НЕФТЕХИМИЯ, 2021, том 61, № 6, с. 796–807

УДК 544+665.6/.7+666.3

РАЗРАБОТКА ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ЗАЩИТНОГО СЛОЯ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ И АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

© 2021 г. П. А. Никульшин[1], В. С. Дорохов[1,*], О. Л. Овсиенко[1], М. В. Рогозина[1], Н. А. Аникеев[1], И. В. Сидельников[1], С. С. Чугунов[2]

[1] Акционерное общество «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти» (АО «ВНИИ НП»), Москва, 111116 Россия
[2] Автономная некоммерческая образовательная организация высшего образования «Сколковский институт науки и технологий», Москва, 143025 Россия
[*]E-mail: dorokhovvs@vniinp.ru

Поступила в редакцию 11 июня 2021 г.
После доработки 5 сентября 2021 г.
Принята к публикации 1 октября 2021 г.

Продемонстрирована возможность использования методов компьютерного моделирования и аддитивных технологий для производства новых материалов защитного слоя каталитических реакторов с дизайном каналов, который невозможно получить другими традиционными способами, такими как экструзия, штамповка и шликерное литье. В программной среде CAD подготовлен ряд 3D-моделей пеллет материалов с заданной сложной геометрией сквозных каналов. Экспериментальные модельные пеллеты напечатаны из керамического материала по технологии стереолитографии (STL). Проведены сравнительные испытания функциональных характеристик экспериментальных пеллет и коммерческих образцов-аналогов на прочность, истирание, аэродинамическое сопротивление и способность улавливать механические примеси. Результаты выполненных работ позволили сделать вывод о целесообразности и перспективности применения 3D-моделирования и аддитивной печати при разработке и производстве высокоэффективных материалов защитного слоя, широко используемых в промышленности, в частности, в каталитических реакторах гидроочистки нефтеперерабатывающих предприятий.

Ключевые слова: аддитивные технологии, 3D-печать, лазерная стереолитография, механическая прочность, материалы защитного слоя, аэродинамическое сопротивление, фильтрация

DOI: 10.31857/S0028242121060058

Стремительно растущее внедрение аддитивных технологий (3D-печать) в различных сферах промышленного производства, по своей значимости, называют новой промышленной революцией [1–4]. Новые технические возможности, которые открывает 3D-печать, уже оказывают существенное влияние не только на отдельные предприятия или отрасли, но и на мировую экономику в целом [5–9].

Технология аддитивного производства впервые была использована в конце 1980-х годов [10]. Ускорению ее развития способствовало широкое распространение цифровых технологий в проектировании (CAD), моделировании и расчетах (CAE), механообработке (CAM) [11–13]. Развитие технологий 3D-печати интенсифицирует разработку новых материалов и видов продукции [14–16]. Установки аддитивного производства позволяют изготавливать прототипы и детали сложнейшей геометрии, сверхпрочные легковесные конструкции и функционально интегрированные изделия, которые невозможно получить другими известными ранее методами.

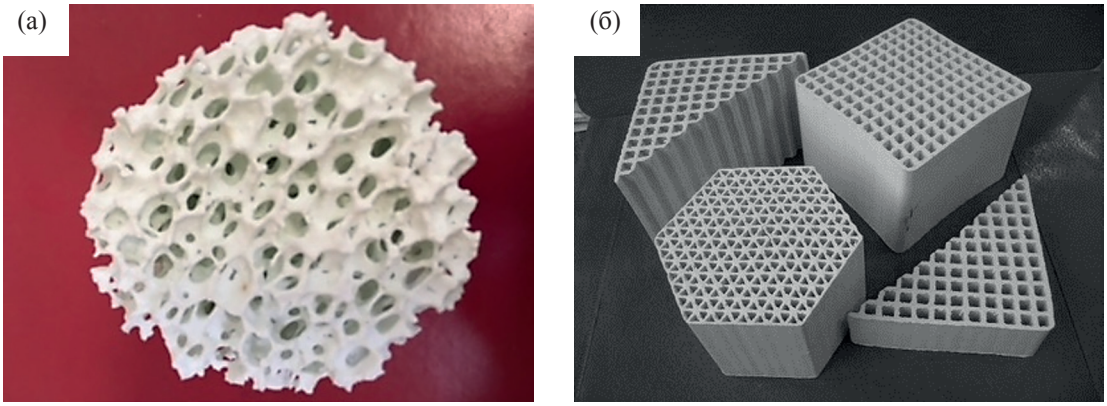


Рис. 1. Пример используемых в промышленности материалов защитного слоя: (а) – высокопористые ячеистые материалы; (б) – экструдированные сотовые материалы.

Многие нефтехимические компании по всему миру активно вкладывают средства в разработку процессов на основе 3D-печати [17–19]. Несмотря на высокую стоимость оборудования и расходных материалов, есть подтверждения экономической эффективности внедрения новых аддитивных технологий. Развитие и усовершенствование аддитивных технологий, как и всех иных инновационных направлений, сопровождается закономерным снижением стоимости оборудования и сырьевых материалов, что, в конечном счете, приведет к конкурентоспособности серийного производства высокомаржинальной продукции.

