что приводит к градиентному распределению активной фазы.

Сорбционные методы лишены указанных недостатков за счёт формирования химической связи между адсорбируемым соединением и поверхностными функциональными группами носителя. Вместе с тем их применение ограничено ассортиментом соединений, способных к эффективной адсорбции и последующему осаждению на поверхности носителя [106].

Таким образом выбор рационального способа получения катализатора должен осуществляться с учётом как технологических, так и экономических факторов, включая стоимость и доступность сырья, масштаб производства и требуемые эксплуатационные характеристики. Знание общих

закономерностей формирования состава и пористой структуры катализаторов может значительно облегчить эту задачу и сократить время, затрачиваемое на разработку новых катализаторов и усовершенствование уже известных.

### 1.5 Выводы по главе 1

Представленные в литературе данные свидетельствуют о том, что ограниченная возможность работы пористых материалов на основе металлов и органических полимеров в условиях высоких температур и агрессивных сред делает их неподходящими для задач высокотемпературной фильтрации и катализа. В связи с этим перспективным направлением является использование пористых материалов на керамической основе.

Основные методы получения пористой керамики можно разделить на категории, такие как (i) введение выгорающих добавок, (ii) метод химического порообразования, (iii) получение керамики с помощью пенообразования, (iv) метод реплики полимерной губки, (v) золь-гель метод, (vi) 3D печать пористой керамики, (vii) подбор гранулометрического состава.

Все вышеупомянутые методы получения позволяют синтезировать пористые керамические материалы с различными физико-механическими свойствами. Однако, большинство из них не позволяет тонко регулировать параметры порового пространства полученного материала. Таким образом, выбор метода гранулометрического подбора зерновых составов обусловлен его технологической простотой, дешевизной и возможностью управления параметрами порового пространства путем варьирования характеристик исходных компонентов и технологических процессов, в частности гранулометрического состава наполнителя, соотношения наполнителя и связки, температуры спекания, давления прессования и др.

Получению пористых керамических материалов посвящено большое количество работ, при этом систематических исследований, направленных на получение керамики на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-SiO}_2\text{-MgO}$ , при эффективном управлении параметрами порового пространства крайне мало.

Для создания каталитических конвертеров на основе пористых керамических материалов необходимо обеспечить баланс между каталитической эффективностью и экономической целесообразностью. С этой точки зрения перспективным представляется применение двух подходов к введению каталитически активных добавок в структуру порового пространства: путём их диспергирования в исходной шихте или путём применения пропиточного метода, в частности, метода золь-гель.

Таким образом, вопрос создания каталитических конвертеров на основе  $Al_2O_3$ -SiC-SiO<sub>2</sub>-MgO практически не изучен, в связи с чем актуально рассмотреть данную задачу более детально с исследованием свойств и характеристик пористой функциональной керамики и каталитических конвертеров на её основе.

## ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

### 2.1 Исходные материалы

Для синтеза пористой керамики в настоящей работе применялись следующие материалы:

#### Наполнители:

- Порошки  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  марок F-60, F-150, F-240, F-360 (средний размер частиц –  $D_{50} = 250, 100, 50$  и  $25$  мкм соответственно) производства ООО «ЛИТПРОМАБРАЗИВ» по ГОСТ 3647, содержат  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не менее 99,0 %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  не более 0,03 %,  $\text{SiO}_2$  не более 0,1 %,  $\text{Na}_2\text{O}$  не более 0,2 %.

Распределение частиц порошков по размерам представлено на рисунке 6.

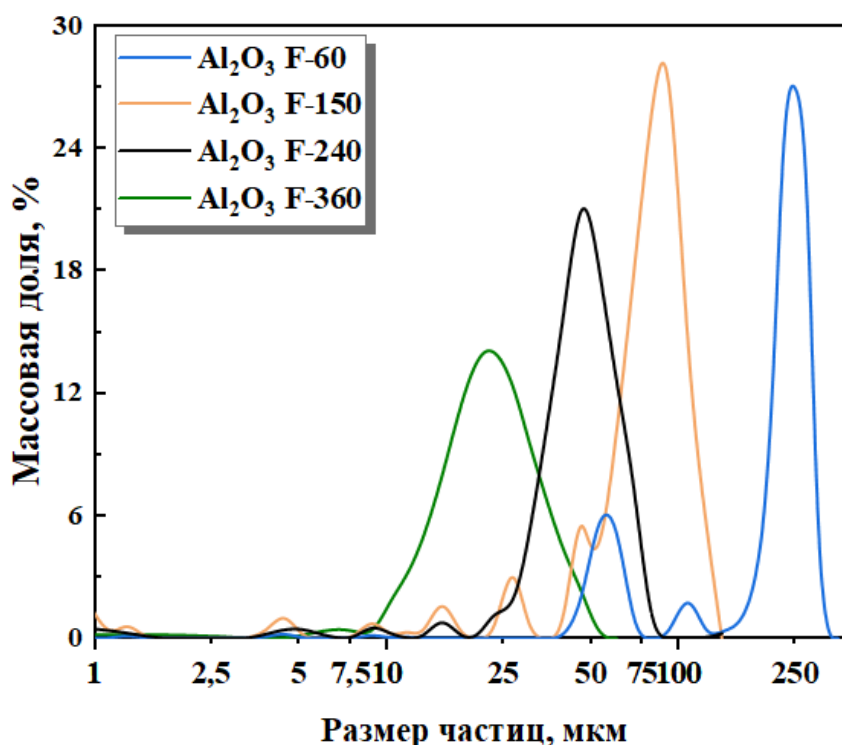


Рисунок 6 – Распределение частиц порошков наполнителя по размерам

#### Функциональная добавка:

- Порошок  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  марки F-1200 (средний размер частиц  $D_{50} = 7$  мкм) производства ООО «ЛИТПРОМАБРАЗИВ» по ГОСТ 3647, содержат  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не

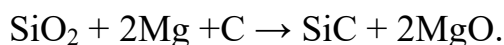
менее 99,0 %, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не более 0,03 %, SiO<sub>2</sub> не более 0,1 %, Na<sub>2</sub>O не более 0,2 %.  
Использовался как связующее для крупнодисперсного наполнителя.

#### Спекающие добавки:

- Порошок MgO (средний размер частиц  $D_{50} = 3$  мкм, производства АО «ЛенРеактив», ГОСТ 4526-75), содержит MgO не менее 99,0 %, SO<sub>4</sub> не более 0,05 %, Cl не более 0,02 %, Ca не более 0,01 %, Si не более 0,03 %.

- Порошок SiO<sub>2</sub> (средний размер частиц  $D_{50} = 5$  мкм, производства АО «ЛенРеактив», ГОСТ 9428-73), содержит SiO<sub>2</sub> не менее 98,0 %, нелетучих соединений с фтороводородной кислотой не более 0,2 %, SO<sub>4</sub> не более 0,015 %, Cl не более 0,01 %, Fe не более 0,02 %.

- Порошок SiC (средний размер частиц  $D_{50} = 2$  мкм) был синтезирован в режиме СВС в реакторе в среде аргона по реакции:



В ходе синтеза формируются преимущественно частицы шестигранной формы карбида кремния кубической сингонии размерами 1–2 мкм и толщиной 0,2–0,3 мкм [107].

Данные спекающие добавки SiC, SiO<sub>2</sub> и MgO смешивались в соотношении 2:1:1, которое было подобрано эмпирически [108–110].

#### Каталитические добавки:

- Порошок Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (средний размер частиц 3 мкм) производства ООО «Химкрафт» по ТУ 48-4-401-77, содержит Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> не менее 99,99 %.

- Порошок WO<sub>3</sub> (средний размер частиц 7 мкм) производства ООО «Химкрафт» по ТУ 48-4205-122-2019, содержит WO<sub>3</sub> не менее 99,9 %.

- Порошок Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (средний размер частиц 0,6 мкм) производства ООО «Русский Химик» по ТУ 6-14-1009-79, содержит Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не менее 98 %.

- Порошок Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (средний размер частиц 25 мкм) марки 23281PC производства ООО «Плазмацентр», содержит Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не менее 99,9 %, по ГОСТ 2912-79.

### Временные технологические связки:

- Спирт поливиниловый, производства ООО «Русский Химик» по ГОСТ 10779-78.
- Жидкое стекло, производства ООО «Русский Химик» по ГОСТ 13078-81.

## **2.2. Методика проведения синтеза образцов**

Спекающие компоненты смешивали с  $Al_2O_3$  сухим способом в корундовом барабане с корундовыми мелющими телами (соотношение мелющие шары : материал = 1 : 1) в течение 2 ч при скорости вращения 30 об/мин. После смешивания, в полученную шихту вводили временные технологические связующие для получения порошкообразной формовочной массы, из которой затем прессовались образцы. В качестве временной технологической связки использовали водный раствор поливинилового спирта (2 мас. %) и натриевое жидкое стекло. Временную технологическую связку вводили в количестве 20 % от массы шихты. Из полученных формовочных масс прессовали заготовки при давлении прессования от 20 до 40 МПа. Полученные заготовки сушились при температуре 50 °С в течение 48 часов. Термообработка заготовок осуществлялась в лабораторной камерной электропечи СНОЛ 12/16 с нагревателями из хромита лантана с выдержкой при максимальных температурах  $T = 1100\text{--}1300$  °С в течение 1 часа в воздушной атмосфере с последующим охлаждением до комнатной температуры в течение 3 ч. Термообработку образцов осуществляли по режиму, представленному на рисунке 7. После спекания проводили исследования свойств и структуры полученных материалов.

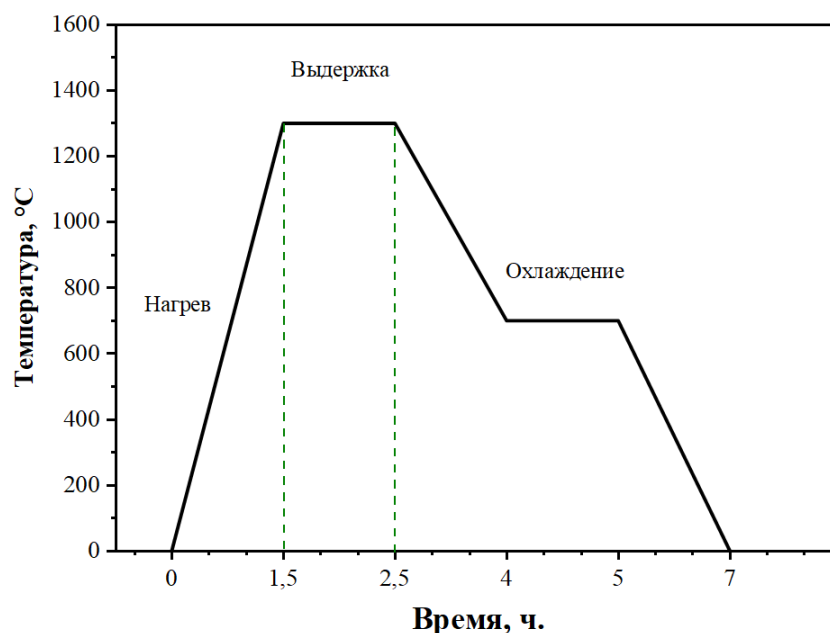


Рисунок 7 – Режим термообработки образцов

## 2.2 Гранулометрический анализ исходных порошков

Размер частиц порошка определялся на лазерном анализаторе «Микросайзер-201С» (рисунок 8). Излучение He – Ne лазера пропускается через плоскопараллельную кювету с образцом и при наличии в кювете суспензии частиц наблюдается рассеяние света. Регистрация рассеянного излучения осуществляется с помощью фотодиодной матрицы, которая обеспечивает измерение интенсивности рассеянного излучения при 38 значениях углов рассеяния, а также определение положения и интенсивности центрального пучка.

Сигналы с фотодиодной матрицы усиливаются с помощью многоканального усилителя, через аналоговый коммутатор подаются на вход аналого-цифрового преобразователя и преобразуются в цифровой код, который через соответствующий интерфейс передается в компьютер.

Поскольку исследуемые частицы склонны к агломерации и достаточно быстро оседают, для получения достоверных результатов суспензию частиц диспергируют с помощью ультразвукового излучения и непрерывно прокачивают через кювету. За время эксперимента все частицы исследуемой суспензии многократно проходят через световой пучок, что обеспечивает

высокую степень усреднения результатов. Результаты анализа представляют собой зависимость весовой доли частиц  $P$  от их диаметра  $D$  и выводятся в виде гистограмм и таблиц.



Рисунок 8 – Лазерный анализатор Микросайзер-201С

### 2.3 Определение изменения линейных размеров и массы образцов

Определение изменения линейных размеров керамических образцов проводили с помощью штангенциркуля с погрешностью  $\pm 0,05$  мм, а изменения массы определялись с помощью лабораторных весов ВЛ-324В с погрешностью  $\pm 0,5$  г.

### 2.4 Определение пористости и плотности

Определение пористости и плотности для керамических материалов проводили с помощью гидростатического взвешивания (ГОСТ 2409–95) по методикам, описанным в [111]. Погрешность определения средней плотности составляет  $\pm 0,01$  г/см<sup>3</sup>, а открытой пористости  $\pm 0,1$  %.

Расчет открытой пористости  $\Pi_o$  (%) и средней плотности  $\rho_c$  производят по формулам 5 и 6 [111]:

$$\Pi_o = \frac{(m_1 - m_0)}{(m_1 - m_2)} \cdot 100\% \quad (5)$$

$$\rho_c = \frac{m_1 \rho_{ж}}{(m_1 - m_2)} \quad (6)$$

где  $m_0$ ,  $m_1$ ,  $m_2$  – соответственно масса образцов сухого, насыщенного жидкостью и погруженного в жидкость;  $\rho_{\text{ж}}$  – плотность использованной жидкости.

## 2.5 Определение предела прочности на изгиб

Механическую прочность керамических образцов измеряли на испытательной машине МИМ.2-100 с трёхточечными опорами (ГОСТ 8462 – 75) [111] по формуле 7:

$$\sigma_{\text{изг}} = \frac{3Pl}{2bh^2} \quad (7)$$

где  $P$  – приложенная нагрузка (Н),  $b$  и  $h$  – ширина и высота образца, мм. Расстояние между опорами ( $l$ ) для образцов составляло  $25 \pm 2$  мм. Погрешность измерения прочности составляет  $\pm 10$  %.

## 2.6 Определение коэффициента газопроницаемости образца

Газопроницаемость, т. е, способность керамических тел пропускать через свои поры газы, оценивают коэффициентом, который показывает, какое количество газа с данной вязкостью в единицу времени протекает через единицу площади и единицу толщины тела при определенной разности давления с обеих сторон испытуемого образца [111].

Как показано на рисунке 9, газопроницаемость измерялась с помощью лабораторной установки при комнатной температуре с использованием сжатого воздуха по методике [111]. В процессе испытания образцы были загерметизированы резиновой прокладкой, а разница между давлением на входе и выходе измерялась датчиками давления. В случае ламинарного потока сжимаемого вязкого флюида через пористый материал, газовая проницаемость рассчитывается по формуле:

$$k = \frac{\eta Q h}{S(P_1 - P_2)} \frac{2P_2}{(P_1 + P_2)} \quad (8)$$

где  $k$  – проницаемость мкм<sup>2</sup>;  $\eta$  – динамическая вязкость воздуха, равная  $1,822 \times 10^{-5}$  Па·с;  $Q$  – расход газа см<sup>3</sup>/с;  $h$  – толщина образца, см;  $S$  – площадь поперечного сечения образца, см<sup>2</sup>;  $P_1$  и  $P_2$  – давление на входе и давление на выходе в Па, соответственно.  $P_1$ ,  $P_2$  и  $Q$  были измерены с помощью установки, показанной на рисунке 9. Для каждого образца измерение проницаемости проводилось при различных давлениях. Избыточное давление на входе увеличивалось от 0,02 МПа до 0,15 МПа с шагом в 0,02 МПа.

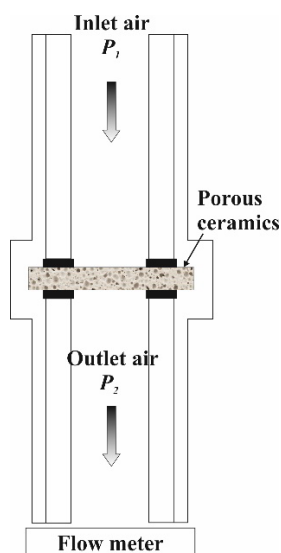


Рисунок 9 – Схема установки для измерения газопроницаемости

## 2.7 Определение размера пор методом точки пузырька

Методика экспериментов предусматривала также определение эквивалентного размера открытых пор методом точки пузырька [111] по ГОСТ 26849-86 на лабораторной установке, представленной на рисунке 10. Она заключается в установлении минимального давления газа, достаточного для прохождения пузырька через поры плоской гидрофильной мембраны, пропитанной водой, или через поры плоской гидрофобной мембраны, пропитанной спиртом.

На основании результатов измерений давления проскока методом точки пузырька, максимальный размер пор вычислялся по формуле 9:

$$2\pi R \sigma \cos \theta = \pi R^2 (\Delta p - h \gamma g) \quad (9)$$

где  $R$  – радиус капилляра в см,  $\sigma$  – сила поверхностного натяжения жидкости в дин/см,  $\theta$  – угол смачивания в град.,  $h$  – высота столба жидкости над поверхностью образца в см,  $\gamma$  – плотность жидкости в г/см<sup>3</sup>,  $g$  – ускорение силы тяжести в см/сек<sup>2</sup>,  $\Delta p$  – разность давления газа, необходимого для продавливания пузырька газа через поры мембраны [111].

Настоящая методика позволяет установить размер пор в материале, оценивающий пространственно-вариативную размерность структур порового пространства эквивалентным гидравлическим диаметром открытых каналов.

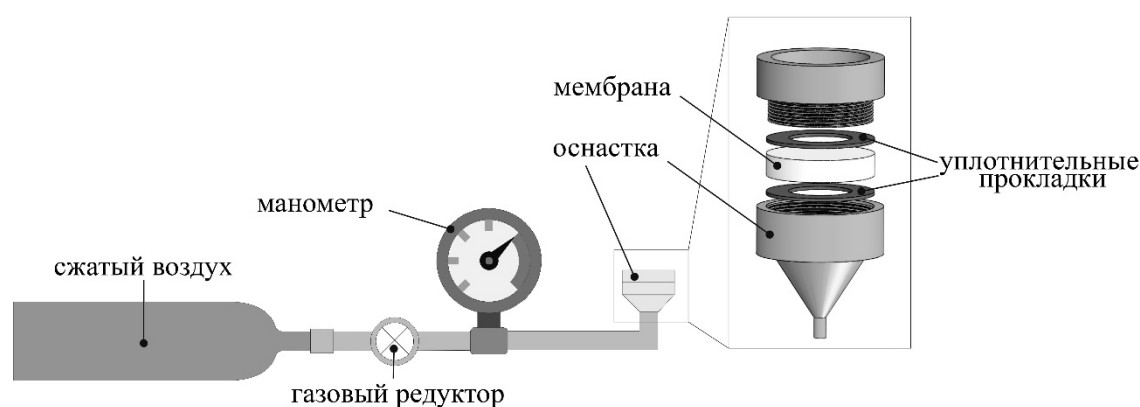


Рисунок 10 – Схема установки измерения эквивалентного гидравлического диаметра поровых каналов

## 2.8 Определение параметров порового пространства с помощью ртутной порометрии

Размер полученных пор, пористость и другие параметры порового пространства материала определялись с помощью ртутного порозиметра Autopore IV 9500. Метод ртутной порометрии позволяет измерять диаметр открытых пор путём варьирования давления жидкости (ртути) одновременно с измерением объёма интрузии ртути, введенной в поровое пространство при каждом давлении. Объём интрузии ртути позволяет оценить не только объём порового пространства, но и площадь поверхности поровых каналов различного диаметра. На основании результатов измерений можно рассчитать размеры пор как эквивалентное соотношение, связывающее их входные диаметры с площадью их поверхности и объёмом интрузии ртути.

Для характеристики порового пространства использовались следующие параметры:

Медианный размер пор по объёму ( $V$ ) – диаметр, при котором 50 % суммарного объёма пор приходится на поры меньшего размера. Данный параметр преимущественно характеризует крупные поровые каналы, поскольку они вносят основной вклад в объём порового пространства.

Медианный размер пор по поверхности ( $A$ ) – диаметр, при котором 50 % суммарной площади поверхности пор приходится на поры меньшего размера. Данный параметр преимущественно характеризует мелкие (субмикронные и наноразмерные) поры, поскольку при равном объёме мелкие поры обладают значительно большей удельной поверхностью.

Средний размер пор ( $r_{\text{ср}}$ ) рассчитывался как эквивалентный гидравлический диаметр по формуле:

$$r_{\text{ср}} = 4V / A, \quad (10)$$

где  $V$  – суммарный объём пор,  $A$  – суммарная площадь поверхности пор.

## 2.9 Сканирующая электронная микроскопия

Исследование микроструктуры образцов проводилось на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Carl Zeiss Ultra Plus с увеличением от 12 до 1000000, который оснащен системой микроанализа INCA Energy 350 XT Oxford Instruments. Исследования проводились с поверхности шлифов образцов.

## 2.10 Фазовые исследования с помощью рентгеновского метода

Фазовый состав порошков определяли при помощи рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3М. В качестве источника рентгеновского излучения служила трубка БСВ-29 ( $U = 30$  кВ,  $I = 30$  мА) с медным анодом (Cu- $K_{\alpha}$ ) и  $\beta$ -фильтр из фольги никеля. Съёмку образцов проводили в режиме пошагового сканирования в интервале углов  $2\theta = 10 - 80^{\circ}$  с шагом съёмки  $0,02^{\circ}$  и экспозицией 4 с. в точке, со скоростью съёмки  $1^{\circ}/\text{мин}$ .

После съемки проводилась компьютерная обработка полученных рентгеновских дифрактограмм в программе Crystallographica Search Match с использованием базы данных PDF-2. Программа позволяет сравнивать полученный спектр с карточками из базы данных и оценивать степень соответствия экспериментально полученных пиков с пиками из базы данных. Количественный рентгенофазовый анализ образцов проводился методом Ритвельда.

### **2.11 Модификация конвертеров каталитическими добавками и исследование каталитических свойств полученных образцов**

Модификацию пористых керамических материалов методом золь-гель и исследование их каталитических свойств осуществляли в Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева (ИНХС РАН). Схема установки представлена на рисунке 12.

Для модификации каталитическими добавками методом золь-гель, образец пористого корундового конвертера сперва взвешивали на лабораторных весах, а затем помещали в сушильный шкаф на двухчасовую просушку при 500 °С. По окончании просушки его доставали из сушильного шкафа и клали в эксикатор на охлаждение. Остывший образец повторно взвешивали, после чего он считался готовым к модификации. Модификацию корундовых конвертеров различными каталитическими добавками методом пропитки осуществляли по известным методикам [74, 112–115]. Количество стадий пропиток зависит от строения внутренней пористой структуры образца, сформированной в ходе его синтеза, и поэтому индивидуально для каждого конкретного случая. Пропитанный образец сушили при повышенной температуре (120 °С). После просушки образец подвергали термообработке в муфельной печи при 500 °С в течение 30 мин. После термообработки образец помещали на охлаждение в эксикатор. По завершении охлаждения образец взвешивали. При необходимости стадию нанесения повторяли. В случае простого технологического замешивания, на стадии смешивания порошков

добавлялись каталитически активные добавки  $\text{Re}_2\text{O}_7$ ,  $\text{WO}_3$  в шихту и далее синтез образца происходил по применяемой в этой работе методике.

В результате модификации корундовых конвертеров каталитическими добавками согласно описанной выше методике, получены образцы составов, указанных в таблице 1. Общее количество нанесённых компонентов во всех случаях составляло до 5 мас. % относительно веса модифицируемого корундового конвертера. Использованные композиции конвертеров для исследования эффективности конвертеров указаны в таблице 2.

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

Кат. компоненты / состав подложки	Нанесенные компоненты, мас. %					Подложка, мас. %
	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{CeO}_2$	$\text{Re}_2\text{O}_7$	$\text{WO}_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	
$[\text{Re}, \text{W}]/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ЗГ)	0,05	0,01	0,05	0,05	4,86	94,98
$\text{W}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ЗГ)	0,05	0,01	-	0,05	4,25	95,64
$[\text{Re}, \text{W}]/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (СМ)	-	-	2,5	2,5	-	95
$\text{W}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (СМ)	-	-	-	2,5	-	97,5

Для исследования каталитических свойств, полученные пористые керамические конвертеры устанавливали в проточный каталитический реактор. Схема проточного каталитического реактора представлена на рисунке 11, а схема лабораторной установки дегидрирования на рисунке 12.

