

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова"

Химический факультет МГУ

УДК 577.114.577.125.574.915.5

№ госрегистрации 114111440086

Иив. № 2015-14-579-0158-013/2

УТВЕРЖДАЮ

Декан химического факультета МГУ



В.В. Лунин

«30» июля



ОТЧЕТ

### О ПРИКЛАДНЫХ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Разработка технических решений для получения низкозастывающих дизельных топлив и высокоплотных керосинов для арктических условий с использованием возобновляемого и нефтяного сырья

по теме:

РАЗРАБОТКА И ИЗГОТОВЛЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ЛАБОРАТОРНОЙ  
УСТАНОВКИ, ОБЕСПЕЧИВАЮЩЕЙ ПОЛУЧЕНИЕ НИЗКОЗАСТЫВАЮЩИХ  
МОТОРНЫХ ТОПЛИВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО И НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ  
(промежуточный)

Этап 2

ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям  
развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы»

Соглашение о предоставлении субсидии от 20.10.2014 г. №14.607.21.0074

Руководитель проекта,  
профессор, доктор  
химических наук



(подпись, дата)

С.В.Лысенко

Москва 2015

## СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель работы, проф., д-р  
хим. наук

  
\_\_\_\_\_

С.В.Лысенко (введение,  
заключение, все разделы)

Проф., д-р хим. наук, проф.

  
\_\_\_\_\_


А.Л.Максимов (введение,  
заключение, все разделы)

Зав. кафедрой, д-р хим. наук,  
проф.

  
\_\_\_\_\_


Э.А. Караханов (введение,  
заключение, все разделы)

Зам. зав. кафедрой, д-р хим. наук,  
проф.

  
\_\_\_\_\_

А.В. Анисимов (разд. 5; 9)

Доцент, канд. хим. наук

  
\_\_\_\_\_

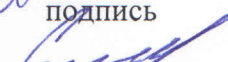
Э.В. Рахманов (разд. 5; 9)

Младший научный сотрудник

  
\_\_\_\_\_

Е.Р. Наранов (разд. 5; 9)

Младший научный сотрудник

  
\_\_\_\_\_

С.Н. Куклин (разд. 9)

Младший научный сотрудник

  
\_\_\_\_\_


К.А.Супранков (разд. 9)

Лаборант

  
\_\_\_\_\_

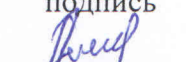
О.В. Голубев (разд. 9)

Лаборант

  
\_\_\_\_\_

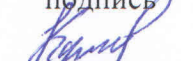
В.И. Игнатьева (разд. 9)

Лаборант

  
\_\_\_\_\_

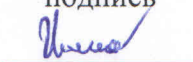
Н.С. Ленвшаков (разд. 9)

Лаборант

  
\_\_\_\_\_

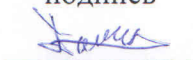
Л.А. Куликов (разд. 9)

Лаборант

  
\_\_\_\_\_

П.А. Ильин (разд. 9)

Лаборант

  
\_\_\_\_\_

А.А. Домашкин (разд. 9)

Нормоконтролер

  
\_\_\_\_\_


И.М. Вацуρο

Соисполнители:

ИНХС РАН

(разд. 2; 4; 5.2)

Ответственный исполнитель  
работ, ведущий научный  
сотрудник, канд. хим. наук,  
доцент

  
\_\_\_\_\_

А.Б.Куликов

РГУ нефти и газа им.  
И.М.Губкина (разд. 1.1-1.3; 3; 5.1;  
7)

Зав. кафедрой, докт. хим. наук,  
профессор

ФГУП «НИИСУ»

(разд. 1.1-1.3)

Начальник центра, старший  
научный сотрудник, док. тех. наук

Индустриальный партнёр:

ООО «Бологоенфтепродукт»

(раздел 8 )

Главный инженер

\_\_\_\_\_

подпись


\_\_\_\_\_

подпись

  
В.А. Винокуров

\_\_\_\_\_

подпись

  
А.В. Исаев

\_\_\_\_\_

подпись

  
С.В.Емельянов

## РЕФЕРАТ

Отчет 213 с., 1 ч, 30 рис., 32 табл., 10 источников.