3D-технологии открывают новые перспективы в том числе и для производства катализаторов. Имеются примеры успешного промышленного использования 3D-принтеров катализаторными компаниями. Так, Johnson Matthey выпускает керамические носители и каталитические системы, изготовленные с использованием методов 3D-печати [20, 21]. На данном этапе развития 3D-технологий безусловный интерес представляет аддитивное производство материалов защитного слоя с улучшенными функциональными свойствами [22]. Основное назначение материалов защитного слоя в промышленных каталитических реакторах – улавливание частиц примесей из технологических потоков. Эффективные защитные материалы должны обеспечивать высокую степень очистки технологических потоков в течение длительного времени и не создавать значительного дополнительного гидродинамического сопротивления.

Ведущие мировые производители катализаторов выпускают материалы защитного слоя, преимущественно состоящие из оксида алюминия, алюмосиликата либо алюминиевых шпинелей ($MgAl_2O_4$). В меньших концентрациях присутствуют оксиды Mg, Ca, Ti, Zr, K и Fe, которые могут быть специальными спекающими и упрочняющими добавками или примесями в сырье [23].

Как правило, фирмы предлагают различные марки материалов для фильтрации сырьевых потоков, различающихся геометрией пеллет, пористостью и химическим составом. При этом фирмы предлагают услуги по подбору оптимальных композиций загрузки фильтров разных марок в реактора предприятий, поскольку каждая марка считается подходящей для фильтрации специфичных компонентов потока. Наиболее известными производителями защитных материалов являются Unicat (марки AFS, UDC), Axens (марка ACT), Topsoe A/S (марки TK и TK TopTrap), SINO CATALYST CO LIMITED (марка ADC), Crystaphase (марка CatTrap).

На текущий момент в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности широко используются два типа пеллет защитных материалов активной фильтрации (рис. 1):

а) высокопористые ячеистые (с каналами, сформированными случайным образом);

б) экструдированные сотовые (с прямыми каналами).

Для материалов типа (а) процесс закупоривания пор сложно предсказуем, для материалов типа (б)

Таблица 1. Технические характеристики 3D-принтера Ceramaker 900 и очистной станции Cerakleaner

Характеристика	Значение
Ceramaker 900	
Рабочая поверхность для печати	Малая платформа 300×100×100 мм; Большая платформа 300×300×100 мм.
Источник света	УФ-лазер
Длина волны излучения	355 нм
Толщина слоя при печати	Платформа варьируется от 10 до 125 мкм (в зависимости от состава керамики и условий печати)
Электротехнические требования	220–240 В/50 Гц, 2кВт
Cerakleaner	
Система продувки воздухом	Компрессор с рабочим давлением 6 бар, расход до 10 $м^3$/ч, двухполосный пульверизатор
Электротехнические требования	230 В, 2.7 кВт

низка степень фильтрации примесей (особенно в начале эксплуатации). Технология 3D-печати позволяет создать защитный материал, лишенный недостатков обоих типов фильтров – с регулярной системой каналов сложной пространственной геометрии.

Разработка новых дизайнов защитных материалов, сочетающих развитую сеть внутренних каналов, большой свободный внутренний объем, заполняемый в процессе эксплуатации частицами примесей, низкое гидродинамическое сопротивление и высокую механическую прочность – актуальная задача современного производства каталитических систем. Цель данной научно-исследовательской работы: оценка перспектив использования технологии 3D-печати для производства керамических материалов защитного слоя.

ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ ИСПЫТАНИЙ

Для создания компьютерных 3D-моделей структур каналов и пеллет защитных материалов было использовано программное обеспечение FreeCAD [23] и коммерческий пакет CAD Autodesk Fusion 360.

Печать экспериментальных пеллет выполнена на стереолитографическом принтере Ceramaker 900 (3DCeram Sinto, Франция). Для печати использовали керамическую пасту, произведенную и сертифицированную разработчиком оборудования – смесь порошка α-Al_2O_3 с комплексом органических связующих. Постобработку, заключающуюся в удаление излишков связующего из каналов напечатанных заготовок, проводили специальным растворителем 3DCeram Sinto (состав не раскрывается) с использованием воздушного компрессора. Характеристики 3D-принтера и очистной станции приведены в табл. 1.

Удаление из напечатанных пеллет органического связующего (выжигание) вели в печи Nabertherm L15/14/C450 (Германия) в атмосфере азота по методике производителя 3D-принтера (3DCeram). После удаления связующего образцы спекали при температуре 1700°C в течение 10 ч в высокотемпературной печи ThermConcept HTL 20/17 (Германия).

Прочность изготовленных методом 3D-печати цилиндрических пеллет испытывали на сжатие на автоматизированном прессе Instron 8801 (США), позволяющим достигать сжимающее усилие до 100 кН (500 кгс/$см^2$).