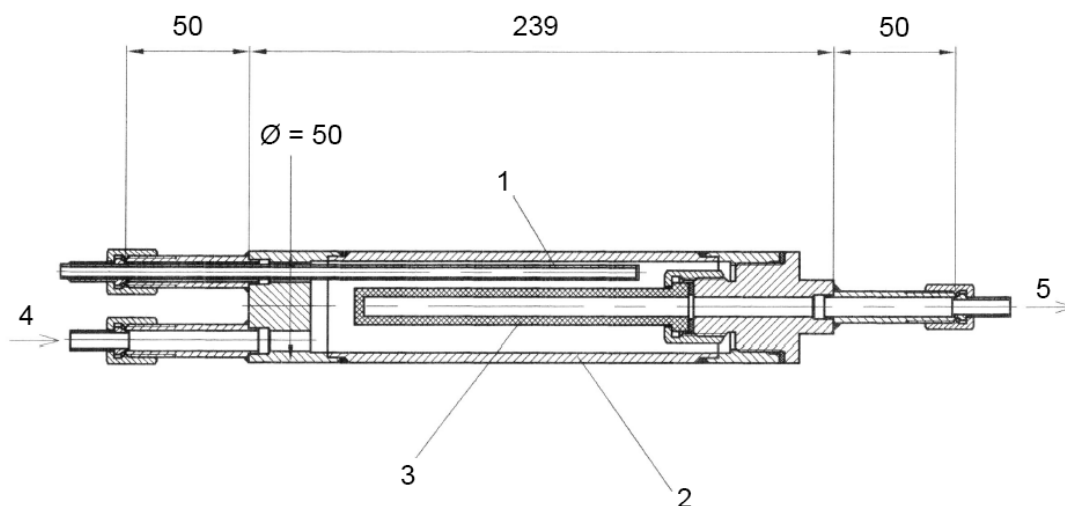


Рисунок 11 – Устройство проточного каталитического реактора с установленным каталитическим конвертером (размеры указаны в мм).  
 Обозначения: 1 – карманы термопары; 2 – корпус реактора; 3 – трубчатый каталитический конвертер; 4 – подача сырья; 5 – отвод продуктов реакции; 6 – прижимная гайка; 7 – графитовая прокладка

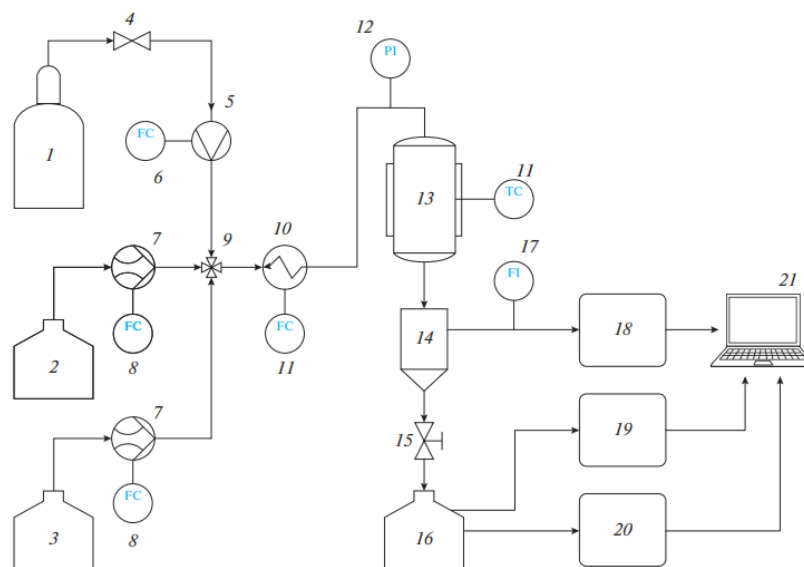


Рисунок 12 – Схема лабораторной установки дегидрирования. Где 1 – баллон с аргоном; 2 – баллон с кумолом; 3 – бак с дистиллированной водой; 4 – редуктор; 5,6 – реометр; 7,8 – насос; 9 – фитинг смешения; 10 – испаритель; 11 – температурный датчик; 12 – датчик давления; 13 – проточный каталитический реактор; 14 – сепаратор; 15 – запорный клапан; 16 – жидкостной приемник; 17 – расходомер; 18 – хроматограф; 19 – ХМС; 20 – ГМХ; 21 – ЭВМ

Перед началом эксперимента по дегидрированию кумола в АМС, на описанном выше лабораторном стенде проводили подготовительные работы по установке каталитического конвертера в проточный реактор (позиция 13 на рисунке 12), сборке и уплотнению самого реактора, его монтажу и опрессовке всей системы аргоном в течение 15 мин. С целью предотвращения нежелательного окисления нанесённых каталитически активных компонентов конвертера кислородом воздуха, нагрев реактора с установленным образцом до температуры начала процесса осуществляли в токе аргона из газового баллона (1). По достижении требуемой температуры подачу аргона прекращали и начинали отдельную подачу сырья (кумола) и разбавителя (дистиллированной воды) из емкостей (2) и (3) жидкостных дозаторов (7).

Использовались следующие параметры для реализации процесса дегидрирования кумола в  $\alpha$ -метилстирол: субстрат – кумол; разбавитель – дистиллированная вода;  $H_2O$ :кумол = 14; скорость подачи:  $W(\text{кумол}) = 0.1$  мл/мин,  $W(H_2O) = 0.2$  мл/мин;  $T = 500\text{--}650$  °С. Время подачи сырья на каждую температурную точку – 60 мин для установления стационарного режима процесса дегидрирования и для обеспечения накопления в газовых и жидкостных приёмниках установки продуктов реакции в количествах, необходимых для проведения ГХ, ГЖХ и ГХ-МС. Отобранные газовые пробы анализировали методом газовой хроматографии для определения содержания неорганических ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ) и углеводородных ( $C_1\text{--}C_5$ ) газов на хроматографах «Кристаллюкс-4000М» (18). Жидкую пробу концентрировали в охлаждаемом водопроводной водой жидкостном сепараторе (14) на протяжении всего времени каждой температурной точки, а затем, открытием вентиля (15) сливали в пробоотборник (16). Далее измеряли объём отобранной пробы, отделяли водный слой от органического, а затем анализировали органическую фазу методом хромато-масс-спектрометрии (19) и газо-жидкостной хроматографии (20). Полученные с аналитических приборов данные обрабатывали при помощи специального оборудования (21). По завершении опыта, каталитический реактор охлаждали до комнатной

температуры в атмосфере аргона с целью предотвращения нежелательного окисления катализатора.

## 2.12 Методика расчетов продуктов реакции

Конверсию кумола (мас. %) вычисляли по формуле:

$$X_{\text{кумол}} = \left( 1 - \frac{m_{\text{прод.}} \cdot C_{\text{кумол}_{\text{прод.}}}}{m_{\text{кумол}_{\text{под.}}}} \right) \cdot 100\% \quad (11)$$

где  $m_{\text{прод}}$  – масса выгруженного жидкого продукта реакции, г;  
 $m_{\text{кумол}_{\text{под}}}$  – суммарная масса поданного кумола, г;  $C_{\text{кумол}_{\text{прод.}}}$  – концентрация кумола в продуктах реакции, мас. доля.

Выход стирола, либо АМС на поданный кумол, мас. %:

$$U_{\text{стир./АМС}} = \frac{m_{\text{прод.}} \cdot C_{\text{стир./АМС}}}{m_{\text{кумол}_{\text{под.}}}} \cdot 100\% \quad (12)$$

тут  $C_{\text{стир./АМС}}$  – концентрация стирола, либо АМС в продуктах реакции, мас. доля.

Селективность по стиролу, либо АМС, мас. %:

$$S_{\text{стир./АМС}} = \frac{m_{\text{прод.}} \cdot C_{\text{стир./АМС}}}{m_{\text{кумол}_{\text{под.}}} \cdot X_{\text{кумол}}} \cdot 100\% \quad (13)$$

здесь  $X_{\text{кумол}}$  – конверсия кумола, мас. %.

В качестве главного сравнительного критерия оценки эффективности работы конвертеров выбрали производительность по мономеру, получаемую с единицы рабочего объема образца, ввиду большей объективности данного параметра по сравнению с вариантом расчета на грамм активного компонента, поскольку геометрические размеры и газотранспортные характеристики всех полученных трубок стандартизированы и потому незначительно разнятся между собой, в то время как их массы и составы заметно отличаются. Все дело в том, что специфика синтеза образцов крайне затрудняет оценку доли каталитических компонентов, пошедших на формирование активной поверхности стенок каналов конвертеров. Кроме того, особой проблемой для

проведения такого рода расчетов является понимание степени влияния каждого отдельного компонента (или же их композиций) на интенсивность протекания реакций. Таким образом, конвертер рассматривается здесь не как набор независимых активных частиц, а как целостная система, объединяющая в себе структурную и каталитическую составляющие.

Производительность по стиролу, либо АМС, г/(ч·дм<sup>3</sup>):

$$\rho_{\text{стир./АМС}} = \frac{m_{\text{прод.}} \cdot C_{\text{стир./АМС}}}{V_{\text{конв.}}} \cdot \frac{60}{t_{\text{подачи сырья}}} \quad (14)$$

где  $V_{\text{конв.}}$  – рабочий объем конвертера, дм<sup>3</sup>;  $t_{\text{подачи сырья}}$  – время подачи сырья, мин.

### **ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ НАПОЛНИТЕЛЯ И СВЯЗКИ, ПАРАМЕТРОВ ФОРМОВАНИЯ И РЕЖИМОВ СПЕКАНИЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

Известно, что строение пористой керамики зависит от размера и формы зёрен наполнителя, его соотношения с упрочняющей тонкозернистой составляющей, от наличия и количества органических связок, пластификаторов, давления прессования, а также режимов термообработки.

В рамках данного раздела настоящей работы исследовалось влияние соотношения наполнителя из  $Al_2O_3$  и мелкодисперсной спекающей добавки на свойства пористой керамики. В качестве модельной добавки была выбрана многокомпонентная смесь на основе  $MgO$ ,  $SiO_2$ ,  $SiC$ . Выбранные спекающие добавки являются широкодоступными и позволяют снизить температуру спекания керамики, а также смачивать поверхность наполнителя при спекании [116,117]. Эффективность выбранных спекающих добавок была изучена в работе [118]. Полученная керамика на основе глинозема со связкой из карбида кремния и оксида магния обладала пористостью 42 % и прочностью на изгиб  $\sim 45$  МПа [118].

#### **3.1 Исследование влияния соотношения исходных компонентов на структуру и свойства пористой керамики**

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 с использованием порошков, описанных в разделе 2.1 (в дальнейшем составы будут обозначаться как 80 %, 70 %, 60 % и 50 % по количеству содержания наполнителя). Использованное соотношение связки  $SiC:MgO:SiO_2 = 2:1:1$ . Исходные порошки помещались в барабан с шарами из  $Al_2O_3$  и подвергались смешению в течение 2 ч при скорости вращения 30 об/мин, соотношение мелющих шаров к материалу – 1:1. В полученную смесь вводили жидкие связующие, после чего её подвергали одностороннему

уплотнению при давлении 40 МПа. Полученные дискообразные образцы обладали диаметром 40 мм и высотой 10 мм (рисунок 13). Затем они подвергались термообработке в лабораторной камерной электропечи при максимальных температурах 1300 °С в течение 1 часа в воздушной атмосфере с последующим охлаждением до комнатной температуры в течение 3 ч.

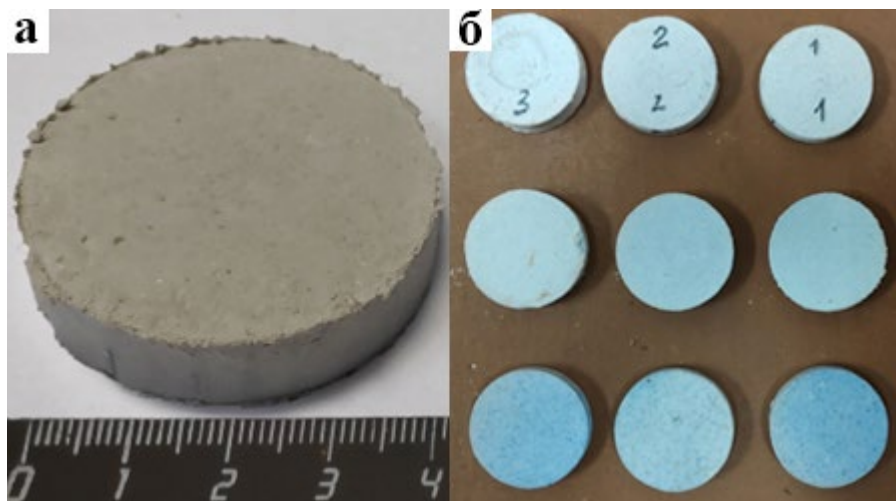


Рисунок 13 – Образец после компактирования (а) и спекания (б)

Для оценки эволюции морфологии пористого материала был проведён анализ микроструктур (рисунок 14) нескольких серий образцов на основе порошковых смесей с различным соотношением исходных компонентов. Структура материала на фотографиях крупного масштаба (разрешение 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 разрешением 100 мкм. Также связующие добавки SiC-MgO-SiO<sub>2</sub> с увеличением количества мелкодисперсного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в смеси все больше начинают взаимодействовать с ним в процессе синтеза, что приводит к снижению связанности крупнодисперсных частиц наполнителя друг с другом и к ухудшению механических свойств материала.

Как видно на рисунке 14, по мере увеличения содержания в исходной смеси мелкодисперсных добавок, крупные поры заполнялись и уменьшались

в объёме, что объясняет уменьшение пористости. Кроме того, уменьшение макропор происходит параллельно увеличению площади контакта поверхностей крупнодисперсных частиц со связующими мелкой фракции, а также росту толщины слоя оплавов между частицами наполнителя. Это приводит к образованию значительного количества сужений открытых каналов порового пространства материала.

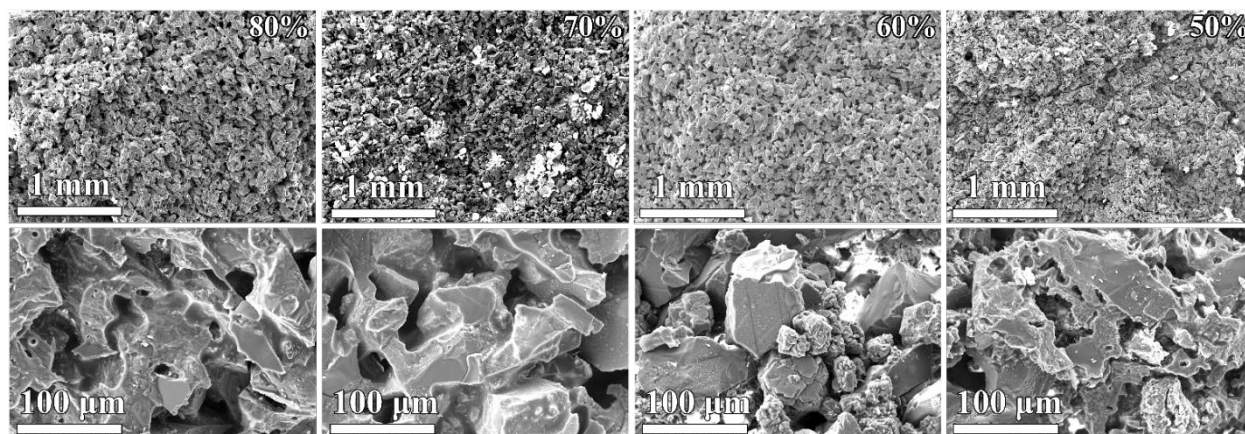


Рисунок 14 – Микроструктура образцов на основе  $Al_2O_3$  с различным содержанием наполнителя

По фотографиям микроструктуры экспериментальных образцов видно, что оптимальным содержанием наполнителя и связки для данной системы является область от 70 до 80 %. Максимальная плотность упаковки была достигнута при содержании крупнодисперсного  $Al_2O_3$  порядка 70 %. Это означает, что частицы уложены в наиболее компактном взаиморасположении и связаны между собой наиболее эффективным образом.

Это согласуется с моделью Фурнаса о градации размеров двух частиц [119], для системы с двумя типами частиц объемная доля мелких частиц должна определяться как:

$$\varphi_f = \frac{1 - \rho_c}{1 - \rho_c + \frac{\rho_c}{\rho_f}} \quad (14)$$

где  $\varphi_f$  – объемная доля мелких частиц,  $\rho_c$  и  $\rho_f$  – относительная плотность крупного и мелкого порошков, соответственно.

Согласно модели, массовая доля крупных частиц для достижения теоретической максимальной плотности свободной упаковки составляет от 60 до 70 мас. %, что соответствует экспериментальным результатам и подтверждается другими авторами. В работе [120] было установлено, что плотность упаковки смешанного порошка в основном определяется крупными частицами, и максимальная плотность упаковки выше, когда соотношение размера частиц крупного и мелкого порошка не менее 2:1.

Исходя из вышесказанного, избыток мелкодисперсного  $Al_2O_3$  выше предела оптимальных значений (более 30 %) приводит к накоплению и утолщению оплавленных прослоек продуктов синтеза по границам соприкосновения каркасообразующих элементов структуры, а также в пустотах между ними, из-за чего снижается прочность связей между крупными частицами в силу низкой прочности, а также хрупкости бесструктурных прослоек между ними. В конечном итоге это приводит к разупрочнению скелетной структуры материала, снижению его механических свойств и открытой пористости [121,122].

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 % [123]. Схематично изменение структуры материала с увеличением содержания мелкодисперсных (в том числе спекающих) связок представлена на рисунке 15.

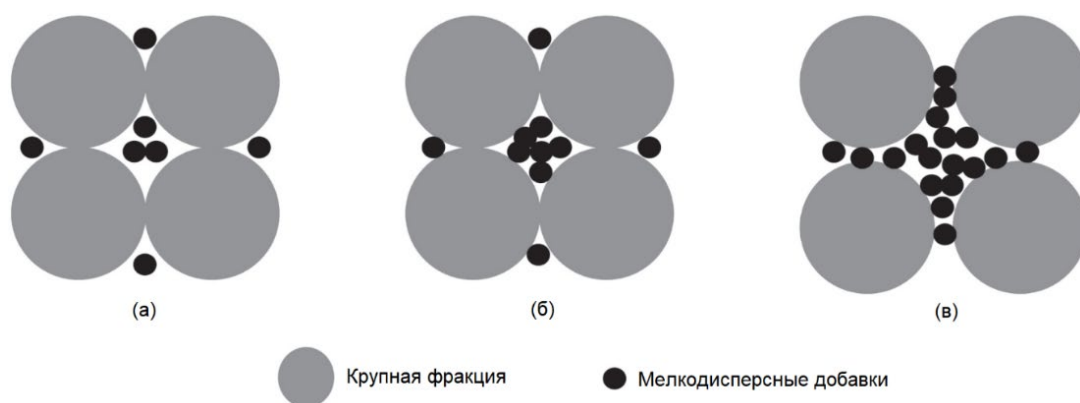


Рисунок 15 – Изменение микроструктуры при увеличении мелкодисперсных добавок, схематично

На рисунке 16 показаны дифрактограммы серии образцов на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в зависимости от содержания мелкодисперсных связующих. Видно, что с увеличением количества мелкодисперсных частиц в исходной шихте возрастают рефлексы муллита ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ), шпинели ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) и индиалита ( $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ) с одновременным уменьшением рефлексов корунда ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

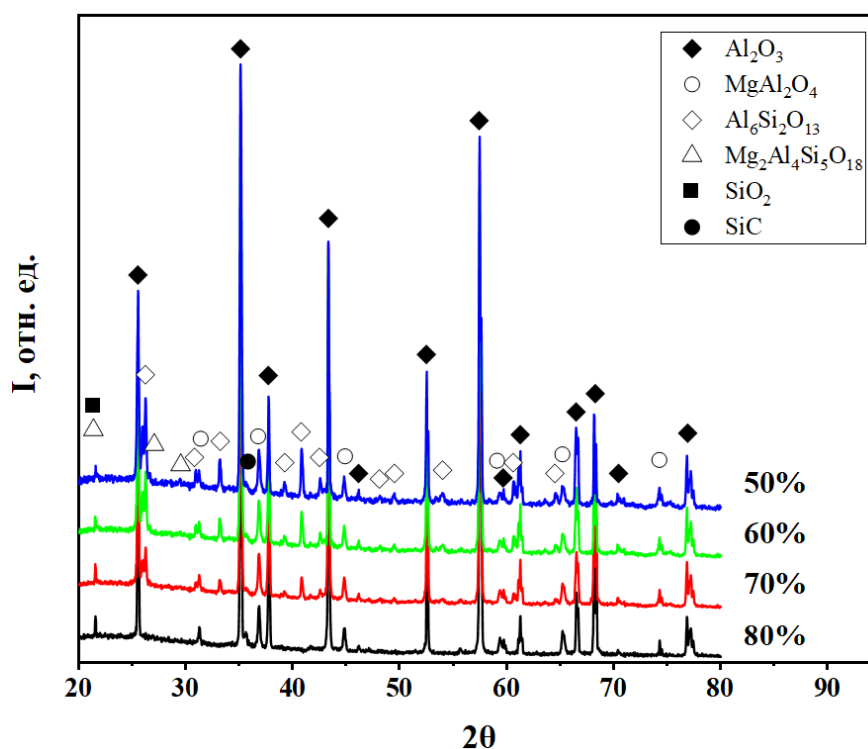
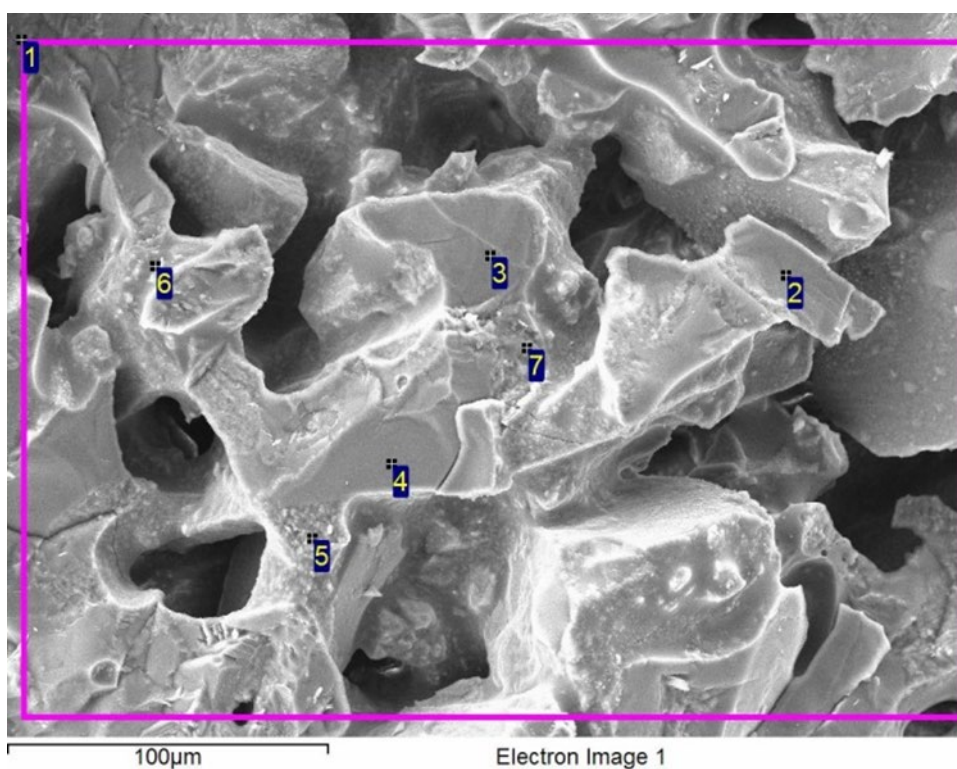


Рисунок 16 – Дифрактограммы серии образцов с различным соотношением наполнителя и связки

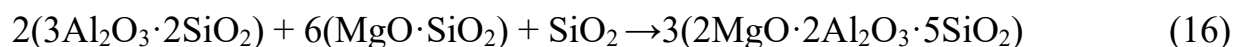
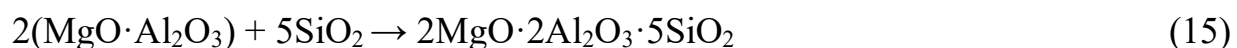
Согласно теории спекания, увеличение доли мелкодисперсного  $Al_2O_3$  интенсифицирует процессы поверхностной и граничной диффузии на этапе формирования контактных перешейков [124]. В первую очередь, мелкодисперсный  $Al_2O_3$  реагирует с  $MgO$  с образованием шпинели [125,126], поскольку в условиях конкурирующих реакций образования шпинели, муллита и форстерита, реакция образования шпинели термодинамически более предпочтительна. После полного исчерпания  $MgO$ , избыток мелкодисперсного  $Al_2O_3$  взаимодействует с  $SiO_2$ , что приводит к реакции муллитообразования, которая лимитируется доступным  $SiO_2$  [124, 127–129].



№ точки	1	2	3	4	5	6	7
O	71,62	79,22	65,99	64,83	56,48	64,33	62,71
Mg	2,87	1,87	0,10	0,00	1,66	0,46	0,45
Al	17,81	14,04	33,89	35,08	26,92	32,51	34,09
Si	7,7	4,87	0,02	0,09	14,94	2,69	2,75

Рисунок 17 – Элементный состав синтезированного образца на основе  $Al_2O_3$  с содержанием наполнителя 70 %.

Известно, что высокотемпературная модификация кордиерита – индиалит образуется по механизмам, включающим промежуточные фазы – шпинель (15) или муллит (16) [126,130]:



Количество синтезированного индиалита ограничивается, в первую очередь, доступностью MgO, в связи с чем, увеличение доли мелкодисперсного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не приводит к росту содержания индиалита в системе.