АРКТИЧЕСКИЕ ДИЗЕЛЬНЫЕ ТОПЛИВА, АВИАЦИОННЫЕ ВЫСОКОПЛОТНЫЕ КИРОСИНЫ, ГАЗОЙЛИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА, СМОЛЯНЫЕ КИСЛОТЫ, ЛИПОГЕННЫЕ БАЗИДИОМИЦЕТЫ, ФЕРМЕНТАЦИЯ, ЛИПИДЫ, ГИДРОКРЕКИНГ, ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИЯ, АЛЮМОСИЛИКАТЫ.

Объектами исследования являются технические решения для получения низкозастывающих дизельных топлив и высокоплотных керосинов для арктических условий с использованием возобновляемого и нефтяного сырья.

Цель работы – разработка основ технологии комплексной переработки минерального и растительного сырья в жидкие энергоносители с помощью процессов гидроконверсии, обеспечивающих получение авиационных керосинов и дизельных топлив с пониженной температурой застывания, предназначенных для эксплуатации в арктических условиях; расширение сырьевой базы для получения низкозастывающих моторных и авиационных топлив мирового стандарта за счёт вовлечения в переработку возобновляемого растительного сырья; повышение степени переработки биомассы в жидкие энергоносители в пересчете на сухой вес до 15% за счет использования базидиальных грибов для переработки лигноцеллюлозы. В процессе работы осуществлены подбор и оптимизация процессов переработки растительного сырья для последующей гидропереработки с целью получения арктического дизельного топлива и высокоплотного авиационного керосина, в том числе - отработка процесса конверсии биомассы масличных культур в липиды грибов. Проведены экспериментальные исследования оптимизации условий процессов переработки нефтяного и растительного сырья для получения низкозастывающих топлив с использованием лабораторной установки

мощностью до 0.02 кг/час. Разработана эскизная конструкторская документация на экспериментальный лабораторный стенд твердофазной ферментации. Разработана эскизная конструкторская документация на экспериментальную лабораторную установку получения низкозастывающих моторных топлив из растительного и нефтяного сырья мощностью 0,1 кг/час. Проведены экспериментальные работы по получению наиболее подходящего для переработки растительного сырья для получения низкозастывающих топлив, в том числе в процессе конверсии биомассы масличных культур в липиды грибов, на созданном лабораторном стенде. Изготовлена и смонтирована экспериментальная лабораторная установка получения низкозастывающих моторных топлив из растительного и нефтяного сырья. Изготовлен и смонтирован экспериментальный лабораторный стенд твердофазной ферментации. Проведены исследования состава и свойств выбранных образцов нефтяного и растительного сырья. Нарботаны экспериментальные образцы катализаторов гидроконверсии и гидроизодепарафинизации для переработки растительного и нефтяного сырья по разработанному регламенту.

Области применения результатов работы – нефтехимия, сельское хозяйство, транспорт.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	10
1 Подбор и оптимизация процессов переработки растительного сырья для последующей гидропереработки с целью получения арктического дизельного топлива и высокоплотного авиационного керосина, в том числе - отработка процесса конверсии биомассы масличных культур в липиды грибов.....	12
1.1 Скрининг штаммов-продуцентов липидов.....	12
1.2 Оптимизация параметров процесса погружного культивирования.....	15
1.3 Оптимизация параметров процесса экстракции.....	18
1.4 Гидроконверсия смоляных кислот.....	22
2 Проведение экспериментальных исследований оптимизации условий процессов переработки нефтяного и растительного сырья для получения низкозастывающих топлив с использованием лабораторной установки мощностью до 0.02 кг/час.....	41
2.1 Гидрооблагораживание легкого газойля каталитического крекинга (ЛГКК).....	41
2.2 Гидроконверсия растительного сырья.....	52
3 Разработка эскизной конструкторской документации на экспериментальный лабораторный стенд твердофазной ферментации.....	62
4 Разработка эскизной конструкторской документации на экспериментальную лабораторную установку получения низкозастывающих моторных топлив из растительного и нефтяного сырья мощностью 0,1 кг/час.....	64
5 Проведение экспериментальных работ по получению наиболее подходящего для переработки растительного сырья для получения низкозастывающих топлив, в том числе в процессе конверсии биомассы масличных культур в липиды грибов, на созданном лабораторном	