Износостойкость пеллет (прочность к истиранию) определяли по ГОСТ 13087-2018. Перед испытанием тестируемый образец взвешивали на аналитических весах для определения исходной массы (m_0, г). На подложке испытательного стенда закрепляли шлифовальную бумагу (ISO 9002) с абразивным покрытием из SiC зернистостью 180. Контакт образца с абразивным материалом обеспечивался прижимным механизмом. Процесс истирания торцевой поверхности пеллеты абразивным материалом происходил при вращении подложки с постоянной скоростью в течение 30 мин. По завершении испытания образец взвешивали для

определения конечной массы (m', г). Потеря массы образца ($\Delta m = m_0 - m'$) – характеристика износостойкости.

Исследования микро- и мезопористой структуры материала экспериментальных образцов проведены с использованием порозиметра Quantachrome Nova 1200e (США) методом низкотемпературной адсорбции азота. Удельную площадь поверхности рассчитывали по модели Брунауэра–Эммета–Тэллера (BET) при относительном парциальном давлении P/P_0 = 0.05–0.30. Общий объем пор определяли при относительном давлении 0.995. Площадь и объем микропор (<3 нм) рассчитывали с использованием моделей t-plot и α-plot в диапазоне относительных давлений P/P_0 0.30–0.60. Объем мезопор и распределение пор по диаметрам определяли по десорбционной кривой с использованием модели Баррета–Джойнера–Халенды (BJH).

Сравнительные испытания экспериментальных образцов пеллет и промышленных образцов-аналогов по их аэродинамическому сопротивлению и способности улавливать механические примеси из газовых потоков были выполнены на аэродинамическом стенде, принципиальная схема которого представлена на рис. 2.

Испытательный стенд во входной части имел воздушный фильтр, совмещенный с датчиком расхода воздуха (*1*), и компрессор (*2*). После компрессии поток воздуха разделялся на две части. Часть потока направляли в емкость с механическими примесями (*3*) и использовали в качестве подпорного газа. Подготовленные для испытаний механические примеси проталкивались по трубе и подхватывались основным потоком воздуха. На входе в аэродинамическую трубу (*4*) был установлен сотовый выпрямитель потока. Смешанный с механическими частицами воздух пропускали через аэродинамическую трубу (*4*) с внутренним диаметром 5 см с установленным в ней образцом пеллеты, после чего воздух проходил через сепаратор (*5*) и сбрасывался в атмосферу. Образец пеллеты размещался в зоне измерения дифференциального манометра (PI) аэродинамической трубы испытательного стенда (рис. 2).

Процедура тестирования аэродинамического сопротивления включала последовательное измерение перепада давления при различных скоростях потока воздуха в интервале 10–50 кг/ч с интервалом 10 кг/ч.

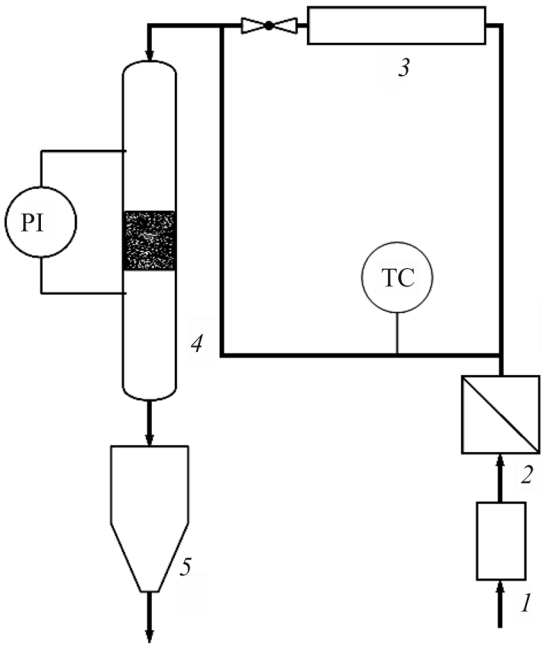


Рис. 2. Принципиальная схема стенда испытаний функциональных свойств пеллет материалов защитного слоя: *1* – фильтр воздуха/датчик скорости потока газа; *2* – воздушный компрессор; *3* – емкость для подачи механических примесей; *4* – аэродинамическая труба; *5* – сепаратор очистки потока от примесей; TC – термопара; PI –индикатор перепада давления.

Для оценки фильтрующей способности экспериментальных образцов и образцов-аналогов (способности улавливать механические примеси из газовых потоков) была приготовлена смесь из SiC, SiO_2 и сажевой пыли в массовом соотношении 1.0:1.0:0.3. Размер частиц карбида кремния – 50 мкм, оксида кремния – 200–500 мкм, углеродной пыли – <50 мкм.