Полученные методом РФА данные подтверждаются результатами ЭДА, представленными на рисунке 17. По результатам ЭДА в точках 1, 2 и 5 было зафиксировано значительное количество кремния и магния. Это позволяет дополнительно идентифицировать наличие в материале муллита – Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub>, индиалита – Mg<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub>, а также шпинели – MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, зафиксированных по результатам РФА. Данные соединения синтезируются в процессе взаимодействия активированных оксидокремниевых и магниевых добавок при их частичном взаимодействии с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Методом ртутной порометрии было выявлено, что синтезированные образцы обладают преимущественно унимодальным распределением пор по размерам (рисунок 18). Ширина диапазона размеров пор синтезированных материалов связана с широкой вариативностью размеров частиц, которая обеспечила широкое распределение пор по размерам в объёме материала, особенно заметное в случае составов с содержанием наполнителя 50 и 60 %.

Установлено, что синтезированные материалы обладают порами с размерами от 1 до 30 мкм (более 90 % по объёму) с небольшим количеством пор в диапазоне 60–100 мкм (до 10 % по объёму). Объёмная доля субмикронных и нанометровых пор в исследуемых материалах невелика. Однако вследствие малых размеров такие поры могут присутствовать в значительном количестве и формировать развитую удельную поверхность порового пространства.

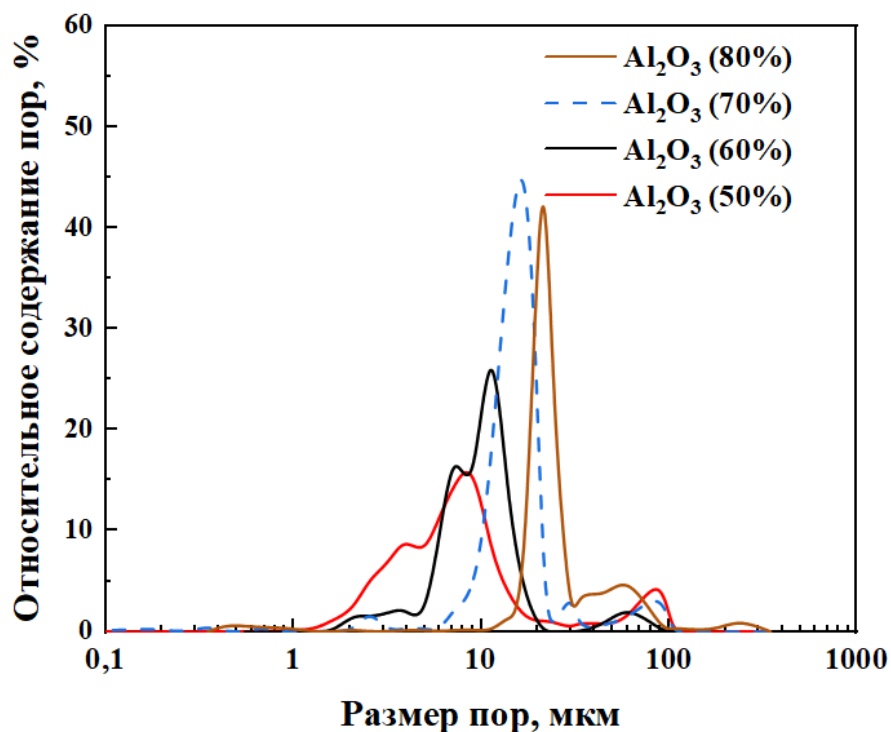


Рисунок 18 – Распределение размеров пор серии образцов на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с различным соотношением наполнителя и связки

Образцы, содержащие наибольшее количество мелкодисперсных добавок, характеризуется преобладанием пор размером 1–10 мкм. С ростом содержания мелкодисперсных добавок медианный размер пор по объёму уменьшается кратно: с 24,8 до 7,6 мкм, а средний размер пор – с 1,69 до 0,41 мкм. Данная закономерность обусловлена формированием и ростом межзерновых прослоек продуктов реакционного и жидкофазного спекания, которые образуются на границах контакта крупных зёрен наполнителя и частично заполняют межзерновые пустоты. Это приводит к уменьшению эффективного диаметра поровых каналов и смещению распределения размеров пор в сторону меньших значений, что подтверждается результатами СЭМ (рисунок 14).

Открытая пористость всех синтезированных материалов располагается в узком диапазоне 40–43 %, тогда как медианный размер пор по объёму уменьшается кратно – пропорционально снижению доли крупнодисперсного наполнителя. Аналогичная тенденция прослеживается и для медианного размера

пор по поверхности. С увеличением содержания мелкодисперсных добавок увеличивается количество субмикронных и наноразмерных пор, что сопровождается увеличением общей удельной поверхности пор и снижением среднего размера пор. Увеличение содержания мелкодисперсных частиц усиливает агломерацию продуктов синтеза в межзёрнных пустотах, что приводит к снижению как газовой, так и жидкостной проницаемости. Одновременно возрастает извилистость поровых каналов и гидравлическое сопротивление в них, что снижает эксплуатационную эффективность материалов.

Таблица 2 – Характеристики серии образцов на основе  $Al_2O_3$  с различным содержанием наполнителя

Содержание наполнителя, мас. %	80	70	60	50
Общая поверхность пор, м <sup>2</sup> /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 <sup>2</sup>	6	3,8	1,78	0,68
Проницаемость (жидкостная), мкм <sup>2</sup>	0,72	0,65	0,22	0,08
Прочность на изгиб, МПа	19	23	22	18,9

Размеры поровых каналов, определённые методом точки пузырька, уменьшаются с 1,25 до 0,75 мкм (рисунок 19). Расхождение между значениями, полученными методом точки пузырька и методом ртутной порометрии, незначительно, что свидетельствует о высокой степени корреляции результатов обоих методов. Изменение размеров пор по результатам обоих методов коррелирует с уменьшением содержания крупнодисперсного наполнителя.

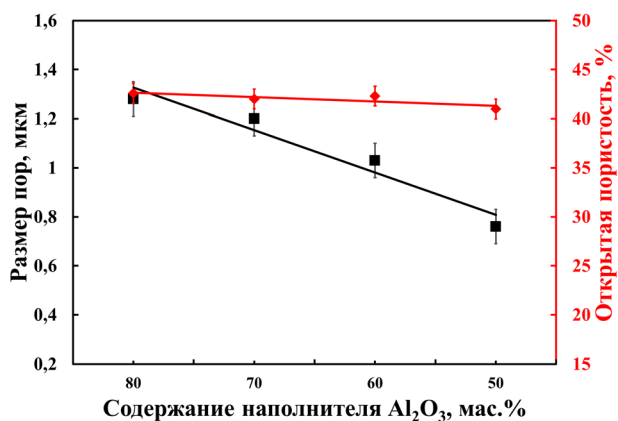


Рисунок 19 – Зависимость размера пор и пористости от содержания наполнителя

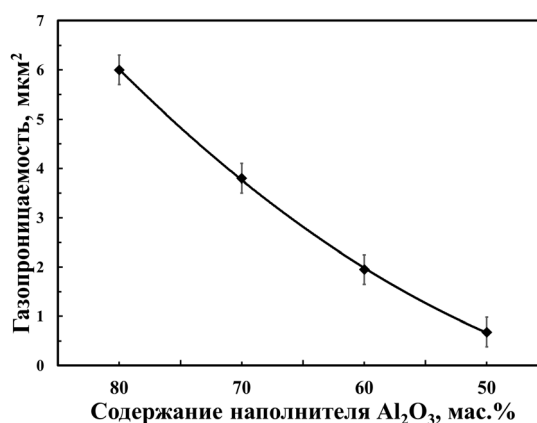


Рисунок 20 – Зависимость газопрооницаемости от содержания наполнителя

Исследование газовой проницаемости ( $k$ ) показало (рисунок 20), что при снижении содержания наполнителя с 80 до 50 % значение  $k$  снижается с 6,0 до 0,68 мкм<sup>2</sup>, то есть в 8,8 раза. Средний размер пор при этом снижается с 1,69 до 0,41 мкм, что по квадратичной зависимости  $k \sim r^2$  (уравнение Козени–Кармана [131]) предсказывает снижение в  $\sim 17$  раз. Менее выраженное экспериментальное снижение обусловлено тем, что в поровой структуре суммарный поток определяется преимущественно крупными каналами ( $Q \sim r^4$ , закон Хагена–Пуазейля [131]), а не средним размером пор. Также увеличение коэффициента извилистости ( $\tau$ ) поровых каналов с 4,58 до 7,99, согласно уравнению Козени–Кармана ( $k \sim 1/\tau^2$ ), дополнительно снижает  $k$ .

Особое внимание следует обратить на уменьшение газопрооницаемости при снижении содержания наполнителя с 80 до 70 %. Газопрооницаемость снижается на 37 % (с 6,0 до 3,8 мкм<sup>2</sup>), тогда как размер пор по методу точки пузырька уменьшается лишь на 3,2 % (с 1,25 до 1,21 мкм), а средний размер пор – на 25 % (с 1,69 до 1,26 мкм). При этом коэффициент извилистости снижается с 4,58 до 3,32, что, согласно уравнению Козени–Кармана, должно приводить к увеличению проницаемости. Указанное расхождение обусловлено тем, что метод точки пузырька характеризует лишь максимальное сечение порового канала и не отражает состояние всей поровой сети. Поэтому для анализа следует использовать медианный размер пор по

объёму, характеризующий эффективное сечение крупных каналов. Его снижение с 24,8 до 21,9 мкм (на 12 %) согласно зависимости  $Q \sim r^4$  соответствует уменьшению проницаемости  $(r_2/r_1)^4 = (21,9/24,8)^4 = 0,61$ , что практически совпадает с экспериментальным соотношением  $k_2/k_1 = 3,8/6 = 0,63$ .

Для определения зависимости поверхностной скорости газового потока ( $Q/S$ ) от перепада давления ( $\Delta P/\eta h$ ) при различных давлениях газа было проведено исследование на лабораторной установке (рисунок 9). Из рисунка 21 следует, что полученные зависимости хорошо согласуются с законом Дарси о линейной зависимости скорости фильтрации флюида от градиента давления.

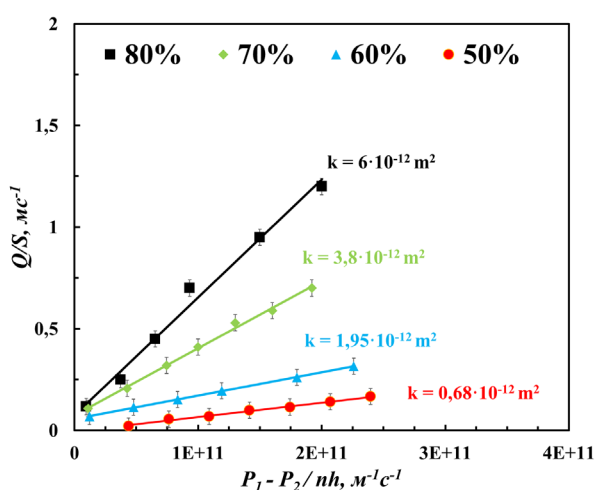


Рисунок 21 – Зависимость поверхностной скорости потока от перепада давления

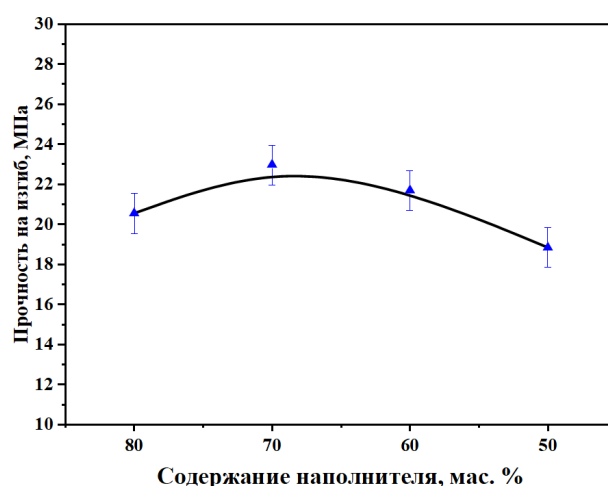


Рисунок 22 – Зависимость прочности от содержания наполнителя

В настоящем исследовании принят ламинарный (вязкостный) режим течения флюида, поскольку из литературных источников [131,132] известно, что эффекты турбулентного или инерционного потока в подобных материалах обычно можно игнорировать, при этом эффект Клинкаенберга (зависимость видимой газовой проницаемости от давления, обусловленная проскальзыванием молекул газа вблизи стенок пор при условии, когда длина

свободного пробега молекул сопоставима с размером поровых каналов) также не являются значительными [133].

Результаты исследований прочности для экспериментальной серии образцов показали, что она растет с 19 МПа при 80 % до 23 МПа при 70 % содержания наполнителя, а затем снижается до 18,9 МПа при содержании 50 % наполнителя (рисунок 22).

Такая зависимость прочности обусловлена недостатком (80 % содержания наполнителя) или избытком (50–60 % содержания наполнителя) мелкодисперсных продуктов синтеза. В случае избытка в смеси мелкодисперсных частиц корунда, 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 непрочно 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 около 70 %, что соответствует формированию оптимальной структуры с плотной упаковкой частиц наполнителя и достаточным количеством связующей фазы, обеспечивающей прочные межзеренные контакты [123].

Следует отметить, что прочность спеченных образцов может варьироваться вследствие различия в температурных коэффициентах линейного расширения (ТКЛР) продуктов синтеза:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $8,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ),  $\text{SiO}_2$  ( $0,55 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ),  $\text{SiC}$  ( $5,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ),  $\text{MgO}$  ( $11,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ),  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  ( $6,97\text{--}8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ).

<sup>1)</sup> и  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  ( $0,8-3,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Возникающие при охлаждении спеченных образцов напряжения в области раздела между крупнодисперсными частицами наполнителя и продуктами термохимического синтеза в зависимости от количества последних могут приводить к образованию в поверхностных слоях частиц корунда различного количества дефектов и микротрещин, понижающих прочность керамики.

### **3.2 Исследование влияния температуры спекания и давления прессования на свойства полученной керамики**

По результатам исследования в разделе 3.1., было взято соотношение наполнителя и связки 70/13/17 мас. %, поскольку баланс прочности, проницаемости и пористости полученных материалов наблюдается при содержании крупнодисперсного наполнителя в смеси не менее 70 мас. %.

Для данного этапа исследований были приготовлены составы с соотношением  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $D_{50} = 100$  мкм) /  $\text{SiC-SiO}_2\text{-MgO}$  /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $D_{50} = 7$  мкм) = 70/13/17 мас. %. В полученную смесь вводили жидкие связующие, после чего её подвергали одностороннему прессованию при давлении 20 и 40 МПа. Полученные дискообразные образцы обладали диаметром 40 мм и высотой 10 мм. Затем они подвергались термообработке в лабораторной камерной электропечи при максимальных температурах от 1100 до 1300 °С с шагом 100 °С в течение 1 часа в воздушной атмосфере с последующим охлаждением до комнатной температуры в течение 3 ч.

По результатам структурных исследований синтезированных материалов установлено, что полученная керамика обладает развитой неоднородной пористой структурой (рисунок 23).

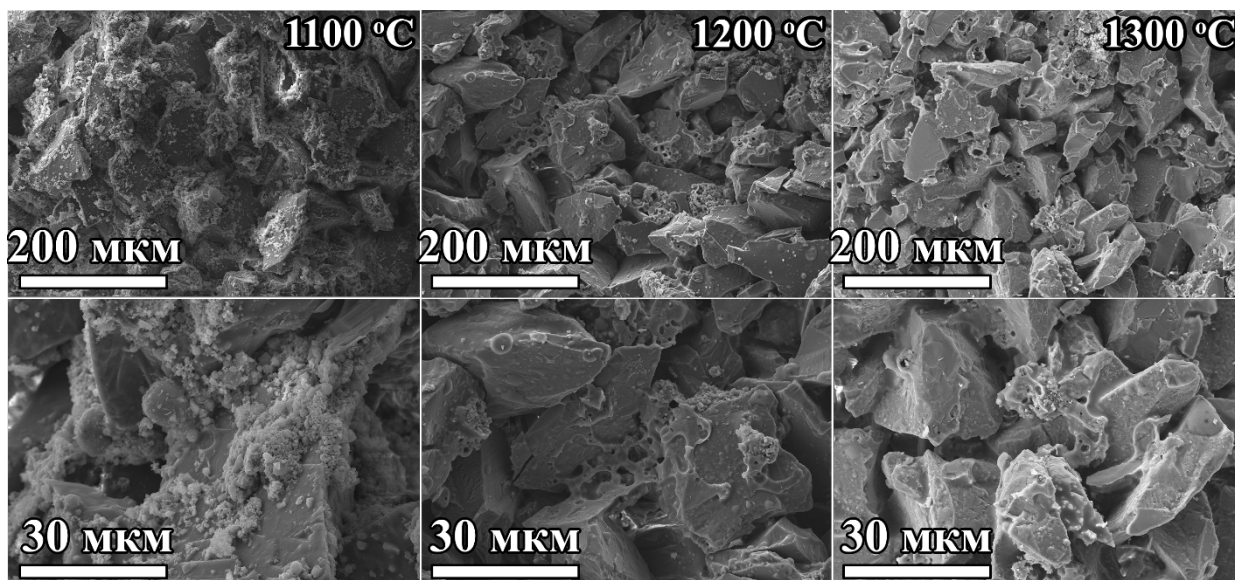
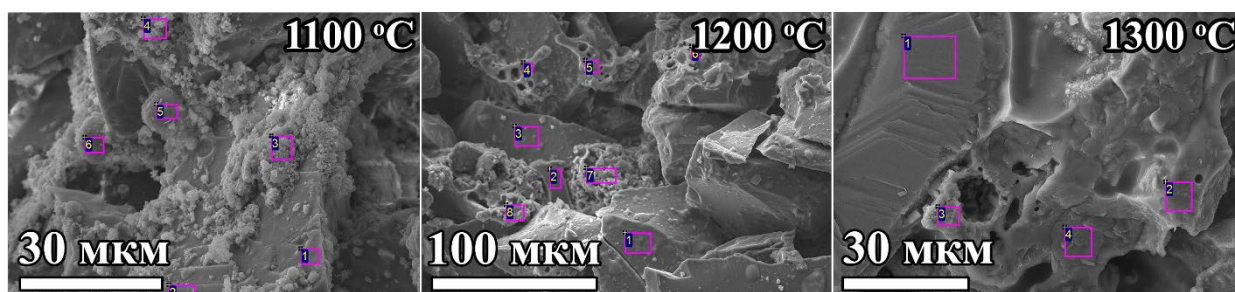


Рисунок 23 – Микроструктура излома серии образцов, спеченных при температурах от 1100 до 1300 °С



№	C	O	Mg	Al	Si	№	C	O	Mg	Al	Si	№	C	O	Mg	Al	Si
1		53.45	2.05	36.99	7.51	1		47.82	2.10	44.54	5.54	1	7.09	54.91		38.00	
2		55.16	1.09	40.77	2.98	2		50.40		48.39	1.21	2	11.46	51.30	5.37	20.50	11.37
3		46.79	12.25	4.54	36.42	3		44.67	2.22	47.21	5.90	3	10.28	48.90	1.44	31.51	7.87
4		54.92	15.99	7.52	21.58	4	12.88	50.46	2.69	5.19	28.78	4		57.65	5.62	15.80	20.93
5	16.25	30.55	1.01	1.38	50.80	5		53.73	6.80	5.67	33.80						
6	19.86	31.67	0.67	1.05	46.75	6		45.42	1.46	9.76	43.36						
						7		54.00	13.09	3.10	29.81						
						8		56.04	9.86	4.54	29.55						

Рисунок 24 – ЭДА серии образцов, спеченных при температурах от 1100 до 1300 °С

Анализ данных СЭМ и ЭДА (рисунок 24) позволяет проследить изменения микроструктуры с ростом температуры спекания.

При температуре 1100 °С на поверхности и границах частиц наполнителя (точки 1, 2) наблюдаются дискретные агломерации мелкодисперсных частиц (точки 3, 4), распределённых неравномерно. Сфероидные частицы (точки 5, 6) представляют собой частицы SiC, на

поверхности которых в результате термического окисления и взаимодействия с MgO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> сформировался поверхностный слой на основе аморфного SiO<sub>2</sub> и алюмосиликатных фаз. Межчастичные контакты малочисленны.

При увеличении температуры спекания до 1200 °С, наблюдается скругление краёв частиц наполнителя вследствие частичного растворения поверхности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в силикатном расплаве, а соединения между частицами наполнителя растут как по толщине, так и по количеству. Наблюдаемые ранее дискретные агломерации на поверхности частиц наполнителя (точки 1–3) формируют поверхностный слой на основе муллитных и шпинельных соединений, что приводит к увеличению в размерах межчастичных контактов (точки 4–6). В точках 7–8 фиксируются включения на основе соединений MgO и SiO<sub>2</sub> с небольшим количеством Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

При температуре спекания 1300 °С наблюдается сформированная развитая пористая структура. Каплевидных образований на поверхности частиц наполнителя не обнаружено. Их отсутствие свидетельствует об их полном вовлечении в формирование связующего каркаса материала.

Таким образом, методами СЭМ и ЭДА установлено, что с ростом температуры термообработки от 1100 до 1300 °С происходит интенсификация процессов спекания, резко ускоряющаяся при температурах выше 1200 °С, что выражается в утолщении межчастичных соединений и формировании слоя продуктов синтеза на поверхности частиц наполнителя. Визуально с ростом температуры спекания наблюдается также увеличение размеров пор.

На рисунке 25 показаны дифрактограммы серии образцов на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в зависимости от температуры спекания и давления прессования. Исследование фазового состава синтезированных образцов свидетельствует о том, что в области температур 1100–1300 °С основными кристаллическими фазами являются Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с образовавшимися фазами шпинели, индиалита, а также исходные фазы карбида кремния и оксида кремния. В области углов  $2\theta = \sim 15 - 30^\circ$  наблюдается широкое гало, что указывает на наличие аморфной фазы SiO<sub>2</sub>.

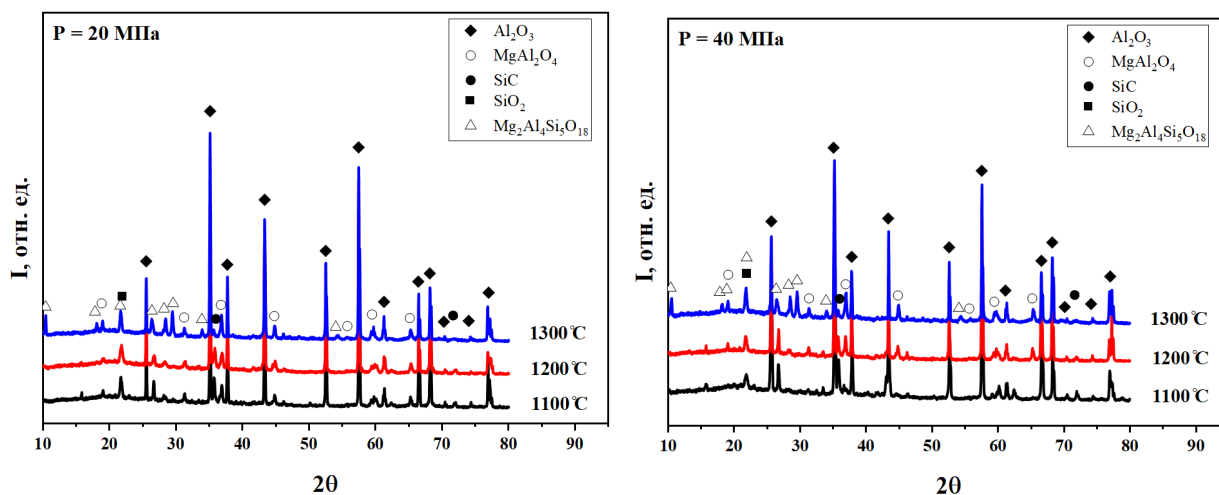


Рисунок 25 – Дифрактограммы пористых керамических материалов на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , спеченных при температуре от 1100 до 1300 °С с давлением прессования (P) 20 МПа (слева) и 40 МПа (справа).

На рисунке 26 представлены результаты количественного фазового анализа (КРФА) серии образцов, спеченных при максимальных температурах 1100–1300 °С.

В температурном интервале 1100–1200 °С наблюдается окисление SiC [93], приводящее к снижению его содержания и образованию активного оксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ). Согласно литературным данным [94], в процессе также может образовываться SiO, который способствует снижению температур эвтектических превращений и активации жидкофазного спекания в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -MgO. Образующийся  $\text{SiO}_2$  вовлекается в реакционное взаимодействие с оксидами алюминия и магния, приводя к формированию промежуточных алюмосиликатных фаз [134,135] и шпинели  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , что сопровождается интенсификацией диффузионных процессов, ростом межзеренных контактных зон и формированием связующего каркаса. Указанные реакции создают предпосылки для дальнейшего развития жидкофазного спекания при повышении температуры.

При достижении температуры 1300 °С количество SiC снижалось до 1 мас. %, и уменьшались рефлексы фаз  $\text{SiO}_2$  и MgO. Образовавшаяся шпинель и

активный оксид кремния взаимодействовали с образованием индиалита ( $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ ).