стенде.....	66
5.1 Твердофазная ферментация субстратов.....	66
5.2 Исследование состава полученного растительного сырья.....	68
5.3 Исследование физико-химических характеристик и показателей наиболее подходящего нефтяного и растительного сырья.....	70
5.4 Исследование физико-химических характеристик и показателей нефтяного сырья.....	75
6 Изготовление и монтаж экспериментальной лабораторной установки получения низкокзастывающих моторных топлив из растительного и нефтяного сырья.....	84
7 Изготовление и монтаж экспериментального лабораторного стенда твердофазной ферментации.....	88
7.1 Изготовление и монтаж.....	88
7.2 Обоснование направления расходования внебюджетных средств при выполнении работ, описанных в разделе.....	90
8 Проведение исследования состава и свойств выбранных образцов нефтяного и растительного сырья.....	94
8.1 Общая характеристика и состав производственного объекта, краткое описание технологического процесса перегонки сырья.....	94
8.2 Оснащенность лаборатории средствами испытательным оборудованием и стандартными образцами.....	97
8.3 Описание использованных методов аналитического контроля.....	97
8.4 Результаты исследований состава и свойств образцов сырья, керосиновой и дизельной фракций.....	110
9 Нарботка экспериментальных образцов катализаторов гидроконверсии и гидроизодепарафинизации для переработки растительного и нефтяного сырья по разработанному регламенту.....	117
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	120

Список использованных источников.....	122
ПРИЛОЖЕНИЕ А. Эскизная конструкторская документация на экспериментальный лабораторный стенд твердофазной ферментации.....	123
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Эскизная конструкторская документация на экспериментальную лабораторную установку получения низкокзастывающих моторных топлив .....	138
ПРИЛОЖЕНИЕ В. Акт изготовления и монтажа экспериментальной лабораторной установки получения низкокзастывающих моторных топлив из растительного и нефтяного сырья.....	156
ПРИЛОЖЕНИЕ Г. Акт изготовления экспериментального лабораторного стенда твердофазного культивирования.....	158
ПРИЛОЖЕНИЕ Д. Аттестат Аккредитации и Область Аккредитации испытательной лаборатории.....	163
ПРИЛОЖЕНИЕ Е. Оснащенность испытательным оборудованием.....	178
ПРИЛОЖЕНИЕ Ж. Оснащенность стандартными образцами.....	183
ПРИЛОЖЕНИЕ И. Акт наработки экспериментальных образцов катализаторов гидроконверсии и гидродепарафинизации.....	197
ПРИЛОЖЕНИЕ К. Лабораторный регламент синтеза катализаторов гидроконверсии и гидроизодепарафинизации для переработки растительного и нефтяного сырья .....	201



## Определения, обозначения и сокращения

- ЛГКК – легкий газойль каталитического крекинга
- ГХ-МС – газовая хроматография – масс-спектрометрия

## ВВЕДЕНИЕ

Главной целью настоящего этапа работы была разработка и изготовление экспериментальной лабораторной установки, обеспечивающей получение низкозастывающих моторных топлив из растительного и нефтяного сырья. Для этого, а также для создания задела для выполнения работ последующих этапов ПНИ, на данном этапе были поставлены следующие задачи:

- подобрать и оптимизировать процессы переработки растительного и нефтяного сырья для последующей гидропереработки с целью получения арктического дизельного топлива и высокоплотного авиационного керосина, в том числе – отработка процесса конверсии биомассы масличных культур в липиды грибов:
- провести экспериментальные исследования оптимизации условий процессов переработки нефтяного и растительного сырья для получения низкозастывающих топлив с использованием лабораторной установки мощностью до 0.02 кг/час.
- разработать эскизную конструкторскую документацию на экспериментальный лабораторный стенд твердофазной ферментации.
- разработать эскизную конструкторскую документацию на экспериментальную лабораторную установку получения низкозастывающих моторных топлив из растительного и нефтяного сырья мощностью 0,1 кг/час.
- провести экспериментальные работы по получению наиболее подходящего для переработки нефтяного и растительного сырья для получения низкозастывающих топлив, в том числе в процессе конверсии биомассы масличных культур в липиды грибов, на созданном лабораторном стенде.
- изготовить и смонтировать экспериментальную лабораторную установку получения низкозастывающих моторных топлив из растительного и нефтяного сырья

- изготовить и произвести монтаж экспериментального лабораторного стенда твердофазной ферментации.
- провести исследования состава и свойств выбранных образцов нефтяного и растительного сырья.
- наработать экспериментальных образцы катализаторов гидроконверсии и гидроизодепарафинизации для переработки растительного и нефтяного сырья по разработанному регламенту.