Согласно найденным в литературе данным, в промышленных сырьевых потоках распространены частицы размером ~300 мкм [25]; при этом особое внимание уделяется частицам <100 мкм [26]. Частицы пыли зачастую содержат соединениям алюминия, кремния и углерода [23, 26].

Для каждого опыта на испытательном стенде использовали навеску смеси 30 г ($m_{\text{примесь.исх}}$), которую загружали в емкость (*3*) стенда.

Последовательность операций испытаний фильтрующей способности:

– взвешивание исходного образца пеллеты ($m_{\text{пеллета}}$);

– предварительная обработка образца дизельным топливом (легкая фракция);

– размещение образца пеллеты в аэродинамической трубе (*4*);

– запуск компрессора со скоростью воздуха 30 кг/ч;

– подача аэрозоля воздуха с частицами механических примесей в аэродинамическую трубу в течение 90 мин до полного расходования навески из емкости (*3*);

– выключение компрессора и извлечение образца пеллеты из трубы;

– сушка образца при температуре 200°C в течение 3 ч с целью удаления дизельного топлива;

– взвешивание образца для определения массы уловленных им механических частиц ($m_{\text{пеллета+примесь}}$);

– пыль, прошедшую аэродинамическую трубу (*4*) и попавшую в сепаратор (*5*), взвешивали после испытаний для контроля потерь.

Оценку эффективности улавливания пеллетами твердых частиц механических примесей проводили по двум комплементарным характеристикам. Степень фильтрации (X, %) определяли по формуле:

$$X = \frac{m_{\text{пеллета+примесь}} - m_{\text{пеллета}}}{m_{\text{примесь исх}}} \times 100.$$

Дополнительно рассчитывали удельную степень фильтрации как количество уловленных частиц на единицу объема пустого пространства пеллет:

$$Y = \frac{m_{\text{пеллета+примесь}} - m_{\text{пеллета}}}{V_{\text{пустот}}},$$

где $V_{\text{пустот}}$ – объем пустого пространства пеллеты в см^3.

Компьютерное моделирование экспериментальных образцов

Компьютерное моделирование первичной геометрии экспериментальных пеллет. Внешние геометрические размеры экспериментальных пеллет в данной работе были выбраны аналогичными размерам промышленно используемых пеллет-аналогов – цилиндры диаметром 50 мм и высотой 20 мм, что обеспечило достаточную степень корректности сопоставления характеристик опытных и промышленных образцов. Размеры для аддитивно изготовленных пеллет были выбраны исходя из размеров имеющихся на руках у авторов коммерческих образцов, с которыми можно провести непосредственное сопоставление.

Параметры внутренней структуры пеллет были подобраны с учетом ограничений технологии 3D-печати, а именно, того, что минимальный размер каналов и степень детализации структуры зависят от разрешения принтера, свойств используемого сырья и особенностей постобработки напечатанного объекта, в частности, от технической возможности полного удаления неотвержденной пасты из каналов.

В виду сложной геометрии каналов планируемых к печати пеллет и наличия в пеллетах пересечений между единичными каналами, что осложняет процесс очистки, для моделирования было принято значение диаметра канала 2 мм.

Базовые геометрии каналов (краткое описание и общий вид), на основе которых были построены модели экспериментальных пеллет, представлены в табл. 2.

Для построения первичных геометрических моделей пеллет были применены два методологических подхода. Первый подход заключался в формировании элементарной ячейки, задающей структуру каждого слоя модели, и ее копировании в соответствии с заданным шаблоном. Во втором подходе изначальным объектом построения структуры являлся канал, который расставлялся в плоскости *XY* по заданному шаблону; затем из массива вертикальных каналов выделяли периодическую ячейку, копированием которой получали протяженную структуру.

Если объем пустот вертикальных каналов сложной формы в общей структуре не достигал 50%, структуру пеллеты дополняли горизонтальными каналами диметром 3 мм. Объемы пустот внутреннего пространства моделей пеллет защитных материалов приведены в табл. 3.

Аддитивная печать экспериментальных образцов. Экспериментальные пеллеты материалов защитного слоя цилиндрической формы с разной геометрией каналов были изготовлены методом ад-

Таблица 2. Первичные модели единичных каналов

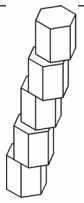
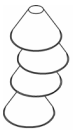
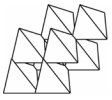
Модель	Описание модели	Общий вид
Модель 1	Многослойные соты с гексагональными каналами. Высота каждого слоя 4 мм и слои смещены друг относительно друга	
Модель 2	Вертикальные ряды усеченных конусов, которые смещены друг относительно друга в плоскости *XY*. Высота усеченного конуса 4 мм, диаметр основания 8 мм, меньший диаметр 2 мм	
Модель 3	Канал диаметром 2 мм в виде ломанной. Угол изменения направления канала 45°	
Модель 4	Спиральные каналы, закрученные по три вокруг общей оси. Спирали имеют 1 полный виток на 10 мм высоты	
Модель 5	Массив тетраэдров одинакового размера с длиной ребра 3 мм, соединенных вершинами. Каналы образованы пространством между тетраэдрами	