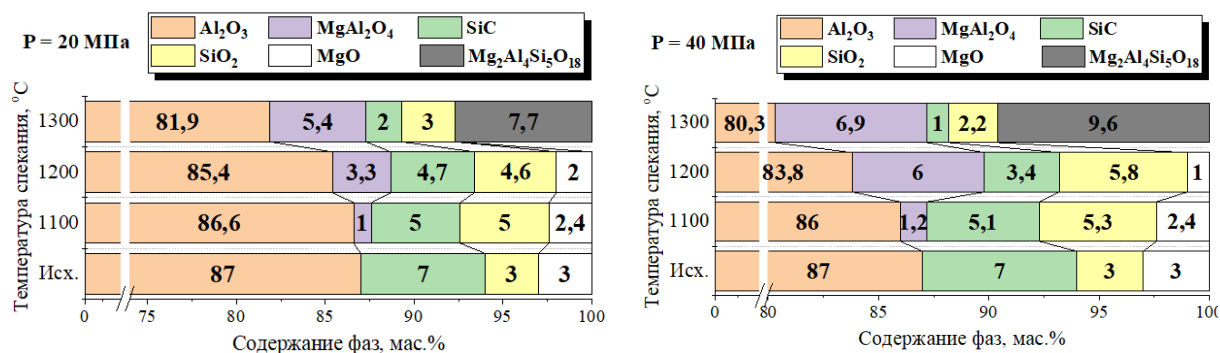


Рисунок 26 – Гистограмма КРФА пористых керамических материалов на основе  $Al_2O_3$ , спеченных при температуре от 1100 до 1300 °C с давлением прессования 20 МПа (слева) и 40 МПа (справа), а также исходного состава

При сопоставлении результатов количественного РФА серий образцов, сформованных при различных давлениях прессования и спечённых при разных температурах, установлено, что температура является определяющим фактором фазовых превращений, обеспечивая переход от преимущественно корундовой системы к многокомпонентной алюмосиликатной. Повышение давления прессования увеличивает число и площадь межчастичных контактов в исходном компакте, что интенсифицирует диффузионные процессы при спекании и приводит к ускоренному протеканию твердофазных и жидкофазных реакций, прежде всего к образованию шпинели и индиалита.

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

Результаты определения открытой пористости ( $P_o$ ) образцов, спрессованных под давлением 20 и 40 МПа и спеченных при 1100–1300 °C, показаны на рисунке 27. С увеличением температуры спекания от 1100 °C до 1300 °C, открытая пористость практически осталась неизменной (изменение пористости порядка 1–2 %).

Таблица 3 – Основные характеристики синтезированных образцов

Температура спекания, °С	1100		1200		1300	
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 <sup>2</sup>	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

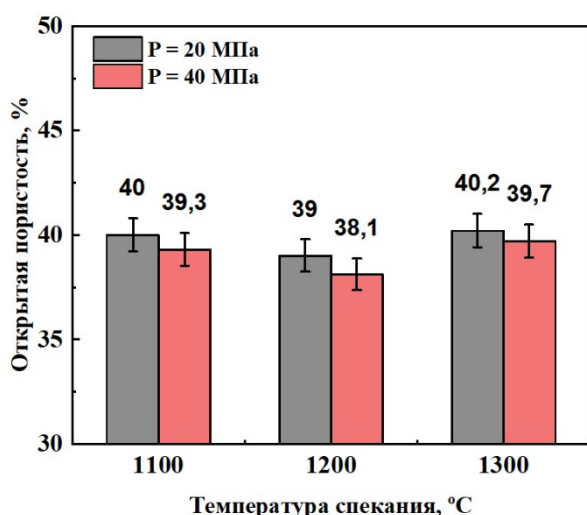


Рисунок 27 – Влияние температуры спекания и давления прессования на открытую пористость образцов

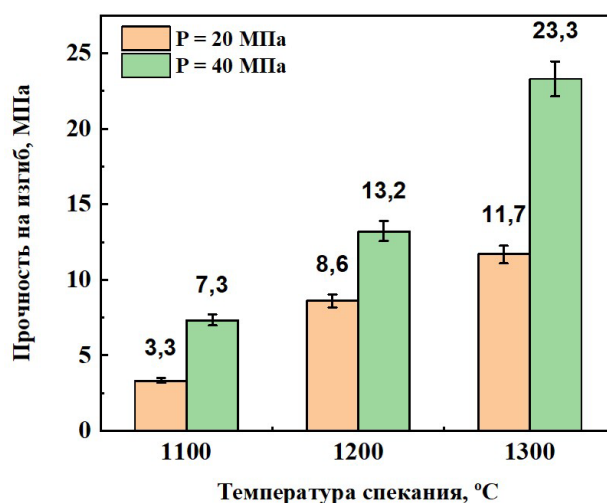


Рисунок 28 – Влияние температуры спекания и давления прессования на прочность образцов

Результаты определения предела прочности при изгибе образцов ( $\sigma_{изг}$ ), спрессованных под давлением 20 и 40 МПа и спеченных при 1100–1300 °С, показаны на рисунке 28.

Из данных рисунка 28 следует, что с увеличением температуры спекания  $\sigma_{изг}$  образцов увеличивалась от 3,3 до 11,7 МПа (P = 20 МПа) и от 7,3 до 23,3 МПа (P = 40 МПа). Причем увеличение  $\sigma_{изг}$  у образцов, спрессованных при 20 МПа, составило 2,6 раза при 1100–1200°С, а затем снижалось до 1,36 при 1200–1300 °С. Темпы роста  $\sigma_{изг}$  у образцов спрессованных при 40 МПа при температуре 1100–1200 °С и 1200–1300 °С были практически одинаковыми и составили 1,8 раза.

Рост  $\sigma_{изг}$  при увеличении температуры спекания 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, при этом различие в темпах роста носит несущественный характер. Увеличение давления прессования образцов с 20 до 40 МПа при температурах 1100, 1200 и 1300 °С в среднем приводит к повышению  $\sigma_{изг}$  примерно в 2 раза. Данный эффект обусловлен не столько увеличением плотности материала, поскольку общая пористость остаётся практически неизменной, а прежде всего увеличением эффективной площади межчастичного взаимодействия, интенсифицирующим реакционные и жидкофазные процессы при спекании. В результате ускоряется образование упрочняющих фаз  $MgAl_2O_4$  и  $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$  и формируется более прочная межзеренная связка, одновременно снижается дефектность поровой структуры и уменьшается роль пор как концентраторов напряжений. Таким образом, рост  $\sigma_{изг}$  обусловлен структурно-фазовым упрочнением, а не повышением плотности материала, при этом наиболее эффективные механические характеристики достигаются при оптимальном сочетании давления прессования и температуры спекания.

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 29 и 30.

С ростом температуры спекания с 1200 до 1300 °С наблюдался рост размера пор образцов в среднем на 25 %. Предположительно, в области этих температур происходит интенсивная диффузия вещества в область перешейка между частицами с сопутствующим увеличением крупных пор и уменьшением/исчезновением более мелких пор. Интенсификация роста размера пор с увеличением температуры предположительно обусловлена как реализацией массопереноса вещества по жидкофазному механизму [94], 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 оказывает умеренное влияние на размер пор и не превышает 10%.

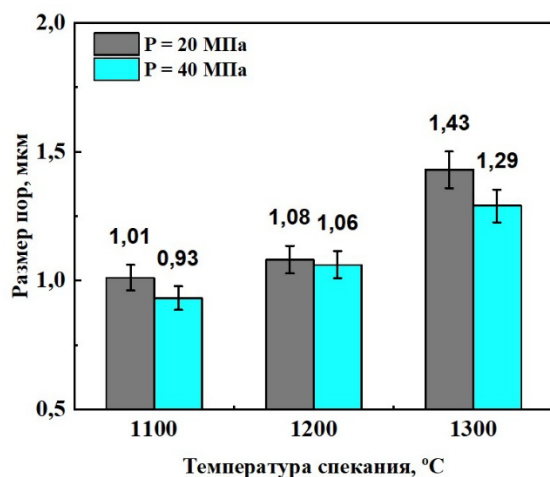


Рисунок 29 – Влияние температуры спекания и давления прессования на размер пор образцов

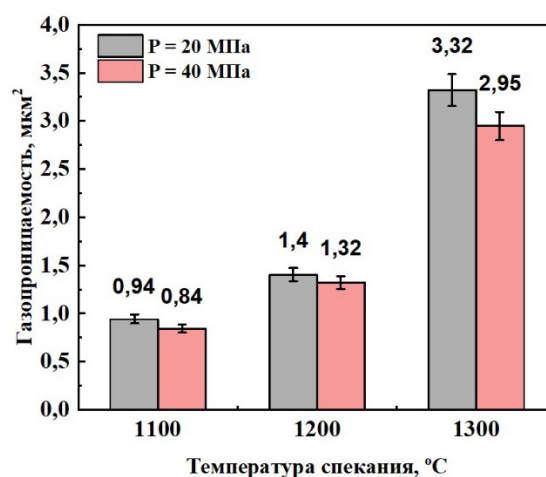


Рисунок 30 – Влияние температуры спекания и давления прессования на газопроницаемость образцов

Анализ полученных результатов и рисунков 29–30 свидетельствует о доминирующем влиянии среднего размера пор на газопроницаемость. Газопроницаемость растёт быстрее, чем квадрат размера пор: при увеличении среднего диаметра пор в 1,4 раза проницаемость возрастает в 3,5 раза. Это объясняется тем, что одновременно с укрупнением пор снижается их извилистость, что дополнительно облегчает прохождение газа при практически постоянной открытой пористости. Наибольшее значение газопроницаемости (3,32 мкм<sup>2</sup>) зафиксировано для образцов с размером пор 1,43 мкм, полученных при P = 20 МПа и T = 1300 °C. Для образцов, спечённых при тех же условиях и давлении 40 МПа, газопроницаемость составила 2,95 мкм<sup>2</sup> при размере пор 1,29 мкм. Установлено, что увеличение давления прессования с 20 до 40 МПа обеспечивает двукратный прирост прочности при сохранении проницаемости и пористости на приемлемом уровне.

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 °C – индиалита. Количество образовавшегося индиалита, а также

снижение содержания  $\text{SiO}_2$ , оказалось оптимальным после спекания до 1300 °С, что привело к наивысшей прочности.

### 3.3 Выводы по главе 3

- В синтезированных пористых керамических материалах на основе наполнителя  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с различным соотношением наполнителя и связки было обнаружено, что на поверхности частиц наполнителя и в межзёрненном пространстве формируются вторичные фазы: муллит ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ), шпинель ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) и индиалит ( $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ). Показано, что с увеличением содержания мелкодисперсной добавки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  интенсифицируется образование муллита за счёт взаимодействия избыточного мелкодисперсного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с  $\text{SiO}_2$  после полного исчерпания  $\text{MgO}$ .

- Все синтезированные материалы обладают порами с размерами от 1 до 30 мкм (более 90 % по объёму). При снижении содержания наполнителя с 80 до 50 мас. % уменьшается открытая пористость с 43 до 40 %, средний размер пор с 1,69 до 0,41 мкм, газовая проницаемость с 6,0 до 0,68 мкм<sup>2</sup>, жидкостная проницаемость с 0,72 до 0,08 мкм<sup>2</sup> вследствие увеличенной агломерации продуктов синтеза в пустотах между частицами наполнителя в сочетании с ростом извилистости поровых каналов. Одновременно возрастает удельная поверхность порового пространства (с 0,9 до 1,56 м<sup>2</sup>/г) вследствие формирования субмикронных и наноразмерных пор. Показано, что избыточное содержание мелкодисперсных добавок (как и недостаточное) приводит к снижению механических характеристик: при содержании наполнителя 80 мас. % прочность на изгиб составляет 19 МПа, при 50 мас. % – 18,9 МПа. Максимальная прочность (23 МПа) в сбалансированном сочетании с проницаемостью (3,8 мкм<sup>2</sup>) и открытой пористостью (42 %) достигается при массовом соотношении наполнителя и связки 70 : 30.

- Определены этапы структуро- и фазообразования пористых керамических материалов при спекании в интервале температур 1100–1300 °С. Выявлено, что при температуре 1100 °С происходит образование шпинели, а

межчастичные соединения немногочисленны. При температуре спекания 1200 °С наблюдается объединение разрозненных агломераций мелкодисперсных частиц и формирование сплошного муллитно-шпинельного слоя на поверхности наполнителя. При температуре 1300 °С наблюдается формирование каркаса пористой керамики с образованием индиалита. С увеличением температуры спекания наблюдается рост размера пор при практически неизменной открытой пористости.

- Температура спекания является ключевым фактором формирования прочности: её повышение с 1100 до 1300°С увеличивает прочность на изгиб в 3 раза, тогда как повышение давления прессования с 20 до 40 МПа обеспечивает рост прочности в 2 раза без существенного уменьшения размера пор, пористости и проницаемости. Оптимальное сочетание этих параметров реализует максимальное структурно-фазовое упрочнение за счёт увеличения межчастичных контактов и образования фаз шпинели и индиалита. Определены оптимальные параметры синтеза:  $P = 40$  МПа,  $T = 1300$  °С, при которых полученный пористый керамический материал обладает размером пор 1,29 мкм, открытой пористостью 39,7 %, проницаемостью 2,95 мкм<sup>2</sup>, прочностью на изгиб 23,3 МПа.

## ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА НАПОЛНИТЕЛЯ $Al_2O_3$ НА МОРФОЛОГИЮ И СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Данная глава посвящена исследованию влияния дисперсности и морфологии исходных компонентов на характеристики порового пространства керамических материалов. На основании результатов, представленных в главе 3, были определены оптимальные параметры синтеза: соотношение наполнителя и связки 70/13/17 мас. %, давление прессования 40 МПа и температура спекания 1300 °С. В качестве наполнителей применялись порошки промышленных марок  $Al_2O_3$ : F-360, F-240, F-150 и F-60 со связующими SiC-SiO<sub>2</sub>-MgO /  $Al_2O_3$  ( $D_{50} = 7$  мкм); средние размеры частиц составляли 25, 50, 100 и 250 мкм соответственно (рисунок 6).

Исходные порошки помещались в барабан с шарами из  $Al_2O_3$  и подвергались смешению в течение 2 ч при скорости вращения 30 об/мин, массовое соотношение мелющих тел к материалу составляло 1:1. В полученную смесь вводили жидкие связующие, после чего её подвергали одностороннему уплотнению при давлении 40 МПа. Полученные дискообразные образцы обладали диаметром 40 мм и высотой 10 мм (рисунок 31). Затем они подвергались термообработке в лабораторной камерной электропечи при максимальных температурах 1300 °С в течение 1 часа в воздушной атмосфере с последующим охлаждением до комнатной температуры в течение 3 ч.

Синтезированы 4 серии образцов пористых керамических материалов на основе наполнителей  $Al_2O_3$  с размерами частиц 25, 50, 100 и 250 мкм [136,137]. Микроструктуры изломов представлены на рисунке 32.

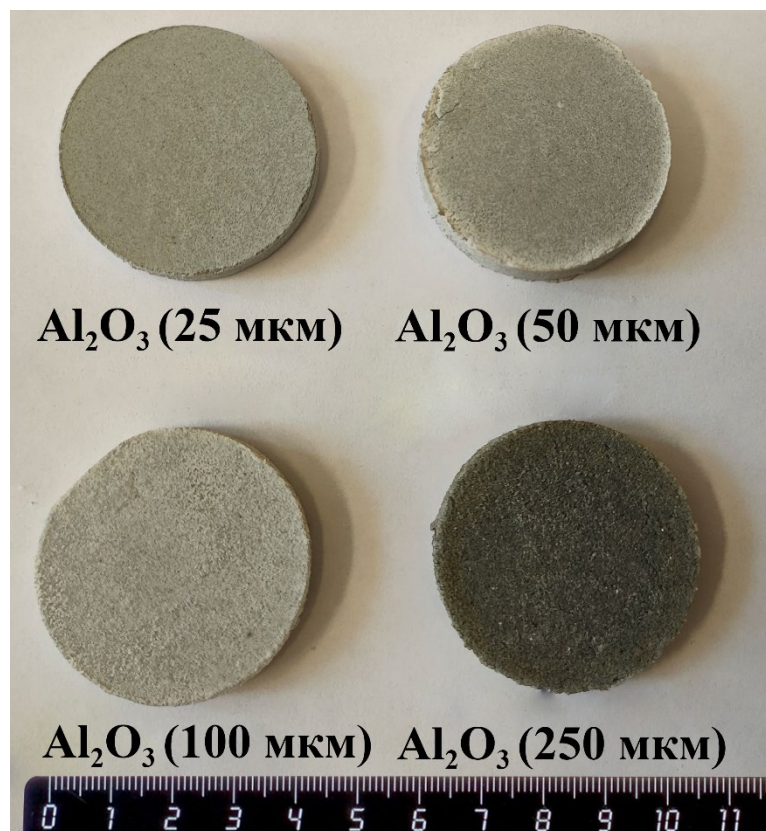


Рисунок 31 – Синтезированные экспериментальные образцы

Морфология материалов позволяет сделать вывод о том, что все они обладают высокопористой структурой, которая сочетает в себе одновременное наличие крупных пор между частицами наполнителя и субмикронных (в том числе наноразмерных) пор в трансграничных областях, предположительно образовавшихся в результате процессов жидкофазного спекания мелкодисперсных связок и примесного газовыделения. Хорошо видно, что с уменьшением размера частиц наполнителя  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наблюдается уменьшение размеров пор.

Крупнодисперсные частицы наполнителя формируют несущий каркас пористой структуры. Промежутки между ними частично заполнены литыми стекловидными структурами муллитного типа, образовавшимися в результате активного взаимодействия микронных и субмикронных частиц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, SiO<sub>2</sub> и SiC между собой и с кислородом воздуха. Толщина указанных прослоек снижается однонаправленно с уменьшением размеров частиц наполнителя вследствие роста суммарной площади поверхности каркасообразующих

частиц: при уменьшении размера частиц объём связующей фазы перераспределяется по значительно большей поверхности, что приводит к утончению транграничных слоёв. Как следствие, в тонких прослойках субмикронные и наноразмерные поры постепенно исчезают вплоть до практически полного их отсутствия в материале на основе наполнителя 25 мкм.

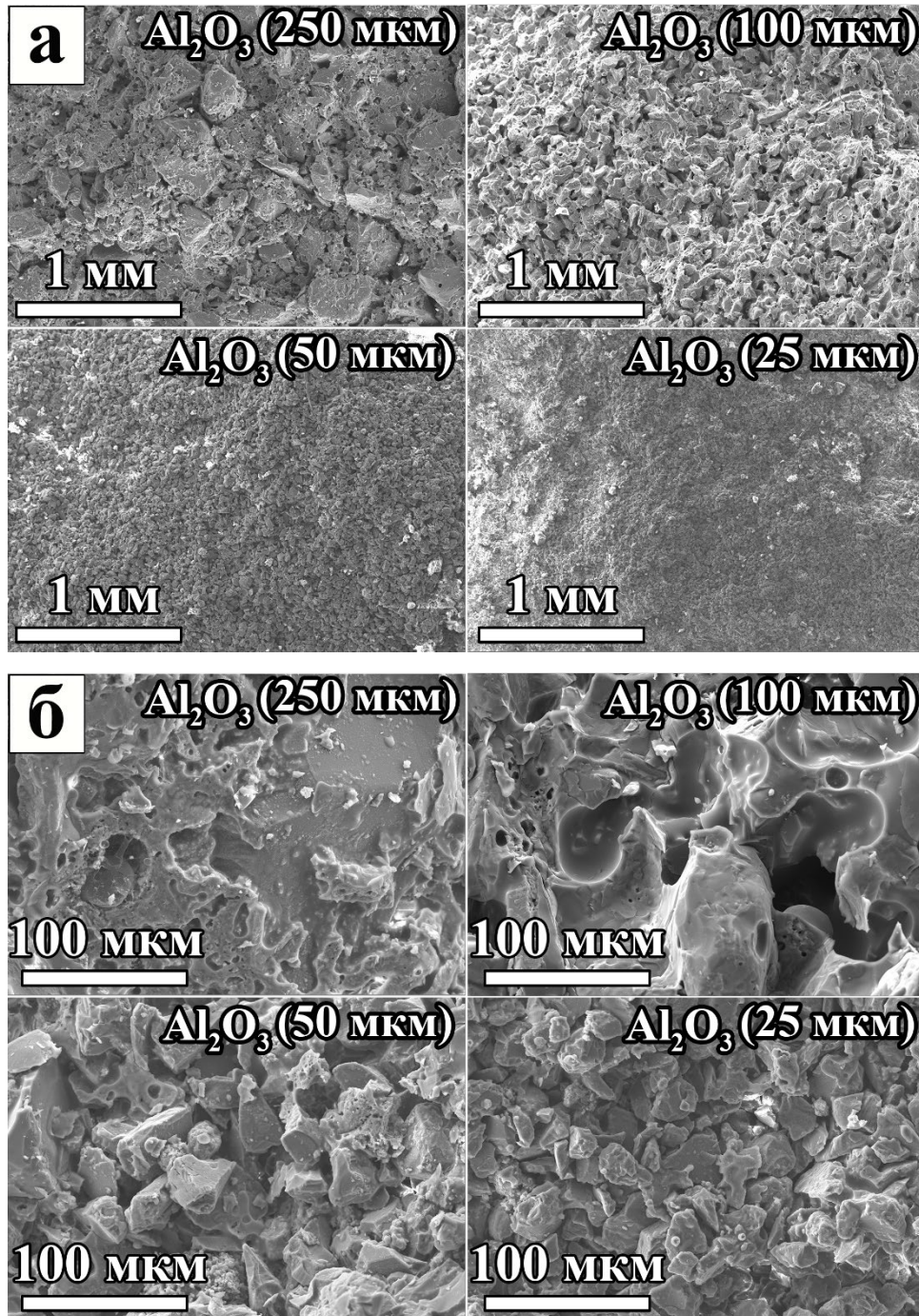


Рисунок 32 – Микроструктура излома пористой керамики на основе наполнителей  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при разных увеличениях

По данным РФА (рисунок 33) во всех образцах установлена основная фаза  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а также значительное количество индиалита ( $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ) и шпинели ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ). Данные соединения были образованы в результате термохимического синтеза на поверхностях и в промежутках между крупнодисперсными частицами, обеспечив таким образом спекание и упрочнение пористых керамических материалов.

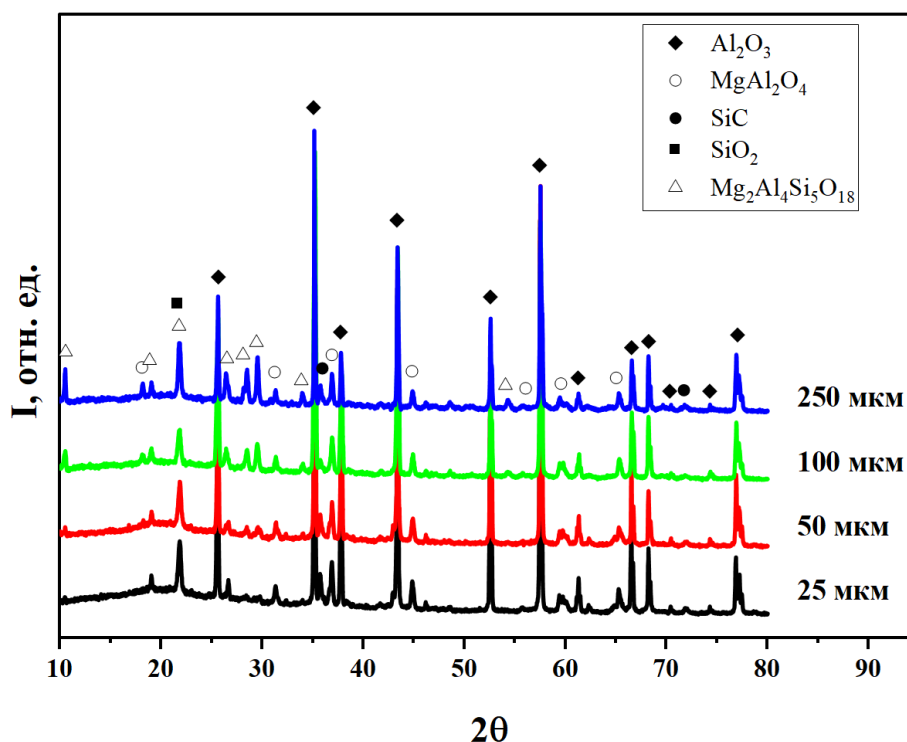


Рисунок 33 – Дифрактограммы серии образцов на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  различного гранулометрического состава

Результаты количественного фазового анализа (КРФА) показывают (рисунок 34), что с увеличением размера частиц наполнителя доля  $\text{SiC}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$  и шпинели снижается, тогда как содержание индиалита возрастает. Наблюдаемая зависимость связана со значительным уменьшением удельной поверхности при увеличении размера частиц наполнителя. Это создаёт условия для формирования более объёмных конгломератов спекающихся добавок в межчастичном пространстве. Кроме того, меньшая реакционная способность крупных частиц снижает их взаимодействие со спекающимися добавками на этапе нагрева до максимальной температуры. В результате

формирующиеся на частицах  $Al_2O_3$  прослойки шпинели на этапе нагрева оказываются тоньше и в меньшей степени тормозят последующую объёмную диффузию, необходимую для полного протекания реакции с образованием индиалита.

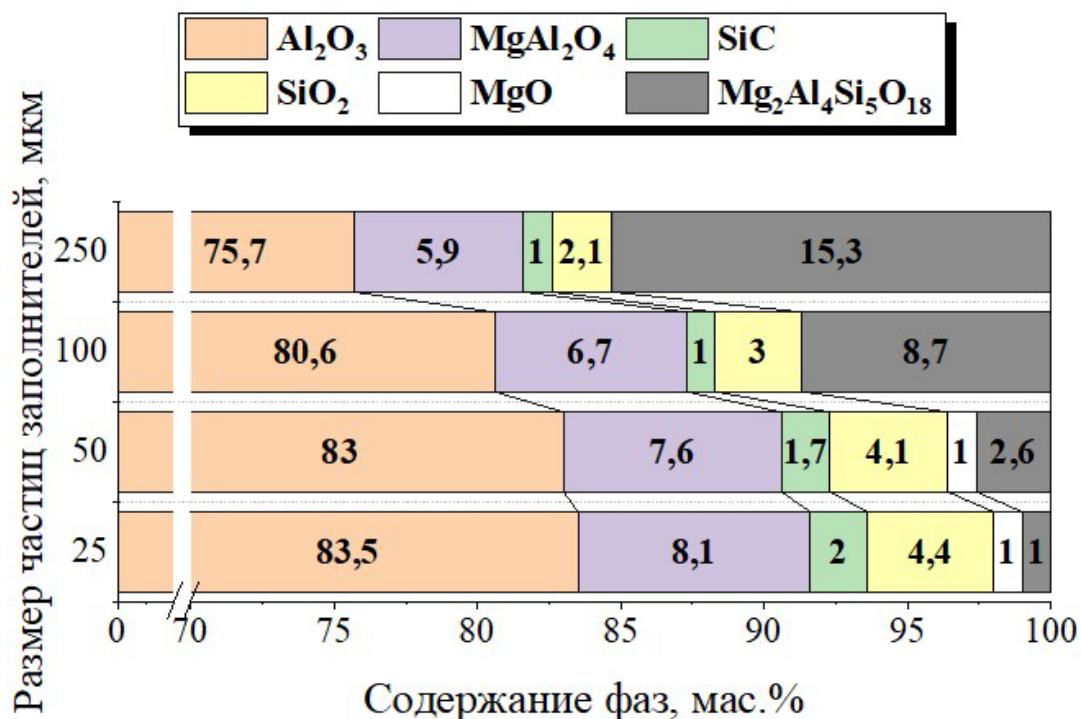


Рисунок 34 – Гистограмма КРФА пористой керамики на основе  $Al_2O_3$

Исследование методом ртутной порометрии (рисунок 35) показало, что распределение пор по размерам для всех материалов является мономодальным. Поровое пространство синтезированной керамики обладает дуализмом морфологии, включающей одновременное присутствие в микроструктуре как сверхкрупных пор между частицами наполнителя, так и субмикронных, в том числе наноразмерных пор. Объём, занимаемый субмикронными и наноразмерными порами, несущественен, однако их количество велико и определяет развитость поверхности порового пространства, что важно для применения материалов в качестве подложек каталитических конвертеров.

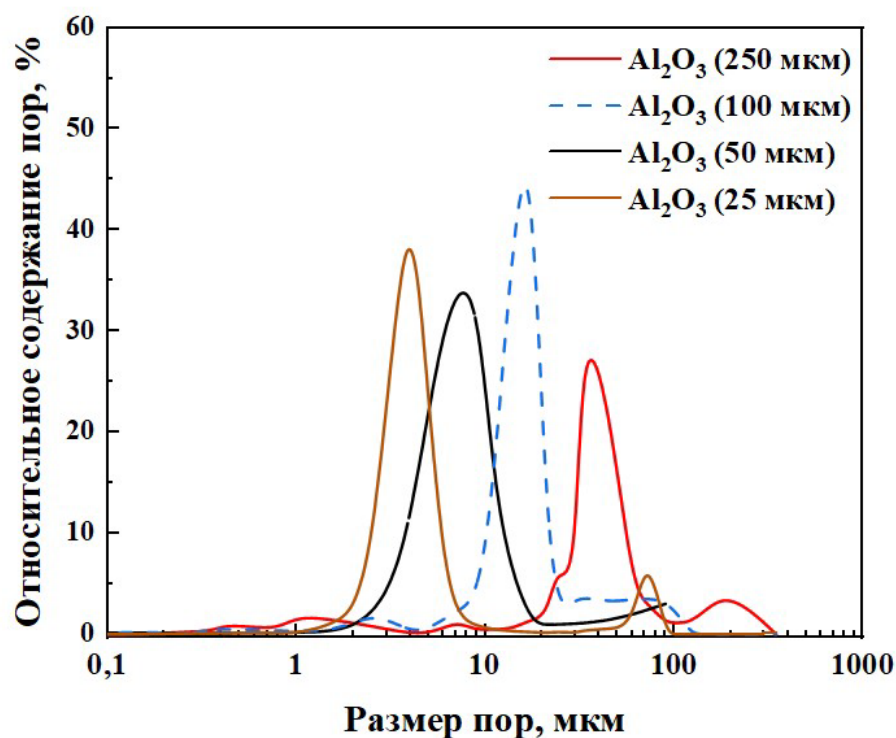


Рисунок 35 – Распределение пор по размерам в материалах методом ртутной порометрии

Результаты исследований характеристик проницаемости и параметров порового пространства синтезированных материалов приведены 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 объему, 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

Открытая пористость всех синтезированных материалов составляет 30–44 %, при этом медианные размеры пор по объёму уменьшаются в разы с 41,8 до 4,7 мкм однонаправленно уменьшению размеров частиц наполнителей. Симбатно ему снижается и медианный размер пор по поверхности за исключением материала на основе 25 мкм  $Al_2O_3$ .

Следует отметить, что количество субмикронных и наноразмерных пор уменьшается сонаправленно с уменьшением размера частиц наполнителя в силу роста удельной поверхности каркасообразующих частиц, и, как следствие, утонению литых структур в межзерновом 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. Этим объясняется как резко сниженная удельная поверхность ( $0,161 \text{ м}^2/\text{г}$ ), так и средний размер пор (4,7 мкм) высокопористой керамики на основе наполнителя 25 мкм по сравнению с удельной поверхностью ( $1,67 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и средним размером пор (0,5 мкм) материала на основе наполнителя 50 мкм (таблица 4). Отсутствие суб- и наноразмерных пор в керамике на основе наполнителя 25 мкм резко меняют характеристики порового пространства и его тенденции становятся сильно отличными от тенденций изменения медианного размера пор по объёму [137].

Гидравлические диаметры наибольших поровых каналов, рассчитанные на основании исследований методом точки пузырька, отличаются от медианных размеров пор по объёму примерно на порядок (с 3 до 0,4 мкм). Данное различие с медианным размером пор по объёму объясняется переменным сечением поровых каналов как сложных пространственных структур. При этом уменьшение размеров пор по результатам обеих методик симбатно и однонаправленно уменьшению размеров частиц наполнителей.

Анализ данных таблицы 4 и рисунка 36 показывает, что именно медианный размер пор по объёму, а не открытая пористость, оказывает преимущественное влияние на проницаемость. Более того, данное влияние настолько существенно,

что жидкостная проницаемость ( $2,2 \text{ мкм}^2$ ) материала на основе наполнителя 250 мкм в 44 раза превышает жидкостную проницаемость ( $0,05 \text{ мкм}^2$ ) материала на основе наполнителя 25 мкм. Зависимость снижения жидкостной проницаемости от снижения размеров медианных пор, определяемых размером частиц наполнителей, является практически квадратичной (рисунок 36). Отклонение объясняется одновременным увеличением извилистости поровых каналов у мелкодисперсных материалов, что дополнительно снижает их проницаемость. Аналогичная зависимость наблюдается и для газовой проницаемости, но несколько меньше, чем в случае жидкостной проницаемости. Данная разница (рисунок 36) связана с меньшей вязкостью и большей сжимаемостью пропускаемого потока вещества.

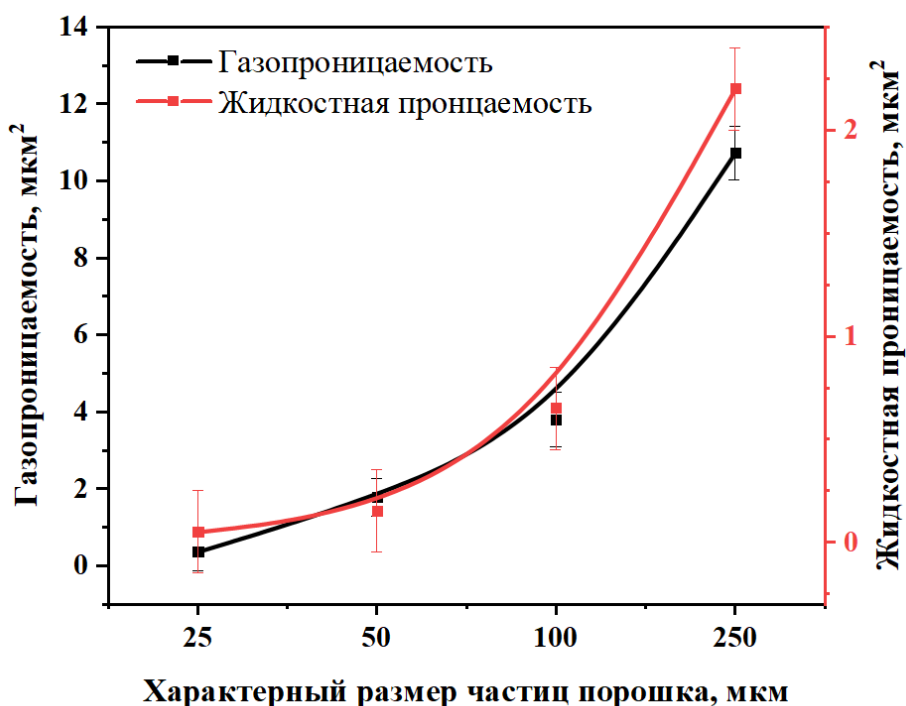


Рисунок 36 – Газовая и жидкостная проницаемость синтезированных материалов

Результаты исследований механических свойств пористых керамических материалов представлены на рисунке 37. Показано, что при увеличении размера частиц наполнителя с 25 до 250 мкм прочность синтезированных материалов на изгиб возрастает с 15 до 25 МПа.

Наблюдаемый рост прочности коррелирует с увеличением доли связующей фазы (индиалита) и, как следствие, с утолщением контактных площадок между частицами наполнителя. Рост прочности при увеличении размера зерна не противоречит общим представлениям теории спекания [124], поскольку в пористой каркасной керамике прочность определяется не уплотнением, а геометрией контактов и фазовым составом связки. Увеличение размера зерна приводит к утолщению межзерновых контактов, снижению концентрации напряжений и росту доли упрочняющих вторичных фаз, что и обеспечивает повышение прочности.

Механические свойства всех синтезированных материалов лежат в относительно узких пределах и являются эффективными как для создания изделий на основе данных материалов (включая механическую обработку), так и для их эксплуатации в качестве фильтров и каталитических мембран в различных условиях (включая воздействие давлений, повышенных температур и агрессивных сред).

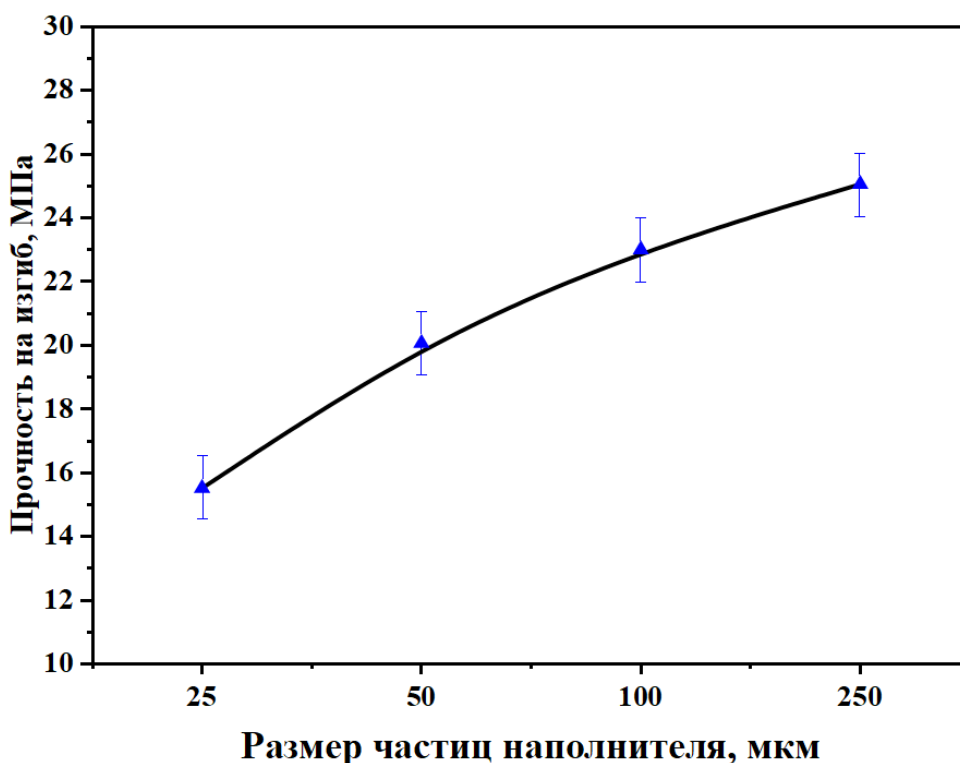


Рисунок 37 – Прочность пористой керамики на основе  $Al_2O_3$

В силу высокой проницаемости пористых керамических материалов на основе наполнителей 100 мкм и более, возможно создание на их основе фильтры с высокой производительностью. Применение материалов на основе более дисперсных наполнителей актуально в качестве газопроницаемых мембран (например очистка воздуха от аэрозолей и твердых загрязнений).

Применение пористой керамики в качестве подложки каталитических конвертеров предъявляет дополнительные требования: высокая открытая пористость, развитая удельная поверхность, определённый размер пор (в зависимости от дегидрируемого углеводорода), жаростойкость и прочность. Материал на основе наполнителя 250 мкм ограничен в каталитических применениях вследствие низкой удельной поверхности ( $0,05 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и чрезмерно крупных пор. Материал на основе наполнителя 25 мкм ограничен низкой проницаемостью ( $0,36 \text{ мкм}^2$ ) и отсутствием субмикронных пор.

Таким образом, для применения в катализе подходят синтезированные высокопористые материалы на основе 50 и 100 мкм наполнителей, поскольку их параметры порового пространства и физико-механические свойства удовлетворяют вышеперечисленным требованиям. Кроме того, конвертеры на основе синтезированных высокопористых материалов после внедрения на поверхности поровых каналов каталитических компонентов могут эффективно применяться для дегидрирования углеводородов и для иных диффузионно-каталитических процессов парогазовых смесей и т.п.

Сопоставление полученных результатов с литературными данными (таблица 5) показывает, что температура спекания ( $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ ) является наименьшей среди аналогичных материалов [96, 100, 138–141], что существенно повышает энергоэффективность синтеза. Несколько более низкий уровень прочности по сравнению с аналогами объясняется менее активным образованием связующих фаз при пониженной температуре спекания. Открытая пористость и, прежде всего, размер пор синтезированных материалов обеспечивают их конкурентоспособность в применениях микрофильтрации и катализа.

Таблица 5 – Сравнение свойств полученных материалов с литературными данными

Материал	$T, ^\circ\text{C}$	$P_o, \%$	$r_{cp},$ мкм	$\sigma_{изг},$ МПа	$k,$ мкм <sup>2</sup>
$\text{Al}_2\text{O}_3$ +фарфоровая связка [96]	1350	28	2,8	6,6	2,9
$\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC-MgO [100]	1450	37	1,9	31,5	0,94
$\text{Al}_2\text{O}_3$ -TiO <sub>2</sub> -C-НЕС [138]	1500	39	2,42	46,2	5,1
$\text{Al}_2\text{O}_3$ -TiO <sub>2</sub> [139]	1400	41,4	6,8	32,7	6
$\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC-MgO+NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> [140]	1500	40	2,9	30	2,4
SiC- $\text{Al}_2\text{O}_3$ [141]	1400	38,2	3,70	38,5	0,46
$\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC-SiO <sub>2</sub> -MgO* *эта работа	1300	41	1,26	22	3,8

Таким образом, синтезированные материалы обладают уникальным набором свойств (пористость, размер пор, прочность), что с точки зрения стоимости производства, механических и эксплуатационных свойств делает их весьма конкурентоспособными для коммерческого использования в процессах фильтрации.

#### 4.1 Выводы по главе 4

- Синтезированы серии пористых керамических материалов на основе наполнителей  $\text{Al}_2\text{O}_3$  со средним размером частиц 25, 50, 100 и 250 мкм. Установлено, что с ростом среднего размера частиц наполнителя удельная поверхность образцов уменьшается, что создаёт условия для формирования более объёмных конгломератов продуктов синтеза в межчастичном пространстве и способствует преимущественному образованию индиалита.

- Установлено, что открытая пористость всех синтезированных материалов составляет 30–44 %, при этом медианные размеры пор по объёму

уменьшаются в разы с 41,8 до 4,7 мкм однонаправленно уменьшению размеров частиц наполнителей. У материала на основе 25 мкм  $Al_2O_3$  выявлено отсутствие суб- и наноразмерных пор, вследствие утончения трансграничных прослоек связующей фазы, что приводит к низкой удельной поверхности порового пространства – 0,16 м<sup>2</sup>/г.

- Показано, что при увеличении среднего размера частиц наполнителя с 25 до 250 мкм, прочность синтезированных материалов на изгиб увеличилась с 15 до 25 МПа. Это связано с увеличением доли упрочняющих вторичных фаз (индиалита), и, соответственно, с утолщением контактных площадок между частицами.

- Установлено, что синтезированные пористые материалы на основе наполнителей с размером от 50 до 100 мкм являются подходящими для применения в качестве каталитических конвертеров в силу оптимального сочетания параметров порового пространства (пористость, размер и форма пор, удельная поверхность) и физико-механических характеристик (прочность, проницаемость). Полученные пористые материалы после внедрения на поверхности поровых каналов каталитических компонентов могут эффективно применяться для дегидрирования углеводородов и для иных диффузионно-каталитических процессов парогазовых смесей.

## **ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ ПОЛУЧЕНИЯ ДЛИННОМЕРНЫХ ПОРИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ КОНВЕРТЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

В соответствии с результатами, представленными в главах 3 и 4, для синтеза длинномерных пористых керамических изделий и каталитических конвертеров на их основе был выбран состав  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $D_{50} = 100$  мкм) / SiC-SiO<sub>2</sub>-MgO /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $D_{50} = 7$  мкм) с массовым соотношением наполнителя и связки 70/13/17 мас. %. Данный состав был выбран в связи с оптимальным соотношением прочности, проницаемости и размера пор.

В традиционных промышленных процессах дегидрирования C<sub>8</sub>–C<sub>9</sub> углеводородов применяются железохромовые катализаторы [142], обладающие ограниченной производительностью и коротким межрегенерационным циклом. Применение более активных компонентов – рения и вольфрама – позволяет интенсифицировать каталитические процессы [114,115,143,144]. В связи с этим, было актуально исследовать каталитические системы Re–W на синтезированных пористых керамических носителях.

В качестве модельного углеводорода был выбран кумол, превращающийся в процессе дегидрирования в  $\alpha$ -метилстирол (АМС). АМС применяется преимущественно как мономер при производстве полистирола, бутадиен-стирольных каучуков, сополимеров со стиролом, бутадиеном, акрилонитрилом и другими мономерами [145].

### **5.1 Технологическая схема получения длинномерных изделий из пористой керамики на основе $\text{Al}_2\text{O}_3$**

Для получения длинномерных изделий из пористой керамики на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  была предложена технологическая схема, представленная на рисунке 38. В качестве исходных порошков, применялся наполнитель  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (F-150), спекающие добавки SiC-MgO-SiO<sub>2</sub> и мелкодисперсный  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в соотношении 70/13/17 мас. % Компоненты смешивали с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  сухим способом 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) в количестве 20 % от массы шихты, получая формовочную массу, из которой потом прессовали образцы. Из полученных формовочных масс прессовали заготовки при максимальном давлении 40 МПа. Полученные заготовки сушились при температуре 50 °С в течение 48 часов. Термообработка заготовок осуществлялась в лабораторной камерной электропечи при максимальной температуре 1300 °С в течение 1 часа в воздушной атмосфере с последующим охлаждением до комнатной температуры в течение 3 ч.

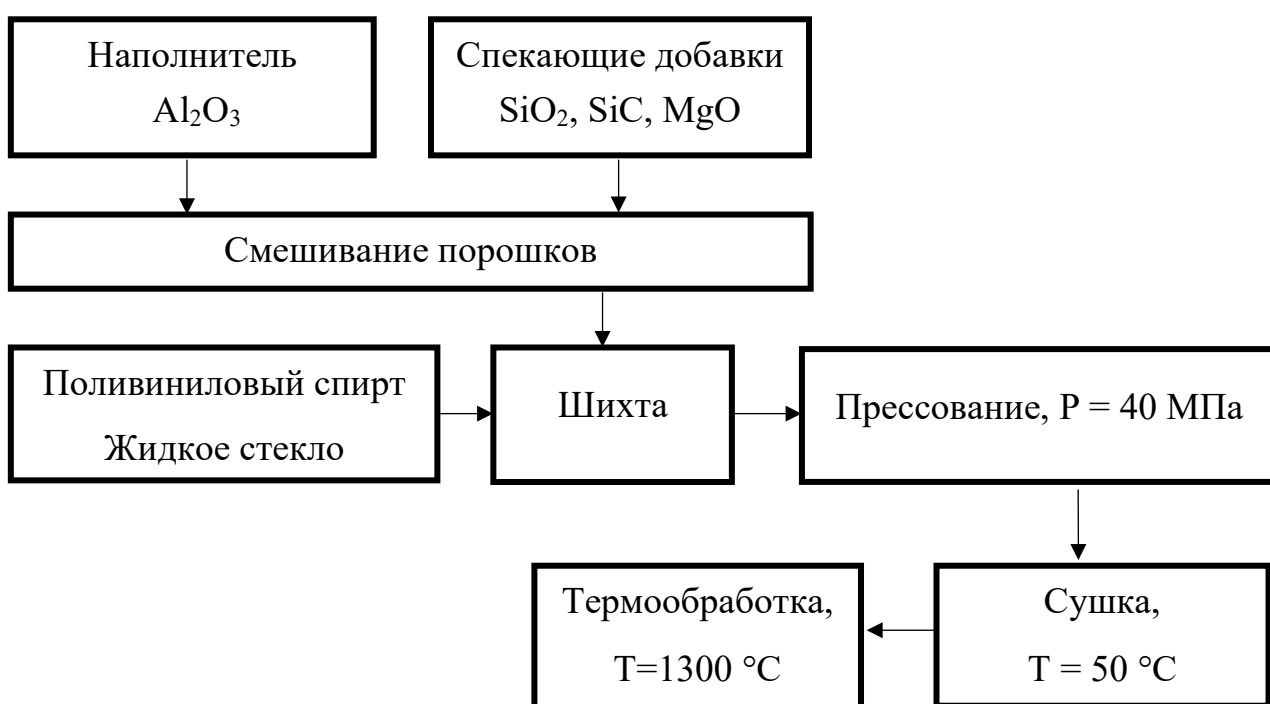


Рисунок 38 – Технологическая схема получения пористой функциональной керамики

Таким образом были получены образцы трубчатой формы с внутренней полостью диаметром 10 мм [113]. Типичный образец представлен на рисунке 39. Характеристики: общая длина ~ 137 мм; длина рабочей зоны ~ 120 мм; внешний диаметр трубки ~ 25 мм; толщина стенки ~ 7,5 мм.



Рисунок 39 – Типичный образец, общий вид

Линейная термическая усадка, оцененная по результатам измерений до и после термообработки, не превысила 2 %, что свидетельствует об отсутствии значительных изменений в пористой структуре в процессе спекания.

Анализ микроструктуры излома (рисунок 40) показывает, что материал обладает развитой анизотропной пористой структурой, воспроизводящейся в его объёме по размеру и формфактору основных структурных элементов. Между оплавленными агрегатами наполнителя наблюдаются обволакивающие их литые муллитоподобные структуры, образовавшиеся в процессе спекания в жидкой фазе с формированием прочного каркаса материала.

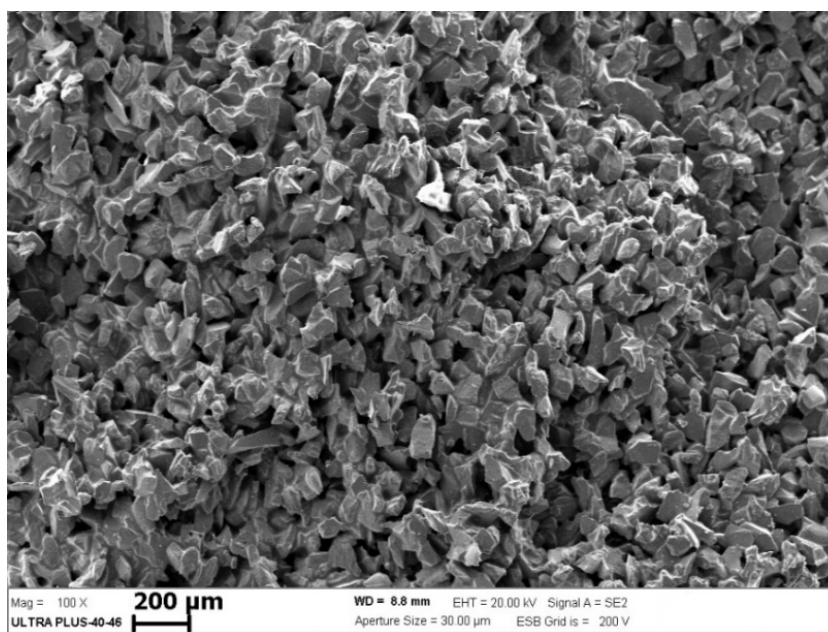


Рисунок 40 – Микроструктура излома образца

Морфология материала характеризуется наличием пор в основном щелевидного типа. Размер видимых пор на фотографиях варьируется от 1 до

30 мкм, что в несколько раз меньше размера большинства частиц наполнителя (50-120 мкм).