Таблица 3. Объем пустот, прочность на сжатие и потеря массы при истирании аддитивно изготовленных образцов пеллет и промышленных образцов-аналогов

Образец	Объем пустот, %	Прочность на сжатие, кгс/см^2	Потеря массы при истирании Δm, г
Модель 1	55.5	1268	0.01
Модель 2	56.4	169	0.01
Модель 3	56.4	477	0.01
Модель 4	53.7	451	0.01
Модель 5	57.9	129	0.01
Аналог 1	89.0	10	0.18
Аналог 2	92.5	11	0.08
Аналог 3	80.0	25	2.70

дитивной печати в соответствии с разработанными и адаптированными под технологическое оборудование компьютерными моделями (рис. 3). Геометрические размеры готовых пеллет: диаметр – 50 мм, высота – 20 мм, толщина внешней стенки – 1 мм.

Печать выполняли на платформе 300 × 100 мм по методике производителя 3D-принтера Ceramaker 900 из сертифицированной керамической пасты Al_2O_3 (3DCeram Sinto). Точные значения параметров печати (скорость движения механических де-

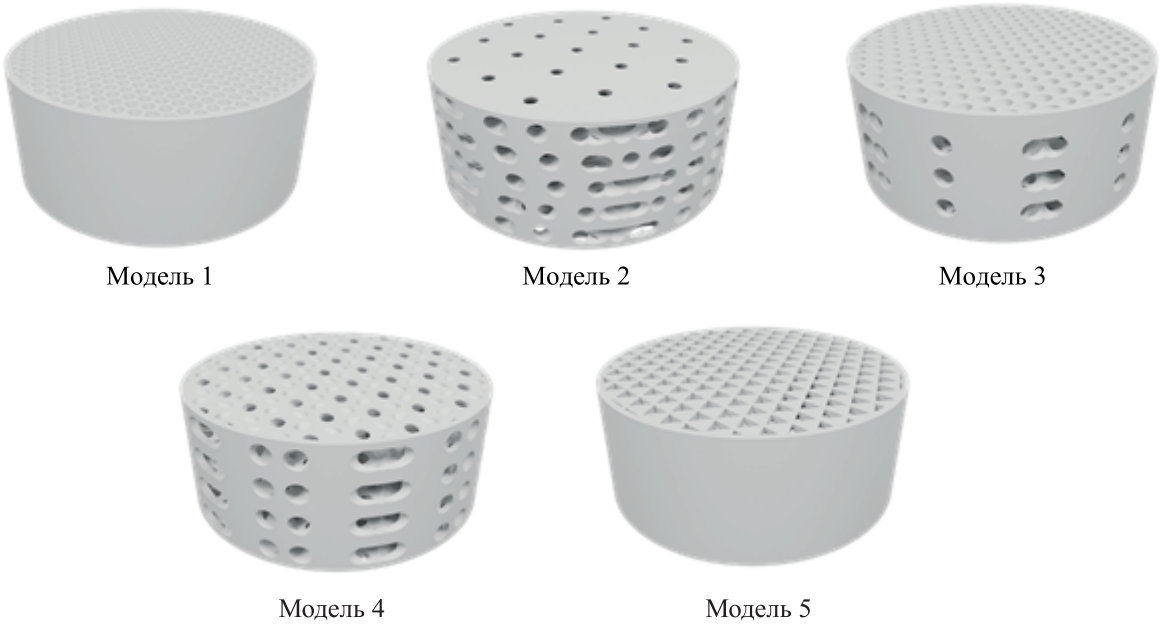


Рис. 3. Экспериментальные компьютерные модели цилиндрических пеллет (d = 50 мм, h = 20 мм) материалов защитного слоя с внешней боковой стенкой (1 мм) для 3D-печати.

талей, скорость движения и шаблон траектории лазерного луча по полимеризуемой поверхности слоя пасты, толщина слоя, и др.) занесены в 3D-принтер производителем оборудования в зашифрованном виде.

После окончания печати пеллеты были очищены от неотвержденной пасты, прокалены для удаления органического связующего и подвергнуты спеканию.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Испытания прочности экспериментальных образцов показали, что пеллеты материалов защитного слоя моделей 1, 3 и 4 выдерживают нагрузку на сжатие в 100 кН (максимальную для примененного испытательного пресса). Разрушающие тесты подтвердили высокую механическую прочность аддитивно изготовленных материалов защитного слоя. Результаты прочностных испытаний приведены в табл. 3. Сравнительное тестирование промышленных образцов-аналогов показало безусловное превосходство экспериментальных образцов по прочностным характеристикам относительно высокопористых ячеистых пеллет (аналоги 1 и 2) и сотовых экструдированных пеллет (аналог 3).

Высокая устойчивость экспериментальных образцов к истиранию практически исключает унос пыли и крошки материала пеллет с технологическим потоком, тем самым, исключая защитные материалы из списка потенциальных источников дополнительного прироста гидроаэродинамического сопротивления реакторного оборудования в процессе эксплуатации.