Следует отметить, что определение пористости и размера пор образцов по снимкам электронной микроскопии не дает точной информации, поскольку поры, как правило, имеют объемную пространственную структуру переменного диаметра. Тем не менее наличие явно выраженных стекловидных муллитоподобных областей между крупными частицами корунда не вызывает сомнений и подтверждается результатами РФА, представленными на рисунке 41.

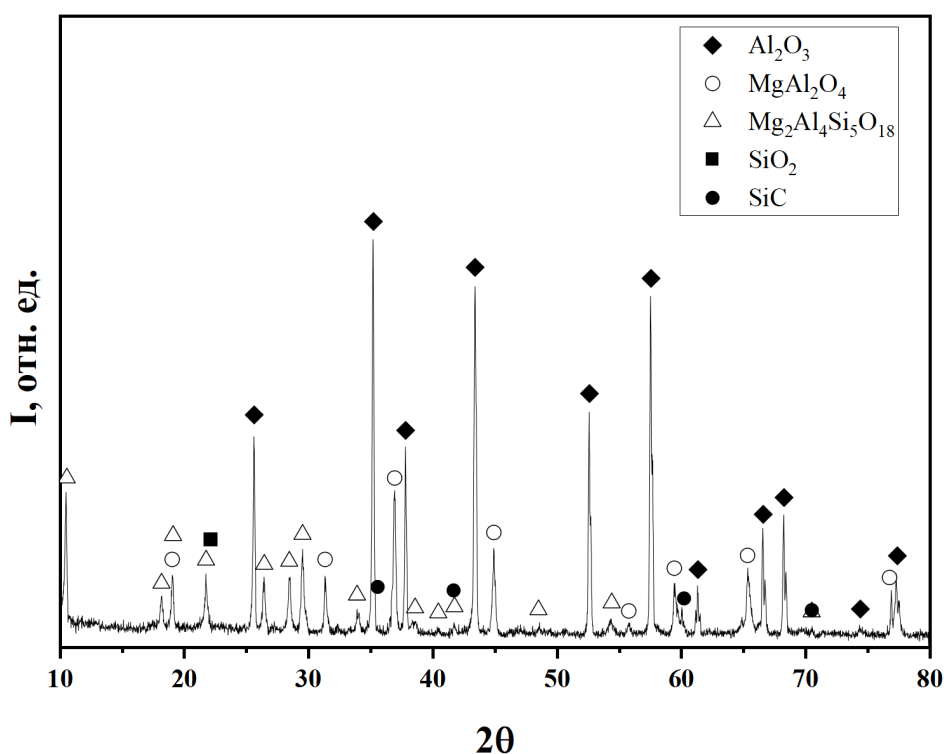


Рисунок 41 – Дифрактограмма длинномерного изделия на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$

В процессе рентгенофазового анализа во всех материалах установлена доминирующая фаза  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а также выявлено значительное количество индиалита ( $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ) и шпинели ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ). Данные соединения были образованы в результате термохимического синтеза на поверхностях и в промежутках между крупнодисперсными частицами, обеспечив таким образом спекание и упрочнение пористых керамических материалов.

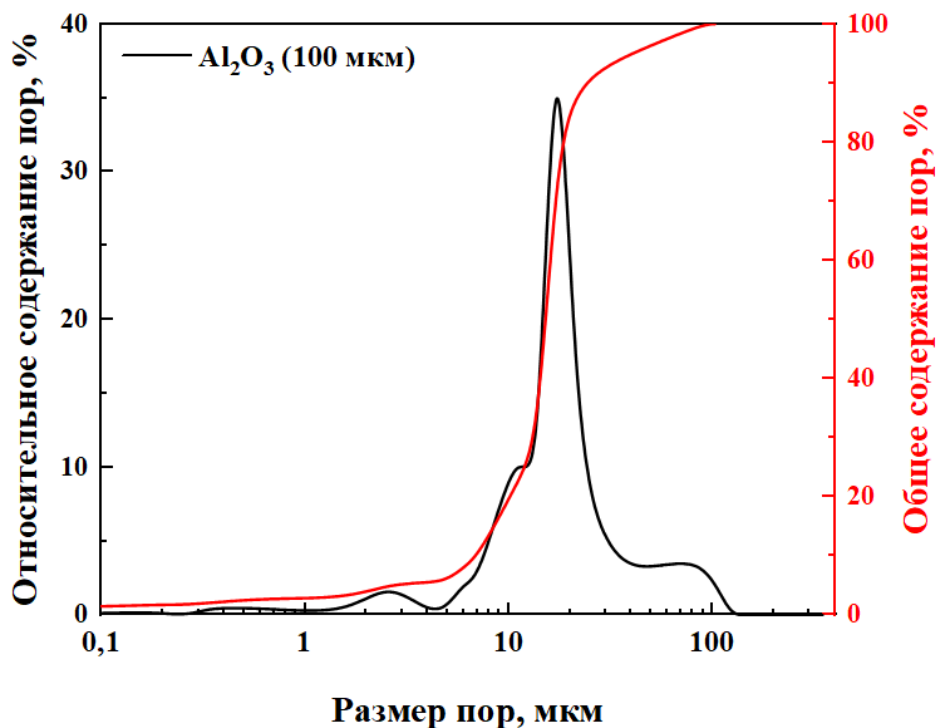


Рисунок 42 – Распределение пор по размерам в длинномерном образце

Распределение пор по размерам по результатам исследования методом ртутной порометрии представлено на рисунке 42. Установлено, что поровое пространство синтезированной керамики обладает дуализмом морфологии, включающей крупные межчастичные поры (~ 90 мкм) и субмикронные (в том числе наноразмерные) поры. Объём субмикронных и наноразмерных пор в общем поровом пространстве несущественен, однако их количество значительно и определяет развитость поверхности порового пространства, что является важным фактором при применении материала в качестве подложки каталитического конвертера (подробнее см. главу 4, раздел 4.1).

Для исследования пористости по длине полученного конвертера, было проведено его разрезание на диски толщиной 20 мм (рисунок 43). В силу особенностей выбранной схемы прессования были выявлены существенные краевые эффекты уплотнения длинномерного керамического материала: открытая пористость в краевых областях экспериментальных образцов составила порядка 33 %. При этом на 70 % длины экспериментальных

образцов пористость достаточно равномерна и укладывается в границы от 38 до 43 %.

Поскольку в процессах фильтрации или катализа краевые зоны длинномерных трубчатых керамических материалов не принимают участия в силу их технологического применения в качестве монтажных фланцев или закрытых «доннышек», то область каталитических конвертеров на их основе, используемая для исследований, обладала средней пористостью порядка 41 %.

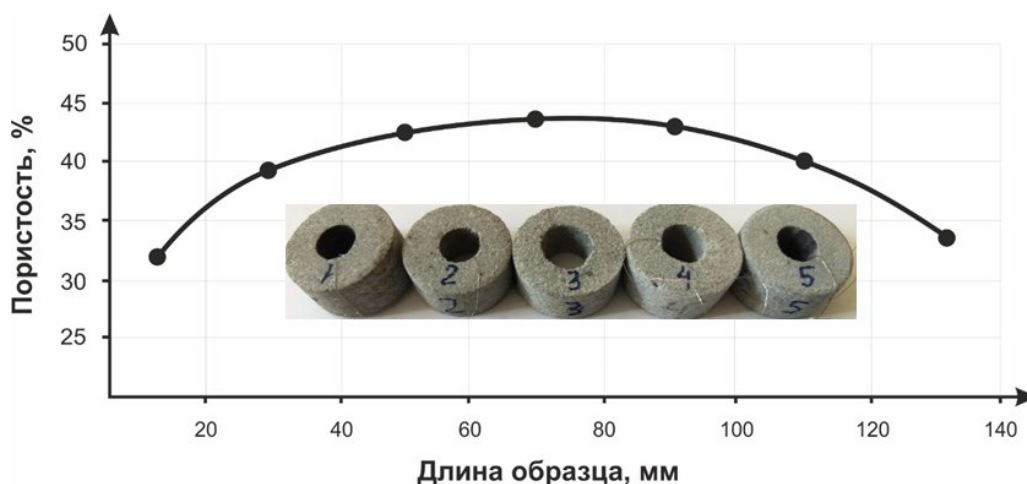


Рисунок 43 – Распределение открытой пористости по длине образца

По итогам исследований полученных длинномерных образцов трубчатой формы, их основные характеристики следующие:

Характеристика	Значение
Общая поверхность пор, м <sup>2</sup> /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 <sup>2</sup>	3
Прочность на изгиб, МПа	21,5

Полученные результаты хорошо согласуются с данными глав 3 и 4, а также с результатами предшествующих работ [112,114,143], что

свидетельствует о воспроизводимости разработанного технологического процесса. Полученные пористые материалы могут быть эффективно использованы в качестве фильтров очистки воды и газов, а также в качестве подложек для каталитических конвертеров.

## 5.2 Технологическая схема получения каталитических конвертеров на основе $Al_2O_3$ с добавлением каталитически активных добавок путем простого технологического замешивания

В качестве одного из возможных способов получения пористых керамических каталитических конвертеров предложен метод синтеза, основанный на введении каталитически активных компонентов непосредственно в шихту на стадии смешения [144] с сохранением физико-механических и структурных свойств подложки. Технологическая схема представлена на рисунке 44.

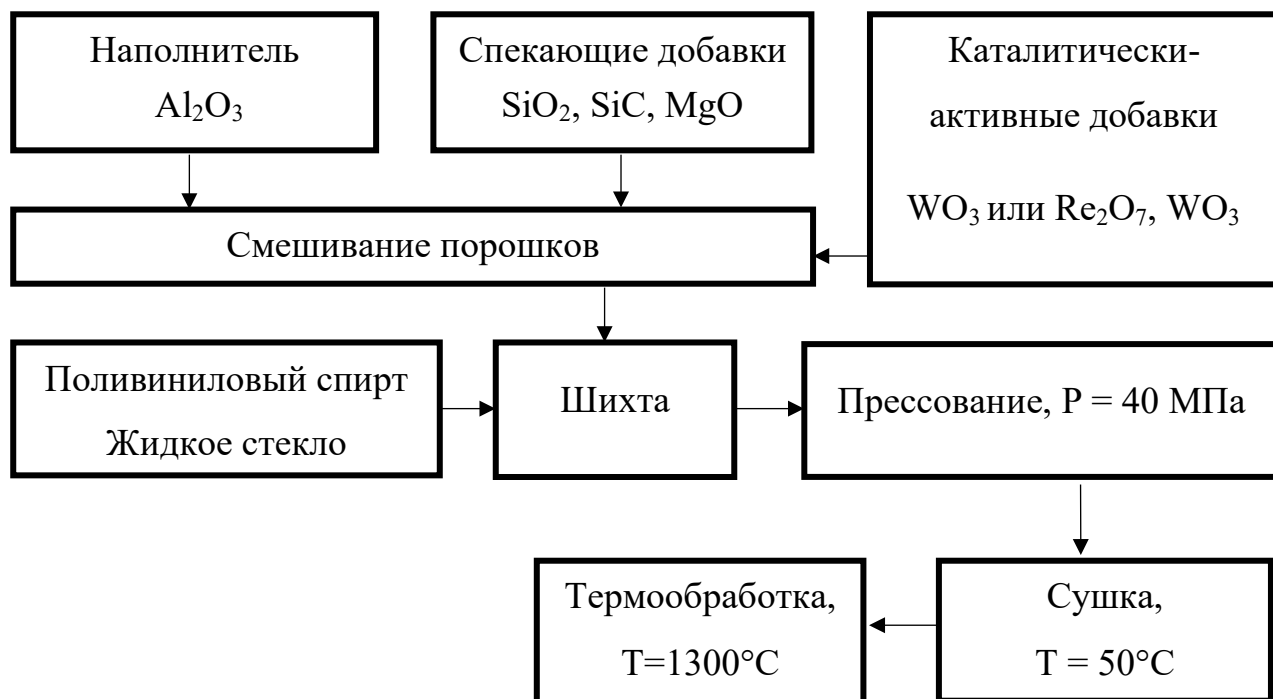


Рисунок 44 – Технологическая схема получения пористого каталитического конвертера методом смешения компонентов

Отличие от схемы раздела 5.1 состоит в добавлении к исходной шихте каталитически активных порошков  $WO_3$  или  $Re_2O_7 \cdot WO_3$  в количестве 2,5 мас. % каждого компонента. Все прочие параметры синтеза идентичны разделу 5.1.

Полученный каталитический конвертер обладает следующими характеристиками:

Характеристика	Значение
Средний размер пор, мкм	1,2
Размер пор (по точке пузырька), мкм	1,46
Открытая пористость, %	40
Общая поверхность пор, $m^2/g$	0,7
Прочность на изгиб, МПа	21,3
Проницаемость по воздуху, $мкм^2$	2,9

Характеристики полученного конвертера практически идентичны характеристикам керамической подложки (раздел 5.1). Введение каталитически активных добавок на стадии смешения не оказывает существенного влияния на параметры порового пространства.

Таким образом, предлагаемая схема обеспечивает одностадийный синтез конвертера с сохранением свойств исходной керамической подложки, что является технологическим преимуществом перед большинством методов получения катализаторов, описанных в разделе 1.3 настоящей работы.

### **5.3 Технологическая схема получения каталитических конвертеров на основе $Al_2O_3$ с введением каталитически активных добавок методом золь-гель**

На первом этапе синтезировали длинномерные керамические подложки аналогично разделу 5.1. Далее осуществляли модификацию порового пространства: покрытие открытых поровых каналов слоем  $\gamma-Al_2O_3$  для формирования высокоразвитой поверхности с последующим осаждением каталитически активных добавок методом золь-гель (методика приведена в

разделе 2.2.11). Остатки жидкой фазы удаляли сушкой при температуре 150°C. Технологическая схема представлена на рисунке 45.

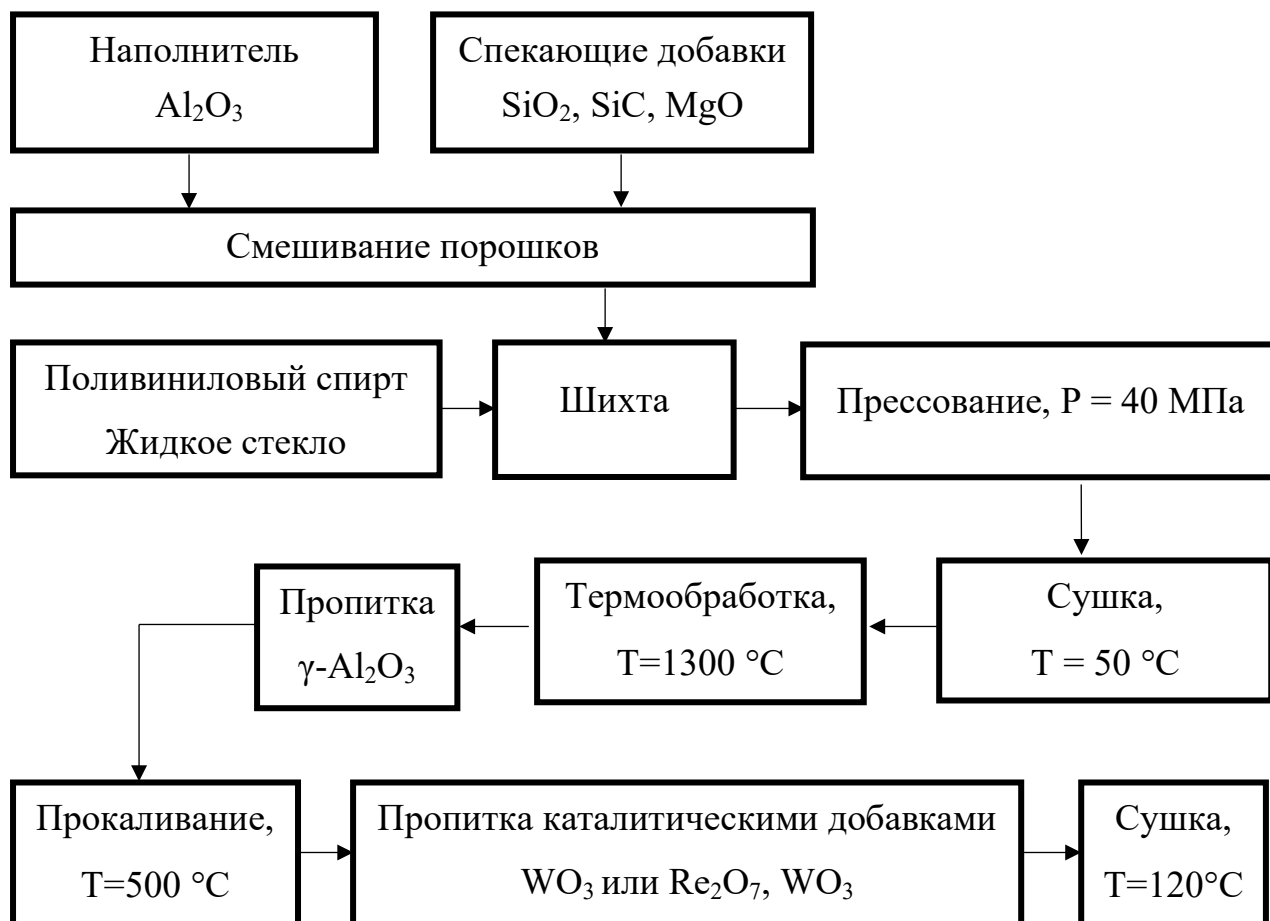


Рисунок 45 – Технологическая схема получения пористого каталитического конвертера с модификацией методом золь-гель.

Полученный таким образом каталитический конвертер обладает следующими характеристиками:

Характеристика	Значение
Средний размер пор, мкм	1,05
Размер пор (по точке пузырька), мкм	1,31
Открытая пористость, %	39
Общая поверхность пор, м <sup>2</sup> /г	10,6
Прочность на изгиб, МПа	20
Проницаемость по воздуху, мкм <sup>2</sup>	2,2

Ключевым результатом модификации является увеличение общей поверхности пор с 0,8 до 10,6 м<sup>2</sup>/г – более чем в 13 раз по сравнению с немодифицированной подложкой (раздел 5.1). При этом, открытая пористость, размер пор и проницаемость снижаются незначительно (39 %, 1,31 мкм и 2,2 мкм<sup>2</sup> соответственно). Полученные результаты свидетельствуют о возможности значительного увеличения доступной поверхности материала без существенного ухудшения его транспортных характеристик, что важно для применения в каталитических и адсорбционных процессах, эффективность которых во многом определяется величиной удельной поверхности.

#### **5.4 Каталитические свойства полученных конвертеров**

Полученные на предыдущих этапах длинномерные каталитические конвертеры, модифицированные методом смешивания вольфрамовыми ([W]/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (СМ)), рений-вольфрамовыми компонентами ([Re,W]/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (СМ)), а также модифицированные методом золь-гель аналогичными компонентами на основе вольфрама ([W]/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ЗГ)) и рений-вольфрама ([Re,W]/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ЗГ)) устанавливались в проточный каталитический реактор для дальнейших исследований их каталитических свойств.

Известное из литературных данных свойство рения к большей склонности интенсификации реакций глубокой деструкции углеродного скелета [146–148], приводящей к повышению расходования исходных веществ за счёт увеличения доли крайне нежелательного зауглероживания, негативно сказывается на выходе целевого продукта.

В связи с этим в данной работе особое внимание было уделено влиянию вольфрамового компонента на особенности дегидрирования алкилароматических углеводородов в силу его на порядки более высокой экономической доступности. Для изучения каталитических свойств конвертеров в рамках данной работы были проведены экспериментальные

исследования по каталитическому превращению кумола в  $\alpha$ -метилстирол (АМС).

По результатам проведённых опытов по изучению особенностей дегидрирования кумола в АМС [144,149] на каталитическом конвертере [W]/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ЗГ), были определены основные параметры дегидрирования кумола, применяемые в дальнейшем ко всем используемым системам. Параметры исследований приведены в разделе 2.2.11 для реализации процесса дегидрирования кумола в  $\alpha$ -метилстирол.

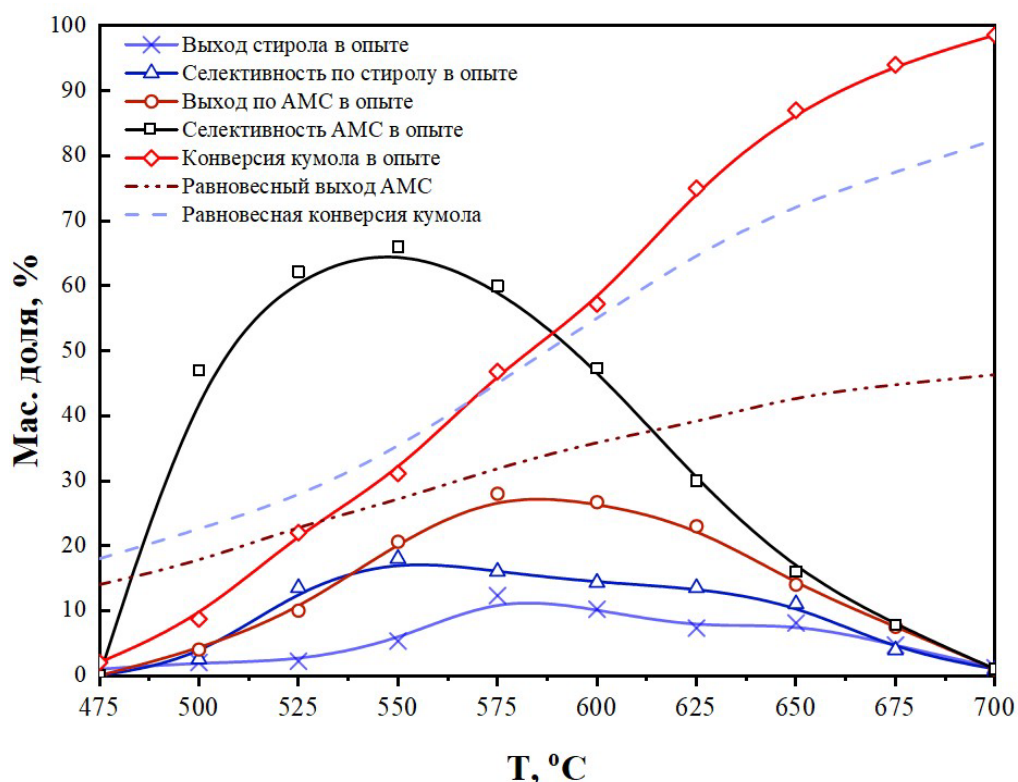


Рисунок 46 – Температурная зависимость равновесных и опытных значений основных параметров процесса дегидрирования кумола на конвертере [W]/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ЗГ)

Полученные результаты дегидрирования кумола в  $\alpha$ -метилстирол на конвертере [W]/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ЗГ) представлены на рисунке 46.

В результате исследования влияния температуры на процесс дегидрирования кумола установлено, что оптимальным является интервал температур 550–625 °С, в котором достигаются высокие значения конверсии

кумола и выход АМС. При температурах ниже 550 °С наблюдается низкая производительность, а при температурах выше 625 °С наблюдается увеличение частоты побочных превращений кумола, что, как следствие, приводит к снижению выхода и селективности по АМС и стиролу. При температурах свыше 675 °С доля побочных неравновесных превращений кумола возрастает до 100 %. При температуре 575 °С наблюдается наибольший выход АМС ~ 23 %, конверсия АМС составляет ~ 42 % и селективность по АМС ~ 60 %. Помимо этого, при этой температуре выход АМС наиболее близок к равновесному [150]. В связи с этим, все исследования по дегидрированию проводились при данной температуре.

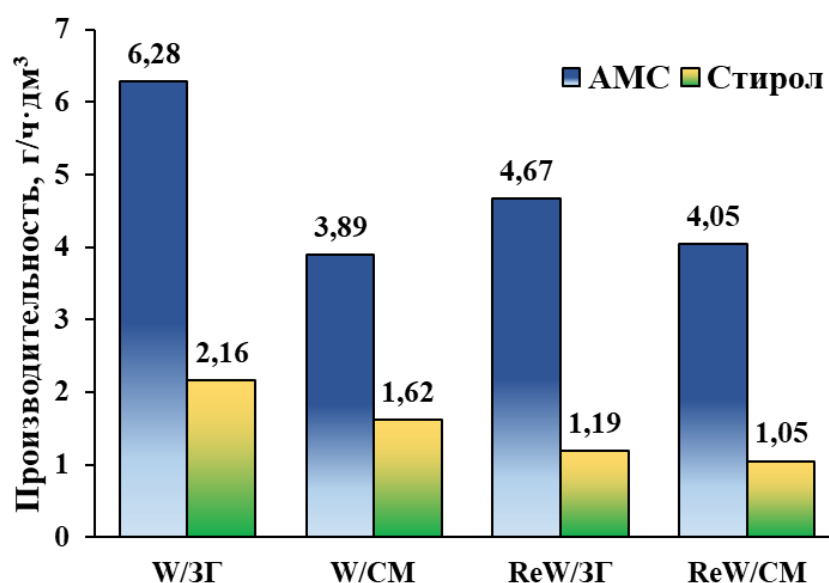


Рисунок 47 – Удельная производительность по АМС и стиролу на конвертерах различного состава при температуре 575 °С

Результаты сравнительных испытаний конвертеров (рисунок 47) показали, что удельная производительность по АМС на конвертере [W]/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3Г) примерно вдвое превышает производительность [W]/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (СМ), а конвертер [Re,W]/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3Г) на 10 % производительнее [Re,W]/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (СМ), при десятикратно меньшем расходе каталитически активных компонентов.

Преимущество метода золь-гель обусловлено следующими факторами: (1) более высокой активной поверхностью каталитических конвертеров; (2) отсутствием «захоронения» активного компонента в объеме материала, характерного для метода смешения, при котором по итогам спекания, каталитически активные добавки остаются в изолированных порах, не участвуя в каталитических процессах; (3) происходящее в процессе спекания взаимодействие каталитически активных добавок со спекающимися добавками и наполнителем, приводит к образованию нецелых соединений, что уменьшает эффективность катализа [149].

При сравнении производительности конвертеров  $[W]/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (ЗГ) и  $[\text{Re},W]/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (ЗГ) установлено, что конвертер  $[W]/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (ЗГ) на 30 % производительнее конвертера  $[\text{Re},W]/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (ЗГ), несмотря на вдвое меньшее суммарное содержание активных добавок (таблица 2). Это объясняется склонностью рения к стимулированию реакций глубокой деструкции углеродного скелета [146–148], нежели дегидрированию, что снижает не только селективность по целевой реакции дегидрирования, но и доступность поверхности вследствие ускоренного зауглероживания [149].

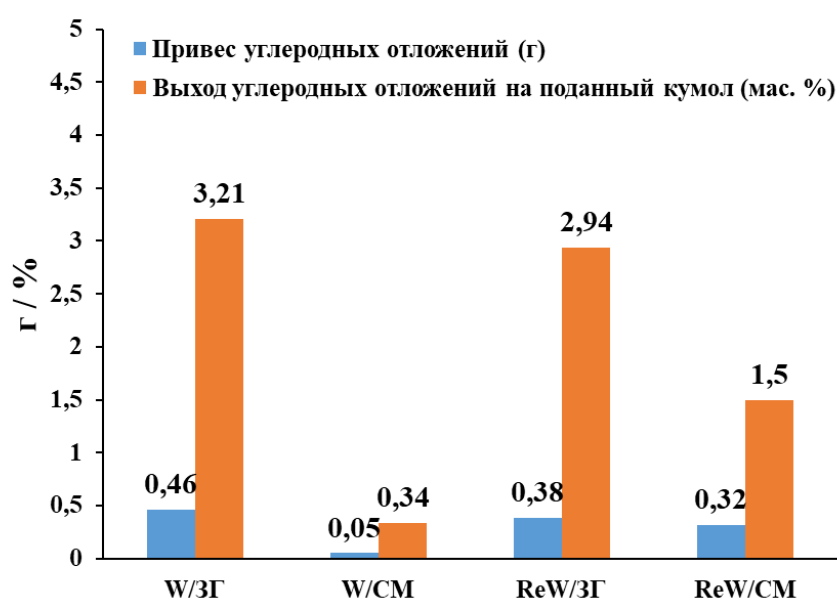


Рисунок 48 – Выход углерода на поданный кумол на конвертерах различного состава при 575 °С за 1 час

Исследование зауглероживания (рисунок 48) подтвердило, что наименьшая степень зауглероживания наблюдается у конвертеров, модифицированных методом смешения ( $[W]/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (СМ) и  $[\text{Re},W]/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (СМ)), что коррелирует с их меньшей удельной поверхностью и, как следствие, меньшей скоростью всех каталитических реакций, включая побочные. Конвертеры, модифицированные методом золь-гель, характеризуются более высокой зауглероживаемостью, что является следствием их высокоразвитой активной поверхности. Суммарное зауглероживание во всех случаях остаётся незначительным, что свидетельствует о высокой селективности разработанных систем.

Таким образом, конвертеры, полученные методом смешения, характеризуются меньшей производительностью при увеличенном расходе вольфрама, однако обеспечивают одностадийность синтеза, низкую зауглероживаемость и значительным временем работы без необходимости регенерации. Они подходят для большинства каталитических процессов, но наиболее эффективны в высокоскоростных каталитических процессах (например, синтез аммиака или каталитической конверсии углеводородов), где не требуется высокоразвитая поверхность. Конвертеры, модифицированные методом золь-гель, обладают высокой удельной активностью и рекомендуются для медленнотекущих реакций, к которым относятся процессы дегидрирования; их основным недостатком является сложность их синтеза и повышенная зауглероживаемость, сокращающая время непрерывной эксплуатации.

В отечественной промышленности для дегидрирования кумола преимущественно применяются катализаторы типа К-24 [142,151]. Разработанные в настоящей работе каталитические конвертеры обладают рядом преимуществ по сравнению с используемыми промышленными аналогами, включая более низкую склонность к зауглероживанию, что способствует увеличению продолжительности межрегенерационного периода, а также повышенную механическую устойчивость вследствие

отсутствия процессов истирания, характерных для гранулированных катализаторов.

Таким образом, разработанные каталитические конвертеры составляют значительную конкуренцию существующим промышленным решениям, обеспечивая большую производительность по  $\alpha$ -метилстиролу и меньшую зауглероживаемость по сравнению с известными процессами, в том числе традиционными [151–157]. Гораздо более плотная упаковка активных компонентов в единице объёма конвертеров по сравнению с традиционными гранулированными катализаторами и обеспечение в пористом керамическом материале требуемых физико-химических характеристик (размер пор, пористость, проницаемость, концентрация каталитических добавок) для дегидрирования целевых углеводородов в зависимости от размера и массы их молекул и длины их свободного пробега способствует более полному и селективному осуществлению химических превращений, повышая выход целевых продуктов и уменьшая зауглероживание рабочих поверхностей.

### 5.5 Выводы по главе 5

- Разработана технологическая схема получения длинномерных пористых керамических материалов трубчатой формы, обеспечивающая открытую пористость 41 %, размер пор 1,5 мкм, газопроницаемость 3 мкм<sup>2</sup>, прочность на изгиб 21,5 МПа. Воспроизводимость технологического процесса подтверждена соответствием полученных характеристик результатам глав 3 и 4, а также данным предшествующих работ.

- Разработана технологическая схема получения каталитических конвертеров методом смешения, при котором каталитически активные добавки ( $WO_3$ ,  $Re_2O_7$ ) вводятся непосредственно в шихту. Показано, что введение каталитических компонентов не оказывает существенного влияния на параметры порового пространства: открытая пористость 40 %, размер пор 1,26 мкм, газопроницаемость 2,9 мкм<sup>2</sup>, прочность на изгиб 21,3 МПа.

- Разработана технологическая схема получения каталитических конвертеров методом золь-гель. Применение этого метода позволило увеличить удельную поверхность пор в 13 раз (с 0,8 до 10,6 м<sup>2</sup>/г) при незначительном снижении открытой пористости (до 39 %), размера пор (до 1,05 мкм) и газопроницаемости (до 2,2 мкм<sup>2</sup>) по сравнению с немодифицированной «подложкой».

- В результате исследования каталитических свойств конвертеров в процессе дегидрирования кумола в α-метилстирол установлено, что удельная производительность по α-метилстиролу на конвертерах, модифицированных методом золь-гель, в 2 раза больше, чем у конвертеров, полученных методом смешения. Это обусловлено нанесением активного компонента на поверхность поровых каналов и отсутствием «захоронения» активной фазы в объеме материала.

- Установлено, что введение рения в состав каталитической добавки приводит к снижению удельной производительности по сравнению с вольфрамовыми конвертерами вследствие интенсификации реакций глубокой деструкции углеродного скелета и повышенного зауглероживания.

- Исследование зауглероживания показало, что конвертеры, полученные методом смешения, зауглероживаются в 10 раз меньше по сравнению с конвертерами, модифицированными методом золь-гель.

- Установлено, что конвертеры, полученные методом смешения, при несколько сниженной производительности и повышенном расходе вольфрама, значительно проще в производстве (получение в одну технологическую стадию), обладают низкой зауглероживаемостью и подходят для большинства каталитических процессов, но наиболее эффективны в высокоскоростных каталитических процессах (например, синтеза аммиака или каталитической конверсии углеводородов), где не требуется высокоразвитая поверхность. Для медленнотекущих реакций, к которым относятся процессы дегидрирования, следует использовать конвертеры с высокоразвитой поверхностью, к которым относятся конвертеры, модифицированные методом золь-гель.

## ОБЩИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

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  $2,95$  мкм<sup>2</sup>, 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  $\sim 42$  %, размер пор от  $0,5$  до  $1,26$  мкм, удельная поверхность от  $1,67$  до  $0,93$  м<sup>2</sup>/г) и физико-механических характеристик (прочность  $\sim 22$  МПа, проницаемость от  $1,78$  до  $3,8$  мкм<sup>2</sup>) 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  $Al_2O_3$ - $SiC$ - $SiO_2$ - $MgO$  (открытая пористость  $41$  %, размер пор  $1,26$  мкм, проницаемость  $3,0$  мкм<sup>2</sup>, прочность на изгиб  $21,5$  МПа), эффективных для процессов фильтрации и катализа. После модификации  $WO_3$  и  $Re_2O_7$  методами смешения или золь-гель они могут применяться в качестве каталитических конвертеров дегидрирования  $C_8$ - $C_9$  углеводородов.

7. Установлено, что конвертеры, модифицированные методом золь-гель, обеспечивают двукратное увеличение удельной производительности по

$\alpha$ -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 медленнопротекающих 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.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Витязь, П. А. Пористые порошковые материалы и изделия из них / П. А. Витязь, В. М. Капцевич, В. К. Шелег. – М.: Машиностроение, 1987. – 335 с.
2. Baker, R. W. Membrane Technology and Applications / R. W. Baker. – 3rd ed. – California: Wiley, 2012. – 592 p.
3. Chmielewski, A. G. Membrane technologies for liquid radioactive waste treatment / A. G. Chmielewski, M. Harasimowicz, G. Zakrzewska-Trznadel // Czechoslovak Journal of Physics. – 1999. – Vol. 49. – P. 979–985.
4. Jarrar, R. Environmental remediation and the efficacy of ceramic membranes in wastewater treatment – a review / R. Jarrar, M. K. G. Abbas, M. Al-Ejji // Emergent Materials. – 2024. – Vol. 7. – No. 4. – P. 1295–1327.
5. Juhaina, A. B. Comprehensive review on advanced ceramic membranes for oily water treatment / A. B. Juhaina, C. Zhai, A. A. Mohammed, Y. Liu, S. Xia // Environmental Science: Water Research & Technology. – 2025. – Vol. 11. – No. 12. – P. 2844–2859.
6. Wu, J. Preparation, microstructure and properties of cordierite-mullite-corundum porous ceramics for high-temperature gas-solid separation / J. Wu, Y. Yin, J. Fan, X. Xu, Y. Shen, J. Yu // Ceramics International. – 2024. – Vol. 50. – No. 8. – P. 13671–13683.
7. Isobe, T. Preparation and gas permeability of the surface-modified porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic filter for CO<sub>2</sub> gas separation / T. Isobe, M. Shimizu, S. Matsushita, A. Nakajima // Journal of Asian Ceramic Societies. – 2013. – Vol. 1. – No. 1. – P. 65–70.
8. Heidenreich, S. Hot gas filtration – A review / S. Heidenreich // Fuel. – 2013. – Vol. 104. – P. 83–94.
9. Chalia, S. An overview of ceramic materials and their composites in porous media burner applications / S. Chalia, M. K. Bharti, P. Thakur, A. Thakur, S. N. Sridhara // Ceramics International. – 2021. – Vol. 47. – No. 8. – P. 10426–10441.

10. Taslicukur, Z. Production of ceramic foam filters for molten metal filtration using expanded polystyrene / Z. Taslicukur, C. Balaban, N. Kuskonmaz // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2007. – Vol. 27. – No. 2–3. – P. 637–640.
11. Gehre, P. Flame-sprayed alumina molten metal filters for dead-mould casting application / P. Gehre, S. Takht Firouzeh, G. Schmidt, S. Dudczig, B. Kiefer, C. G. Aneziris // *Open Ceramics*. – 2023. – Vol. 15. – P. 100373.
12. Zhao, K. An overview of ultra-high temperature ceramic for thermal insulation: Structure and composition design with thermal conductivity regulation / K. Zhao, F. Ye, L. Cheng, J. Yang, X. Chen // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2023. – Vol. 43. – No. 16. – P. 7241–7262.
13. Zivic, F. General Overview and Applications of Ceramic Matrix Composites (CMCs) / F. Zivic, N. Busarac, S. Milenkovic, N. Grujović // *Encyclopedia of Materials: Composites*. – 2021. – Vol. 2. – P. 3–19.
14. Chen, X. Ceramic membrane filtration coupled with ozonation for water purification: Principles, applications and perspectives / X. Chen, J. Ma, J. Chen, Z. Wang // *Journal of Water Process Engineering*. – 2023. – Vol. 55. – P. 104127.
15. Omar, N. Recent strategies for enhancing the performance and lifespan of low-cost ceramic membranes in water filtration and treatment processes: A review / N. Omar, M. Othman, Z. Tai, T. Kurniawan, M. Puteh, J. Jaafar, M. Rahman, A. Ismail, N. Rajamohan, H. Abdullah, K. Wong // *Journal of Water Process Engineering*. – 2024. – Vol. 62.
16. Salehi, E. Applicability of ceramic membrane filters in pretreatment of coke-contaminated petrochemical wastewater: Economic feasibility study / E. Salehi, S. S. Madaeni, A. A. Shamsabadi, S. Laki // *Ceramics International*. – 2014. – Vol. 40. – No. 3. – P. 4805–4810.
17. Bernardo, P. Membrane Technology in the Refinery and Petrochemical Field: Research Trends and Recent Progresses / P. Bernardo, E. Drioli //

Comprehensive Membrane Science and Engineering. – Elsevier, 2017. – P. 164–188.

18. Kurian, M. Ceramics as catalyst supports / M. Kurian, S. Thankachan // Ceramic Catalysts. – Elsevier, 2023. – P. 317–332.

19. Xie, X. Progress in ceramic membrane coupling ozonation process for water and wastewater treatment: A critical review / X. Xie, L. Wang, J. Wei, H. He, Z. Guo, C. Wang, X. Wen, Y. Song // Chemical Engineering Journal. – 2024. – P. 152475.

20. Jyothi, P. R. Ceramics as catalysts for wastewater treatment / P. R. Jyothi, M. Kurian // Ceramic Catalysts. – Elsevier, 2023. – P. 149–168.

21. Shakir, R. A. Structure and properties of  $ZrO_2$ – $Al_2O_3$ – $MgO$  porous ceramic for biomedical applications / R. A. Shakir, R. Géber // Results in Engineering. – 2023. – Vol. 18. – P. 101104.

22. Mechnich, P. Porous Oxide Ceramic Matrix Composites – Properties, Manufacturing, and Applications / P. Mechnich, M. Welter // Encyclopedia of Materials: Composites. – Elsevier, 2021. – P. 48–54.

23. Du, Y. Preparation and characterization of all-particle SiC ceramic filters / Y. Du, D. Ma, B. Pan, N. Sun, Y. Wei, M. Sun, C. Wu, Z. Wang, Q. Li, G. Shi // Ceramics International. – 2024. – Vol. 50. – No. 1. – P. 526–535.

24. Shcherban, N. D. Review on synthesis, structure, physical and chemical properties and functional characteristics of porous silicon carbide / N. D. Shcherban // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2017. – Vol. 50. – P. 15–28.

25. Wei, W. Fabrication of robust SiC ceramic membrane filter with optimized flap for industrial coal-fired flue gas filtration / W. Wei, Y. Han, J. Chen, F. Han, D. Zou, F. Zhang, Z. Zhong, W. Xing // Separation and Purification Technology. – 2022. – Vol. 302. – P. 122075.

26. Dong, B. Porous mullite-bonded SiC filters prepared by foaming-sol-gel-tape casting for high-efficiency hot flue gas filtration / B. Dong, Z. Min, L. Guan // Separation and Purification Technology. – 2022. – Vol. 295. – P. 121338.

27. Гузман, И. Я. Высокоогнеупорная пористая керамика / И. Я. Гузман. – М.: Металлургия, 1971. – 208 с.
28. Гузман, И. Я. Химическая технология керамики / И. Я. Гузман. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2012. – 496 с.
29. Стрелов, К. К. Структура и свойства огнеупоров / К. К. Стрелов. – М.: Металлургия, 1982. – 340 с.
30. Uthaman, A. Porous Ceramic Properties and Its Different Fabrication Process / A. Uthaman, H. M. Lal, S. Thomas. – 2022. – P. 475–497.
31. Балкевич, В. Л. Техническая керамика: учеб. пособие для вузов / В. Л. Балкевич. – М.: Стройиздат, 1984. – 256 с.
32. Фасеева, Г. Р. Структура и сравнительные характеристики кирпича / Г. Р. Фасеева, А. М. Салахов, А. И. Хацринов // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – Вып. 8б. – С. 220–223.
33. Абдрахимова, Е. С. Теплопроводность и пористость легковесного кирпича из отходов производств: межсланцевой глины и нефтяного кека / Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов // Бурение и нефть. – 2017. – № 2. – С. 52–57.
34. Yao, X. M. Preparation and processing of porous hydroxyapatite ceramics with controlled pore size / X. M. Yao, H. T. Tan, D. L. Jiang // Journal of Functional Materials and Devices. – 2001. – Vol. 7. – No. 2. – P. 152–157.
35. Смирнова, К. А. Пористая керамика для фильтрации и аэрации / К. А. Смирнова. – М.: Госстройиздат, 1968. – 171 с.
36. Августиник, А. И. Керамика / А. И. Августиник. – М.: Стройиздат, 1975. – 592 с.
37. Julbe, A. Porous ceramic membranes for catalytic reactors – overview and new ideas / A. Julbe, D. Farrusseng, C. Guizard // Journal of Membrane Science. – 2001. – Vol. 181. – No. 1. – P. 3–20.
38. Беркман, А. С. Пористая проницаемая керамика / А. С. Беркман, И. Г. Мельникова. – М.: Стройиздат, 1969. – 170 с.

39. Полубояринов, Д. Н. Практикум по технологии керамики и огнеупоров / Д. Н. Полубояринов, Р. Я. Попильский. – М.: Стройиздат, 1972. – 346 с.
40. Hasselman, D. P. H. On the Porosity Dependence of the Elastic Moduli of Polycrystalline Refractory Materials / D. P. H. Hasselman // Journal of the American Ceramic Society. – 1962. – Vol. 45 – No. 9. – P. 452–453.
41. Баринов, С. М. Прочность технической керамики / С. М. Баринов, В. Я. Шевченко. – М.: Наука, 1996. – 159 с.
42. Красный, Б. Л. Исследование влияния химического состава алюмосиликатной связки на физико-технические свойства пористой проницаемой керамики / Б. Л. Красный, В. П. Тарасовский, А. Б. Красный // Новые огнеупоры. – 2011. – № 11. – С. 41–44.
43. Адушкин, Л. Е. Исследование текстуры и её влияния на свойства пористой корундовой керамики / Л. Е. Адушкин. – М.: МХТИ, 1970. – 140 с.
44. Бохан, Ю. И. Механические свойства конструкционной керамики на основе оксида алюминия / Ю. И. Бохан, В. А. Булавин, В. В. Клубович // Стекло и керамика. – 1996. – № 8. – С. 12–14.
45. Rice, R. W. Porosity of Ceramics: Properties and Applications / R. W. Rice. – CRC Press, 2017. – 560 p.
46. Diegel, O. Low-Cost 3D Printing of Controlled Porosity Ceramic Parts / O. Diegel, A. Withell, D. de Beer, J. Potgieter, F. Noble // International Journal of Automation Technology. – 2012. – Vol. 6. – No. 5. – P. 618–626.
47. Hwa, L. C. Recent advances in 3D printing of porous ceramics: A review / L. C. Hwa, S. Rajoo, A. M. Noor, N. Ahmad, M. B. Uday // Current Opinion in Solid State and Materials Science. – 2017. – Vol. 21. – No. 6. – P. 323–347.
48. Гузман, И. Я. Некоторые принципы образования пористых керамических структур, свойства и применение / И. Я. Гузман // Стекло и керамика. – 2003. – № 9. – С. 28–31.

49. Горлов, Ю. П. Технология теплоизоляционных материалов / Ю. П. Горлов, А. П. Меркин, А. А. Устенко. – М., 1980. – 399 с.
50. Zhang, L. Synthesis of a Homogeneously Porous Solid Oxide Matrix with Tunable Porosity and Pore Size / L. Zhang, Z. Mao, J. D. Thomason, S. Wang, K. Huang // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2012. – Vol. 95. – No. 6. – P. 1832–1837.
51. Živcová, Z. Thermal conductivity of porous alumina ceramics prepared using starch as a pore-forming agent / Z. Živcová, E. Gregorová, W. Pabst, D. S. Smith, A. Michot, C. Poulhier // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2009. – Vol. 29. – No. 3. – P. 347–353.
52. Nishida, T. Waste water purification using new porous ceramics prepared by recycling waste glass and bamboo charcoal / T. Nishida, A. Morimoto, Y. Yamamoto, S. Kubuki // *Applied Water Science*. – 2017. – Vol. 7. – No. 8. – P. 4281–4286.
53. Gregorová, E. Porous ceramics prepared using poppy seed as a pore-forming agent / E. Gregorová, W. Pabst // *Ceramics International*. – 2007. – Vol. 33. – No. 7. – P. 1385–1388.
54. Mocciaro, A. Ceramic Material Porous Structure Prepared Using Pore-Forming Additives / A. Mocciaro, M. B. Lombardi, A. N. Scian // *Refractories and Industrial Ceramics*. – 2017. – Vol. 58. – No. 1. – P. 65–68.
55. Chen, Y. Porous ceramics: Light in weight but heavy in energy and environment technologies / Y. Chen, N. Wang, O. Ola // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. – 2021. – Vol. 143. – P. 100589.
56. Ribeiro, G. C. Evaluation of mechanical properties of porous alumina ceramics obtained using rice husk as a porogenic agent / G. C. Ribeiro, B. A. Fortes, L. da Silva, J. A. Castro, S. Ribeiro // *Cerâmica*. – 2019. – Vol. 65. – P. 70–74.
57. Mostafavi, E. Destructive Interactions between Pore Forming Agents and Matrix Phase during the Fabrication Process of Porous BiFeO<sub>3</sub> Ceramics / E.

Mostafavi, A. Ataie // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2015. – Vol. 31. – No. 8. – P. 798–805.

58. Калинина, М. В. Двойственная роль  $\text{SiO}_2$  как порообразователя и спекающей добавки в получении пористой керамики в системе  $\text{ZrO}_2\text{--In}_2\text{O}_3$  / М. В. Калинина, Л. В. Морозова, Т. Л. Егорова, М. Ю. Арсентьева, И. А. Дроздова, О. А. Шилова // *Физика и химия стекла*. – 2015. – № 4. – С. 578–586.

59. Апкарьян, А. С. Управление физико-химическими процессами вспучивания и порообразования стеклокерамических гранул / А. С. Апкарьян // *Экология промышленного производства*. – 2016. – Т. 96. – № 2. – С. 8–11.

60. Deng, Z. High-Surface-Area Alumina Ceramics Fabricated by the Decomposition of  $\text{Al}(\text{OH})_3$  / Z. Deng, T. Fukasawa, M. Ando, G. Zhang, T. Ohji // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2001. – Vol. 84. – No. 3. – P. 485–491.

61. Studart, A. R. Processing routes to macroporous ceramics: A review / A. R. Studart, U. T. Gonzenbach, E. Tervoort, L. J. Gauckler // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2006. – Vol. 89. – No. 6. – P. 1771–1789.

62. Горлов, Ю. П. Технология теплоизоляционных материалов и изделий / Ю. П. Горлов. – М.: Высшая школа, 1989. – 384 с.

63. Song, H. A Novel Method to Fabricate Unidirectional Porous Hydroxyapatite Body Using Ethanol Bubbles in a Viscous Slurry / H. Song, S. Islam, B. Lee // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2008. – Vol. 91. – No. 9. – P. 3125–3127.

64. Salvini, V. R. Innovation in ceramic foam filters manufacturing process / V. R. Salvini, B. Luchini, C. G. Aneziris, V. C. Pandolfelli // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. – 2019. – Vol. 16. – No. 1. – P. 378–388.

65. Santos, S. C. Processing, microstructure and thermoluminescence response of biomorphic yttrium oxide ceramics / S. C. Santos, C. Yamagata, L. L. Campos, S. R. H. Mello-Castanho // *Ceramics International*. – 2016. – Vol. 42. – No. 11. – P. 13291–13295.