Запас прочности и высокая износостойкость новых типов защитных 3D-материалов открывают перспективу их многократного использования в производственных процессах.

Исследования мезопористой структуры материалов пеллет показали, что площадь поверхности образцов, полученных 3D-печатью, варьируется в диапазоне от 0.32 до 0.35 м^2/г (табл. 4). Близкую по величине площадь поверхности имеет образец-аналог 1. У образцов-аналогов 2 и 3 величина площади поверхности двукратно выше.

Анализ изотермы методами t-plot, α-plot и BJH показывает, что все исследуемые образцы непористые, как аддитивно изготовленные, так и промышленные, что характерно для керамических материалов после высокотемпературной обработки. В данном случае, процесс изготовления как экспери-

ментальных, так и коммерческих промышленных пеллет, включал стадию спекания при температурах выше 1500°C, что объясняет схожесть характеристик их пористой структуры.

Тестирования аэродинамического сопротивления аддитивно изготовленных пеллет и коммерческих аналогов показали, что представлены в табл. 5. При проведении эксперимента было установлено, что среди всех испытанных образцов наименьший перепад давления имеют пеллеты образца-аналога 3 и модели № 1. Образец-аналог 3 изготовлен экструзией и содержит только прямые

Таблица 4. Характеристики пористой структуры экспериментальных образцов и образцов-аналогов

Образец	Площадь поверхности, $м^2/г$	Объем пор, $см^3/г$
Модель 1	0.35	0.001
Модель 2	0.34	0.001
Модель 3	0.32	0.001
Модель 4	0.33	0.001
Модель 5	0.33	0.001
Аналог 1	0.21	0.001
Аналог 2	0.80	0.001
Аналог 3	0.70	0.001

Таблица 5. Перепад давления как характеристика аэро/гидродинамического сопротивления опытных образцов и образцов-аналогов

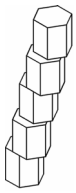
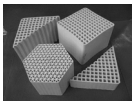
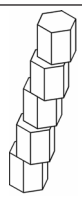
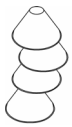
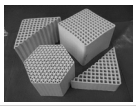
Образец	Общий вид каналов/образца	Перепад давления, кПа, при расходе потока				
		10, кг/ч	20, кг/ч	30, кг/ч	40, кг/ч	50, кг/ч
Модель 1		0.1	0.2	0.3	0.6	0.9
Модель 2		11.1	24.9	41.4	>50	>50
Модель 3		0.2	0.8	1.8	3.1	5.1
Модель 4		1.4	5.6	12.2	18.9	26.4
Модель 5		0.3	1.4	3.2	5.7	9.3
Аналог 1		1.3	5.2	9.9	14.6	18.7
Аналог 2		4.8	9.0	20.7	31.7	44.6
Аналог 3		0.0	0.1	0.3	0.5	0.8

Таблица 6. Характеристики фильтрации (способности улавливать механические примеси из газовых потоков) и количество уловленных твердых частиц (по методу гравиметрии) экспериментальных образцов и образцов-аналогов

Образец	Общий вид каналов/образца	Улавливание примесей			
		Δm, г	X, %	$\Delta m/V$(пеллет), г/см^3	Y, г/см^3
Модель 1		2.3	7.6	0.06	0.10
Модель 2		1.2	4.0	0.03	0.05
Модель 3		2.7	8.9	0.07	0.12
Модель 4		2.9	9.5	0.07	0.14
Модель 5		2.4	8.1	0.06	0.11
Аналог 1		4.7	15.7	0.12	0.14
Аналог 2		3.8	12.8	0.10	0.13
Аналог 3		1.1	3.6	0.01	0.05

сквозные каналы высокой проходимости. Пеллета модели 1 состоит из слоёв прямых вертикальных каналов с небольшим горизонтальным смещением, благодаря чему воздух практически беспрепятственно проходит сквозь каналы.

В образце 3 перепад давления при скорости воздушного потока 50 кг/ч составляет 5.1 кПа. Пеллета модели 3 имеет каналы в форме ломанной с круглым сечением, в которых количество областей с завихрениями невелико, в них также отсутствуют поперечные перекрытия, что позволяет воздуху проходить насквозь с незначительным сопротивлением.

Повышенное значение перепада давления в 9.3 кПа при расходе потока 50 кг/ч для модели № 5 обусловлено особенностями структуры, состоящей из соприкасающихся вершинами тетраэдров, в этом случае движение потока воздуха затруднено множественными столкновенями с гранями тетраэдров.

Высокие значения сопротивления (до 26 кПа) экспериментально получены для пеллеты модели № 4, каналы которой представляют собой тройные

спирали. Предположительно, воздушный поток в таких каналах может закручиваться и прижиматься к стенкам каналов центробежной силой, что увеличивает трение потока о поверхность керамики и, как следствие, увеличивает аэродинамическое сопротивление. Близкие перепады давления зафиксированы для промышленного образца-аналога 1. Высокое сопротивление в коммерческом образце создается перемычками сетчатой структуры.

Высокая плотность сетчатой структуры образца-аналога 2 приводит к росту сопротивления воздушному потоку до 44 кПа. Максимальные значения перепада давления при тестировании были получены для пеллеты модели № 2 с каналами в виде рядов усеченных конусов, в которых создается сильный противоток при ударе потока о горизонтальные перегородки – основания конусов.

Испытания фильтрующей способности экспериментальных образцов и образцов-аналогов (табл. 6) показали, что при сравнении величины *X* образцы-аналоги 1 и 2 улавливают наибольшее количество пыли. Среди аддитивно изготовленных пеллет больше всего пыли было уловлено образцами 4 и 3. Наименьшее количество пыли было задержано образцом № 2 и образцом-аналогом № 3.

С целью лучшего сопоставления влияния геометрии каналов пеллет на фильтрацию, была введена и сопоставлена величина Y. Аддитивно изготовленные образцы, с учетом меньшего объёма их внутренних пустот, демонстрируют результаты, сопоставимые с коммерческими образцами-аналогами 1 и 2. Образцы моделей 1, 3, 4 и 5 способны улавливать механические примеси лучше, чем коммерческий образец-аналог 3, произведенный по технологии экструзии.

Малоэффективными в тестовых испытаниях оказались опытный образец модели 2 с каналами в форме вертикальных рядов сонаправленных усеченных конусов и образец-аналог 3 с прямыми каналами треугольного сечения.

ВЫВОДЫ

Выполненные сравнительные испытания механических и функциональных свойств экспериментальных образцов пеллет материалов защитного слоя, полученных 3D-печатью, показали ряд их преимуществ по сравнению с промышленными образцами-аналогами отечественного и импортного производства, применяемыми в настоящее время в нефтегазопереработке. Первый опыт изготовления методом 3D-печати алюмооксидных керамических пеллет защитных материалов оказался достаточно результативным и показал перспективность применения аддитивных технологий в этой области.

Было также показано, что аддитивно изготовленные образцы с выбранной геометрией каналов менее эффективны в фильтрации механических примесей, чем образцы-аналоги 1 и 2 с хаотичной структурой каналов, но гораздо более прочные и устойчивы к истиранию. По совокупности функциональных свойств, а именно, по прочности, устойчивости к истиранию, аэродинамическому сопротивлению и фильтрующей способности, предпочтительными из представленных в данной работе образцов представляются модели 1, 3 и 4.

Полученные результаты позволяют выбрать направления дальнейшего развития моделирования и аддитивного изготовления высокоэффективных защитных материалов и катализаторов с заданной сложной внутренней структурой. На их основе авторами планируются улучшения в геометрии и методе изготовления фильтров. В частности, поскольку прочность аддитивно изготовленных пеллет значительно превосходит аналоги, планируется развитие свободного объема и пористости пеллет за счет снижения избыточной прочности.

Сфера применения инновационных защитных материалов не ограничивается использованием в каталитических реакторах нефтегазопереработки, а может быть расширена на металлургическую отрасль, водоочистку, газоподготовку и пр.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Никульшин Павел Анатольевич, д.х.н., Web of Science ResearcherID D-5952-2014, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-3243-7835

Дорохов Виктор Сергеевич, к.х.н., Web of Science ResearcherID E-8474-2014, Российский индекс научного цитирования AuthorID 746854, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-2543-5540

Овсиенко Ольга Леонидовна, д.т.н., Scopus AuthorID 6504340501

Рогозина Марина Викторовна, к.ф-м.н., Web of Science ResearcherID K-8622-2013, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-5271-7810

Аникеев Никита Андреевич, к.ф-м.н., Российский индекс научного цитирования AuthorID 739082

Сидельников Иван Владимирович, Российский индекс научного цитирования AuthorID: 1122894

Чугунов Святослав Сергеевич, Ph.D., Web of Science ResearcherID AAJ-5585-2021, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-0670-8152