66. Himoto, I. Heat press molding of open-celled porous Si-SiC ceramics consisting of skeletal strut via gelcasting with flexible and thermosetting polyurethane resin / I. Himoto, S. Yamashita, H. Kita // *Advanced Powder Technology*. – 2016. – Vol. 27. – No. 3. – P. 948–958.

67. Gómez, S. Y. Relationship between Rheological Behaviour and Final Structure of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and YSZ Foam / S. Y. Gómez, O. A. Alvarez, J. A. Escobar, J. B. Rodrigues Neto, C. R. Rambo, D. Hotza // *Advances in Materials Science and Engineering*. – 2012. – Vol. 2012. – P. 1–9.

68. Bucharsky, E. C. Preparation of Transparent Glass Sponges via Replica Method using High-Purity Silica / E. C. Bucharsky, K. G. Schell, R. Oberacker, M. J. Hoffmann // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2010. – Vol. 93. – No. 1. – P. 111–114.

69. Baino, F. Sintering effects of bioactive glass incorporation in tricalcium phosphate scaffolds / F. Baino, S. Caddeo, C. Vitale-Brovarone // *Materials Letters*. – 2020. – Vol. 274. – P. 128010.

70. Boccardi, E. Characterisation of Bioglass based foams developed via replication of natural marine sponges / E. Boccardi, A. Philippart, J. A. Juhasz-Bortuzzo, G. Novajra, C. Vitale-Brovarone, A. R. Boccaccini // *Advances in Applied Ceramics*. – 2015. – Vol. 114. – P. S56–S62.

71. Jun, Y. K. The fabrication and biochemical evaluation of alumina reinforced calcium phosphate porous implants / Y. K. Jun, W. H. Kim, O. K. Kweon, S. H. Hong // *Biomaterials*. – 2003. – Vol. 24. – No. 21. – P. 3731–3739.

72. Medri, V. ZrB<sub>2</sub>-Based Sponges and Lightweight Devices / V. Medri, M. Mazzocchi, A. Bellosi // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. – 2011. – Vol. 8. – No. 4. – P. 815–823.

73. Шабанова, Н. А. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема / Н. А. Шабанова, П. Д. Саркисов. – М.: Академкнига, 2004. – 208 с.

74. Конькова, Т. В. Золь-гель синтез, модифицирование и каталитические свойства нанопористых алюмосиликатов / Т. В. Конькова, М. Г. Гордиенко, И. П. Просвирин, В. А. Колесников // *Стекло и керамика*. – 2017. – № 1. – С. 29–32.

75. Знаменский, Л. Г. Низкотемпературный синтез муллита в керамике по золь-гель процессу при электроимпульсном воздействии на коллоиды / Л. Г. Знаменский, А. С. Варламов // *Огнеупоры и техническая керамика*. – 2014. – Т. 5. – № 4. – С. 46–50.

76. Морозова, Л. В. Золь-гель синтез нанокристаллической алюмомагниево-шпинели и получение на её основе плотной, пористой и прозрачной керамики / Л. В. Морозова, О. Л. Белоусова, Т. И. Панова, Р. С. Шорников, О. А. Шилова // *Физика и химия стекла*. – 2012. – Т. 38. – № 6. – С. 768–776.

77. Мицинов, Б. П. Оптимизация условий получения пористой керамики гелевым литьём субмикронного порошка диоксида титана / Б. П. Мицинов, С. Е. Порозова // *Современные проблемы науки и образования*. – 2015. – Т. 2. – № 2. – С. 164.

78. Griffith, M. L. Freeform Fabrication of Ceramics via Stereolithography / M. L. Griffith, J. W. Halloran // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1996. – Vol. 79. – No. 10. – P. 2601–2608.

79. Yeong, W. Y. Porous polycaprolactone scaffold for cardiac tissue engineering fabricated by selective laser sintering / W. Y. Yeong, N. Sudarmadji, H. Y. Yu, C. K. Chua, K. F. Leong, S. S. Venkatraman, Y. C. F. Boey, L. P. Tan // *Acta Biomaterialia*. – 2010. – Vol. 6. – No. 6. – P. 2028–2034.

80. Yves-Christian, H. Net shaped high performance oxide ceramic parts by selective laser melting / H. Yves-Christian, W. Jan, M. Wilhelm, W. Konrad, P. Reinhart // *Physics Procedia*. – 2010. – Vol. 5. – P. 587–594.

81. Fan, N. C. Ceramic feedstocks for additive manufacturing / N. C. Fan, W. C. J. Wei, B. H. Liu, A. B. Wang, R. C. Luo // 2016 IEEE International Conference on Industrial Technology (ICIT). – 2016. – P. 1147–1151.

82. Melcher, R. 3D printing of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu-O interpenetrating phase composite / R. Melcher, N. Travitzky, C. Zollfrank, P. Greil // Journal of Materials Science. – 2011. – Vol. 46. – No. 5. – P. 1203–1210.

83. Ebert, J. Direct Inkjet Printing of Dental Prostheses Made of Zirconia / J. Ebert, E. Özkol, A. Zeichner // Journal of Dental Research. – 2009. – Vol. 88. – No. 7. – P. 673–676.

84. Nan, B. Three-Dimensional Printing of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-Based Ceramics / B. Nan, X. Yin, L. Zhang, L. Cheng // Journal of the American Ceramic Society. – 2011. – Vol. 94. – No. 4. – P. 969–972.

85. Yin, X. Three-Dimensional Printing of Nanolaminated Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> Toughened TiAl<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composites / X. Yin, N. Travitzky, P. Greil // Journal of the American Ceramic Society. – 2007. – Vol. 90. – No. 7. – P. 2128–2134.

86. Тресвятский, С. Г. Зависимость прочности пористых керамических материалов каркасного строения от радиуса зерна / С. Г. Тресвятский // Физико-химическая механика материалов. – 1976. – № 5. – С. 56–60.

87. Красный, Б. Л. Влияние формы частиц порошка монофракционного электрокорунда на физико-механические свойства образцов из пористой проницаемой керамики / Б. Л. Красный, В. П. Тарасовский, А. Б. Красный, А. М. Усс // Стекло и керамика. – 2009. – Т. 82. – № 11. – С. 23–25.

88. Красный, Б. Л. Свойства пористой проницаемой керамики на основе монофракционных порошков корунда и нанодисперсного связующего / Б. Л. Красный, В. П. Тарасовский, А. Б. Красный, А. П. Кутейникова // Стекло и керамика. – 2009. – Т. 82. – № 6. – С. 18–21.

89. Cheraitia, A. Synthesis and characterization of microporous silica-alumina membranes / A. Cheraitia, A. Ayrat, A. Julbe, V. Rouessac, H. Satha // Journal of Porous Materials. – 2010. – Vol. 17. – No. 3. – P. 259–263.

90. Lukin, E. S. Porous Permeable Ceramics Based on Aluminum Oxide / E. S. Lukin, A. L. Kuteinikova, N. A. Popova // Glass and Ceramics. – 2003. – Vol. 60. – No. 3–4. – P. 81–82.

91. Morozova, L. V. Preparation and properties of porous ceramics based on alumomagnesium spinel and zirconium dioxide / L. V. Morozova, M. V. Kalinina, O. A. Shilova // Inorganic Materials: Applied Research. – 2017. – Vol. 8. – No. 5. – P. 781–787.

92. Abyzov, A. M. Aluminum oxide and alumina ceramics (Review). Part 1. Properties of  $Al_2O_3$  and industrial production of dispersed  $Al_2O_3$  / A. M. Abyzov // NOVYE ОГНЕУПОРЫ (NEW REFRACTORIES). – 2019. – № 1. – С. 16–23.

93. Kamyshnaya, K. S. Developing porous ceramics on the base of zirconia oxide with thin and permeable pores by crystallization of organic additive method / K. S. Kamyshnaya, T. A. Khabas // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2016. – Vol. 156. – P. 012039.

94. Беляков, А. В. Упрочняющие связующие для пористой проницаемой керамики на основе электроплавленного корунда / А. В. Беляков, Зо Е Мо У, Н. А. Попова, Ёе Аунг Мин, В. А. Каримова // Новые огнеупоры. – 2017. – № 2. – С. 25–29.

95. Krivoshapkina, E. F. Synthesis of  $Al_2O_3$ – $SiO_2$ – $MgO$  ceramics with hierarchical porous structure / E. F. Krivoshapkina, P. V. Krivoshapkin, A. A. Vedyagin // Journal of Advanced Ceramics. – 2017. – Vol. 6. – No. 1. – P. 11–19.

96. Belyakov, A. V. Effect of Electrocorundum Powder Grain Size Composition with a Porcelain Binder on Porous Ceramic Gas Permeability and Strength / A. V. Belyakov, Z. Y. M. Oo, N. A. Popova, Y. A. Min // Refractories and Industrial Ceramics. – 2017. – Vol. 58. – No. 4. – P. 390–394.

97. Yang, Z. Fabrication of Porous  $Al_2O_3$  Ceramics with Submicron-Sized Pores Using a Water-Based Gelcasting Method / Z. Yang, N. Chen, X. Qin // Materials. – 2018. – Vol. 11, No. 9. – P. 1784.

98. Wang, H. Mechanism of cordierite formation obtained by high temperature sintering technique / H. Wang, S. Wang, Z. Meng, Z. Chen, L. Liu, X. Wang, D. Qian, Y. Xing // *Ceramics International*. – 2023. – Vol. 49. – No. 12. – P. 20544–20555.

99. Zake-Tiluga, I. Thermal shock resistance of porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-mullite ceramics / I. Zake-Tiluga, V. Svinka, R. Svinka, L. Grase // *Ceramics International*. – 2015. – Vol. 41. – No. 9. – P. 11504–11509.

100. Беляков, А. В. Газопроницаемость пористой корундовой керамики с упрочняющими добавками на основе корунда и системы SiC–MgO / А. В. Беляков, Зо Е Мо У, Н. А. Попова, Ё. А. Мин // *Техника и технология силикатов*. – 2017. – Т. 1. – С. 26–29.

101. Kirillov, A. O. Influence of initial powders morphology on structural-dimensional characteristics of porous ceramic materials based on SiC/MgO–SiO<sub>2</sub> / A. O. Kirillov, R. D. Kapustin, V. I. Uvarov, G. R. Nigmatullina // *Ceramics International*. – 2024. – Vol. 50. – No. 21. – P. 41086–41096.

102. Belyakov, A. V. High-porosity permeable cellular silicon-carbide mullite-doped ceramics / A. V. Belyakov, Zo E Mo U, N. A. Popova, R. A. Kornilov // *NOVYE OGNEUPORY (NEW REFRACTORIES)*. – 2017. – № 9. – С. 36–39.

103. Yao, X. Low-temperature sintering of SiC reticulated porous ceramics with MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> additives as sintering aids / X. Yao, S. Tan, X. Zhang, Z. Huang, D. Jiang // *Journal of Materials Science*. – 2007. – Vol. 42. – No. 13. – P. 4960–4966.

104. Bai, C. Y. Fabrication and properties of cordierite-mullite bonded porous SiC ceramics / C. Y. Bai, X. Y. Deng, J. B. Li, Y. N. Jing, W. K. Jiang, Z. M. Liu, Y. Li // *Ceramics International*. – 2014. – Vol. 40. – No. 4. – P. 6225–6231.

105. Bai, C. Y. Fabrication and properties of mullite-bonded porous SiC membrane supports using bauxite as aluminum source / C. Y. Bai, Y. Li, Z. M. Liu, P. W. Liu, X. Y. Deng, J. B. Li, J. Yang // *Ceramics International*. – 2015. – Vol. 41. – No. 3. – P. 4391–4400.

106. Qing, W. Functional catalytic membrane development: A review of catalyst coating techniques / W. Qing, F. Liu, H. Yao, S. Sun, C. Chen, W. Zhang // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2020. – Vol. 282. – P. 102207.

107. Загоржевский, В. В. Магнетермический СВС карбида кремния с использованием углеродных волокон в качестве источника углерода / В. В. Загоржевский, Н. И. Мухина // *Новые огнеупоры*. – 2023. – № 9. – С. 20–23.

108. Федотов, А. С. Получение 1,3-бутадиена из 1-бутанола на пористом керамическом каталитическом  $[\text{Fe}, \text{Cr}]/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{K}, \text{Ce})/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  конвертере / А. С. Федотов, В. И. Уваров, М. В. Цодиков, И. И. Моисеев, S. Paul, S. Heyte, P. Simon, M. Marinova, F. Dumeignil // *Кинетика и катализ*. – 2020. – Т. 61. – № 3. – С. 366–381.

109. Kurchatov, I. M. The nature of permeability anisotropy and catalytic activity / I. M. Kurchatov, N. I. Laguntsov, M. V. Tsodikov, A. S. Fedotov, I. I. Moiseev // *Kinetics and Catalysis*. – 2008. – Vol. 49. – No. 1. – P. 121–126.

110. Fedotov, A. The production of 1,3-butadiene from bio-1-butanol over  $\text{Re-W}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  porous ceramic converter / A. Fedotov, G. Konstantinov, V. Uvarov, M. Tsodikov, S. Paul, S. Heyte, P. Simon, F. Dumeignil // *Catalysis Communications*. – 2019. – Vol. 128. – P. 105714.

111. Андрианов, Н. Т. Практикум по химической технологии керамики: учеб. пособие для вузов / Н. Т. Андрианов, В. Л. Балкевич, А. В. Беляков. – М.: Стройматериалы, 2005. – 336 с.

112. Pierre, A. C. *Introduction to Sol-Gel Processing* / A. C. Pierre. – Cham: Springer International Publishing, 2020.

113. 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, A. O. Kirillov, V. E. Loryan // *Journal of Asian Ceramic Societies*. – 2021. – Vol. 9. – No. 3. – P. 806–814.

114. Uvarov, V. I. Energy-Efficient One-Step Synthesis of a  $[\text{Re}, \text{W}]/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  Ceramic Catalytic Converter for the Dehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene /

V. I. Uvarov, R. D. Kapustin, A. O. Kirillov, A. S. Fedotov, M. V. Tsodikov // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2022. – Vol. 13. – No. 5. – P. 1428–1434.

115. Uvarov, V. I. Synthesis of Porous Ceramic Materials for Catalytically Active Membranes by Technological Combustion and Sintering / V. I. Uvarov, R. D. Kapustin, A. S. Fedotov, A. O. Kirillov // *Glass and Ceramics*. – 2020. – Vol. 77. – No. 5–6. – P. 221–225.

116. Eom, J. H. Processing and properties of macroporous silicon carbide ceramics: A review / J. H. Eom, Y. W. Kim, S. Raju // *Journal of Asian Ceramic Societies*. – 2013. – Vol. 1. – No. 3. – P. 220–242.

117. Yang, Z. Fabrication and Characterization of Porous Alumina-Based Ceramics Using Silicone Resin as Binder / Z. Yang, J. Yu, Z. Ren, C. Li, K. Deng // *Transactions of the Indian Ceramic Society*. – 2016. – Vol. 75, No. 1. – P. 40–46.

118. Tomilina, E. M. Porous alumina-based ceramic / E. M. Tomilina, O. V. Pronina, E. S. Lukin, G. G. Kagramanov // *Glass and Ceramics*. – 2000. – Vol. 57. – No. 5–6. – P. 210–211.

119. Furnas, C. C. Grading Aggregates – I. – Mathematical Relations for Beds of Broken Solids of Maximum Density / C. C. Furnas // *Industrial & Engineering Chemistry*. – 1931. – Vol. 23. – No. 9. – P. 1052–1058.

120. Zhao, C. Effects of particle grading composition of SiC on properties of silicon-bonded SiC porous ceramics / C. Zhao, H. Hu, M. Zhuo, C. Shen // *Materials Research Express*. – 2022. – Vol. 9. – No. 1. – P. 015501.

121. Zhang, S. Effects of grain size gradation on the porosity of packed heap leach beds / S. Zhang, W. Liu, G. Granata // *Hydrometallurgy*. – 2018. – Vol. 179. – P. 238–244.

122. Wickland, B. E. Design and evaluation of mixtures of mine waste rock and tailings / B. E. Wickland, G. W. Wilson, D. Wijewickreme, B. Klein // *Canadian Geotechnical Journal*. – 2006. – Vol. 43. – No. 9. – P. 928–945.

123. Uvarov, V. I. The Effect of Correlation between Starting Reagent Size/Ratio and Structural Parameters on the Permeability of Porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics

/ V. I. Uvarov, R. D. Kapustin, A. O. Kirillov, O. D. Boyarchenko, O. V. Belousova  
// International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2022. –  
Vol. 31. – No. 4. – P. 220–229.

124. Бакунов, В. С. Оксидная керамика: спекание и ползучесть / В. С. Бакунов, А. В. Беляков, Е. С. Лукин, У. Ш. Шаяхметов. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2007. – 584 с.

125. Кащеев, И. Д. Производство шпинели / И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной // Новые огнеупоры. – 2017. – № 3. – С. 127–133.

126. Пантелеенко, Ф. И. О влиянии возможных замещений в кристаллической структуре кордиерита / Ф. И. Пантелеенко, Р. Ю. Попов, Г. Н. Шиманская // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2022. – № 6. – С. 36–49.

127. Пивинский, Ю. Е. Исследование спекания и вторичного муллитобразования материалов на основе ВВС композиционного состава в процессе неизотермического нагрева и изотермического обжига. Часть 7 / Ю. Е. Пивинский, Д. Т. Дякин // Новые огнеупоры. – 2016. – № 10. – С. 42–51.

128. Бакунов, В. С. Керамика из высокоогнеупорных окислов / В. С. Бакунов, В. Л. Балкевич, А. С. Власов. – М.: Металлургия, 1977. – 304 с.

129. Кащеев, И. Д. Химическая технология огнеупоров / И. Д. Кащеев. – М.: Интермет инжиниринг, 2007. – 752 с.

130. Аввакумов, Г. Н. Кордиерит – перспективный керамический материал / Г. Н. Аввакумов, А. А. Гусев. – Новосибирск: Издательство Сибирского отделения РАН, 1999. – 167 с.

131. Добрынин, В. М. Петрофизика (Физика горных пород) / В. М. Добрынин, Б. Ю. Вендельштейн, Д. А. Кожевников. – М.: Нефть и газ, 2004. – 368 с.

132. Wu, Y. S. Gas Flow in Porous Media with Klinkenberg Effects / Y. S. Wu, K. Pruess, P. Persoff // Transport in Porous Media. – 1998. – Vol. 32. – No. 1. – P. 117–137.

133. Tanikawa, W. Klinkenberg effect for gas permeability and its comparison to water permeability for porous sedimentary rocks / W. Tanikawa, T. Shimamoto // *Hydrology and Earth System Sciences Discussions*. – 2006. – Vol. 3. – P. 1315–1338.

134. Feng, D. Effect of  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 4\text{SiO}_2$  Additives on Sintering Behavior and Thermal Shock Resistance of MgO-Based Ceramics / D. Feng, X. Luo, G. Zhang, Z. Xie, P. Han // *Refractories and Industrial Ceramics*. – 2016. – Vol. 57. – No. 4. – P. 417–422.

135. Jung, I. H. Critical Thermodynamic Evaluation and Optimization of the MgO– $\text{Al}_2\text{O}_3$ , CaO–MgO– $\text{Al}_2\text{O}_3$ , and MgO– $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{SiO}_2$  Systems / I. H. Jung, S. A. Decterov, A. D. Pelton // *Journal of Phase Equilibria & Diffusion*. – 2004. – Vol. 25. – No. 4. – P. 329–345.

136. 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.

137. Капустин, Р. Д. Efficient One-Step Synthesis 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.

138. Cheng, Y. Preparation and characterization of high flux alumina membrane supports by composite pore former method / Y. Cheng, Y. Yu, C. Peng, J. Wu // *Ceramics International*. – 2020. – Vol. 46. – No. 8. – P. 11297–11303.

139. Qi, H. Effect of  $\text{TiO}_2$  doping on the characteristics of macroporous  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  membrane supports / H. Qi, Y. Fan, W. Xing, L. Winnubst // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2010. – Vol. 30. – No. 6. – P. 1317–1325.

140. Беляков, А. В. Влияние содержания выгорающих добавок на свойства пористой проницаемой керамики из электроплавленного корунда (ЭПК) с различными упрочняющими связками / А. В. Беляков, Зо Е Мо У, Н.

А. Попова, Й. А. Мин // Техника и технология силикатов. – 2017. – Т. 2. – С. 18–22.

141. Das, D. Permeability behavior of silicon carbide-based membrane and performance study for oily wastewater treatment / D. Das, N. Kayal, G. A. Marsola, L. A. Damasceno, M. D. de M. Innocentini // International Journal of Applied Ceramic Technology. – 2020. – Vol. 17. – No. 3. – P. 893–906.

142. Адельсон, С. В. Технология нефтехимического синтеза : учеб. для вузов / С. В. Адельсон, Т. П. Вишнякова, Я. М. Паушкин. – 2-е изд., перераб. – М.: Химия, 1985. – 608 с.

143. Уваров, В. И. Получение пористых керамических материалов для каталитически активных мембран методами технологического горения и спекания / В. И. Уваров, Р. Д. Капустин, А. С. Федотов, А. О. Кириллов // Стекло и Керамика. – 2020. – Т. 93. – № 6. – С. 24–29.

144. Uvarov, V. I. Development of a Porous Catalytic Converter for Dehydrogenation of Cumene to  $\alpha$ -Methylstyrene / V. I. Uvarov, R. D. Kapustin, A. O. Kirillov, A. S. Fedotov, M. V. Tsodikov // Refractories and Industrial Ceramics. – 2020. – Vol. 61. – No. 4. – P. 355–359.

145. Юкельсон, И. И. Технология основного органического синтеза / И. И. Юкельсон. – М.: Химия, 1968. – 848 с.

146. Ряшенцева, М. А. Рений в нефтехимии и органических реакциях / М. А. Ряшенцева // Тонкие химические технологии. – 2007. – Т. 2. – № 2. – С. 12–26.

147. Ряшенцева, М. А. Каталитические свойства рения и его соединений / М. А. Ряшенцева, Х. М. Миначев // Успехи химии. – 1969. – Т. 38. – № 11. – С. 2050–2074.

148. Ряшенцева, М. А. Ренийсодержащие катализаторы в реакциях органических соединений / М. А. Ряшенцева // Успехи химии. – 1998. – Т. 67. – № 2. – С. 175–196.

149. Федотов, А. С. Влияние состава и способа приготовления пористых керамических конвертеров, содержащих рений и вольфрам, на особенности протекания процесса дегидрирования кумола в  $\alpha$ -метилстирол / А.С. Федотов, Р.А. Багдатов, Д.Ю. Грачев, В.И. Уваров, Р.Д. Капустин, М.И. Алымов, С. Поль, М.В. Цодиков // Нефтехимия. – 2022. – Т. 62. – № 4. – С. 548–560.

150. Федотов, А.С. Дегидрирование кумола в  $\alpha$ -метилстирол на пористых керамических вольфрамсодержащих конвертерах / А. С. Федотов, Д. Ю. Грачев, Р. Д. Капустин, М. И. Алымов, М. В. Цодиков // Нефтехимия. – 2023. – Т. 63. – № 5. – С. 735–744.

151. Корыстов, В. А. Производство мономера стирола в ОАО «САЛАВАТНЕФТЕОРГСИНТЕЗ» / В. А. Корыстов, Б. С. Жирнов, А. М. Сыркин. – Уфа: Уфимская государственная академия экономики и сервиса, 2009. – 104 с.

152. Uvarov, V. I. Development of a Membrane for Hydrocarbon Dehydrogenation Using High-Temperature Synthesis / V. I. Uvarov, M. I. Alymov, V. É. Loryan, R. D. Kapustin, A. S. Fedotov, M. V. Tsodikov // Refractories and Industrial Ceramics. – 2019. – Vol. 60. – No. 4. – P. 409–412.

153. Платэ, Н. А. Основы химии и технологии мономеров / Н. А. Платэ, Е. В. Сливинский. – М.: Наука, 2002. – 696 с.

154. Тимофеев, В. М. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза: учеб. пособие для вузов / В. М. Тимофеев, Л. А. Серафимов, А. В. Тимошенко. – М.: Химия, 2010. – 408 с.

155. Соколов, Р. С. Химическая технология: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений. В 2 т. / Р. С. Соколов. – М.: Гуманит. изд. центр ВЛАДОС, 2000. – 448 с.

156. Гутник, С. П. Примеры и задачи по технологии органического синтеза / С. П. Гутник. – М.: Химия, 1984. – 190 с.

157. Вагапов, А. В. Эксплуатационная эффективность катализаторов в производстве ароматических соединений / А. В. Вагапов // Южно-Сибирский научный вестник. – 2019. – № 2. – С. 33–40.

# ПРИЛОЖЕНИЕ А

## РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



### ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2817351

**Способ получения каталитического конвертера на основе  $Al_2O_3$  для дегидрирования  $C_8-C_9$  углеводородов**

Патентообладатель: **Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук (RU)**

Авторы: **Кириллов Андрей Олегович (RU), Уваров Валерий Иванович (RU), Капустин Роман Дмитриевич (RU), Федотов Алексей Станиславович (RU)**

Заявка № 2023110542

Приоритет изобретения 25 апреля 2023 г.

Дата государственной регистрации в Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 15 апреля 2024 г.

Срок действия исключительного права на изобретение истекает 25 апреля 2043 г.

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов