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мальцева О.В.* Развитие мирового рынка 3D-принтеров // Российский внешнеэкономический вестник. 2018. № 9. С. 88–97.
2. *Зубков А.* Третья промышленная революция. Аддитивные технологии 3D-печати в наукоемких отраслях промышленности // Технологии в электронной промышленности. 2015. № 7. С. 73–78.
3. *Карпова Т.* О развитии аддитивных технологий // Аддитивный технологии. 2018. № 3. С. 12–13.
4. *Hwa L.C., Rajoo S., Noor A.M., Ahmad N., Uday M.B.* Recent advances in 3D printing of porous ceramics: A review // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 2017. V. 21. № 6. P. 323–347. https://doi.org/10.1016/j.cossms.2017.08.002
5. *Кудрявцева С.С., Карташов К.В.* Роль аддитивных производственных технологий в системе открытых инноваций // Управление устойчивым развитием. 2019. Т. 5. № 24. С. 24–29.
6. *Макарова Е.В., Агеева Е.С., Бучнева А.Г., Музалева М.А.* Предпосылки развития 3D индустрии в России и мире // Молодой ученый. 2016. Т. 28. С. 35–37.
7. *Конников Е.А.* Экономические аспекты конверсии производственных технологий // Молодой ученый. 2015. Т. 15. С. 385–391.
8. *Дресвянников В.А., Страхов Е.П.* Рынки и инфраструктура аддитивного производства и сбыта продукции // Теоретическая экономика. 2018. Т. 2. № 44. С. 73–80.
9. *Эскиндаров М.А., Масленников В.В., Масленников О.В.* Риски и шансы цифровой экономики в России // Финансы: Теория и Практика. 2019. Т. 23. № 5. С. 6–17.
10. *Hull C.W.* Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography // Patent USA № 4575330A. 1984.
11. *Ngo T.D., Kashani A., Imbalzano G., Nguyen K.T.Q., Hui D.* Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges // Compos. Part B Eng. 2018. V. 143. P. 172–196. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.02.012
12. *Chen Z., Li Z., Li J., Liu C., Lao C., Fu Y., Liu C., Li Y., Wang P., He Y.* 3D printing of ceramics: A review // J. Eur. Ceram. Soc. 2019. V. 39. № 4. P. 661–687. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.013
13. *Sachs E., Cima M., Cornie J.* Three-Dimensional Printing: Rapid Tooling and Prototypes Directly from a CAD Model // CIRP Ann. 1990. V. 39. № 1. P. 201–204. https://doi.org/10.1016/S0007-8506(07)61035-X
14. *Woodson T., Alcantara J.T., do Nascimento M.S.* Is 3D printing an inclusive innovation?: An examination of 3D printing in Brazil // Technovation. 2019. V. 80–81. P. 54–62. https://doi.org/10.1016/j.technovation.2018.12.001
15. *Shahrubudin N., Lee T.C., Ramlan R.* An overview on 3D printing technology: Technological, materials, and applications // Procedia Manuf. 2019. V. 35. P. 1286–1296. https://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.06.089
16. *Wever U., Vitoux D., Gavranovic S., Hartmann D.* Method, assistance system and 3d-printer for computer-aided design of objects for additive manufacturing // Patent USA № 20190137974A1. 2017.
17. Grand designs: how 3D printing could change our world / Shell Global [Электронный ресурс]. URL: https://www.shell.com/inside-energy/how-3d-printing-is-changing-the-world.html (дата проверки: 07.04.2021).
18. 3D Printing in the Oil and Gas Industry | GE Additive [Электронный ресурс]. URL: https://www.ge.com/additive/additive-manufacturing/industries/oil-gas (дата проверки: 07.04.2021).
19. Ceramic 3D printing: additive manufacturing | Johnson Matthey [Электронный ресурс]. URL: https://matthey.com/en/products-and-services/precious-metal-products/ceramic-additive-manufacturing (дата проверки: 07.04.2021).
20. *Coupland D.R., Phillips J.D., Winfield S.* Catalyst manufacturing method // Patent USA.GB № 2536530A. 2015.

21. *Coupland D.R.* Catalyst shaped unit and method of its manufacture // Patent USA EP № 2752244A1. 2011.

22. *Losic D., Lillo M., Losic D. Jr.* Porous Alumina with shaped pore geometries and complex pore architectures fabricated by cyclic anodization // Small. 2009. V. 5. № 12. P. 1392–1397. https://doi.org/10.1002/smll.200801645

23. *Овсиенко О.Л., Дорохов В.С., Гусева А.И., Криворученко Д.С., Пугачёва Л.В., Сидельников И.В., Никульшин П.А.* Физико-химические и функциональные характеристики материалов и катализаторов защитных слоев гетерогенных процессов гидроочистки. I. Материалы активной фильтрации (МАФ) // Катализ в промышленности. 2019. Т. 19. № 4. С. 316–328. https://doi.org/10.18412/1816-0387-2019-4-316-328

24. FreeCAD: Your own 3D parametric modeler [Электронный ресурс]. URL: https://www.freecadweb.org/ (дата проверки: 07.04.2021).

25. *Купавых В.А., Мерзляков В.Ф., Валеев М.Д., Лысенков А.В.* Гранулометрический анализ механических примесей в продукции нефтяных скважин и технология их фильтрации // Нефтегазовое дело. 2016. Т. 14. № 1. С. 74–79.

26. *Khan Wardag A.R., Hamidipour M., Schubert M., Edouard D., Larachi F.* Filtration and Catalytic Reaction in Trickle Beds: The Use of Solid Foam Guard Beds To Mitigate Fines Plugging // Ind. Eng. Chem. Res. 2012. V. 51. P. 1729–1740. https://doi.org/10.1021/ie200955v