Выполнение работ данного промежуточного этапа позволяет перейти к выполнению работ следующего этапа и приближает к достижению главной цели проекта – разработке технических решений для получения низкозастывающих дизельных топлив и высокоплотных керосинов для арктических условий с использованием возобновляемого и нефтяного сырья.

1 Подбор и оптимизация процессов переработки растительного сырья для последующей гидропереработки с целью получения арктического дизельного топлива и высокоплотного авиационного керосина, в том числе - отработка процесса конверсии биомассы масличных культур в липиды грибов

### 1.1 Скрининг штаммов-продуцентов липидов

Для отбора штаммов базидиальных грибов – перспективных для получения липидов была разработана методика, учитывающая специфические требования базидиальных грибов к условиям культивирования и обеспечивающая полноту выделения грибных липидов из их биомассы.

В качестве основного метода выращивания изучаемых штаммов базидиомицетов было выбрано погруженное культивирование. Этот способ выращивания позволяет легко отделять мицелий грибов от культуральной среды, сокращать длительность процесса культивирования по сравнению с выращиванием на плотных средах или твердофазных субстратах, контролировать в процессе культивирования такие параметры, как рН культуральной среды, содержание в ней кислорода и питательных веществ, температуру процесса и др.

Для проведения скрининга были использованы штаммы из коллекции лаборатории биотехнологии для нефтяной и газовой промышленности РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, а также штаммы, выделенные из природных источников. Основное внимание было уделено изучению ксилотрофных базидиальных грибов. Такой выбор был обоснован тем, что виды базидиомицетов этой эколого-трофической группы обладают способностью разрушать твердые целлюлозосодержащие субстраты и могут

быть использованы для переработки растительного сырья без проведения предварительного ферментативного и/или кислотного гидролиза.

Разработанная методика включает три этапа:

- предварительный этап;
- этап получения погруженной биомассы базидиомицетов;
- гравиметрическое определение содержания суммарных липидов в биомассе базидиальных грибов.

Предварительный этап включал в себя хранение и вегетативное размножение чистых культур базидиальных грибов, а также их выделение из природных источников. Культуры хранили в пробирках на стерильном пшеничном агаре при температуре 2-4 °С. Все среды стерилизовали паром при 1,2 атм. В течение 30 минут. В качестве питательной среды для вегетативного размножения использовали стерильный сусло-агар или стерильный картофельно-глюкозный агар. Пробирки со скошенной питательной средой, засеянной изучаемыми культурами инкубировали в темноте при температуре 24-26 °С до полного зарастания поверхности среды мицелием гриба, после чего пробирки помещали в холодильник с температурой 2-4 °С. Все операции проводили в стерильных условиях.

Получение биомассы базидиомицетов проводили путем погруженного культивирования исследуемых культур в колбах с жидкой питательной средой на ротационной качалке при 200-220 об/мин и температуре 25-27 °С. Состав жидких питательных сред подбирали таким образом, чтобы они содержали в своем составе источники углерода, азота и минеральные соли. Таким образом питательные среды отвечали трофическим потребностям исследуемых культур, но не содержали жиров или масел. Погруженное культивирование включало подготовку жидкого посевного материала и получение погруженной биомассы базидиальных грибов. Культуры, полученные на предварительном этапе, использовали в качестве посевного материала для засева колб с жидкой посевной средой. Выращивание жидкого посевного материала проводили в течение 3-4 суток. Затем жидкие посевные

культуры использовали в качестве инокулюма для засева колб со средой для получения погруженной биомассы базидиальных грибов. Длительность процесса погруженного культивирования составляла 4-7 суток в зависимости от видовой принадлежности культуры.

Гравиметрическое определение содержания суммарных липидов в биомассе базидиальных грибов.

При разработке методики скрининга были опробованы способы экстракции липидов по Феофиловой [1] и Фолчу [2], а также модифицированный вариант метода Фолча [3]. При экстракции липидов по этому методу используют систему растворителей хлороформ-метанол (1:2 по объему).

Результаты сравнения методов экстракции липидов из сухой биомассы гриба *Laetiporus sulphureus* МТ-11.01 представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Массовое содержание липидов в биомассе грибов, полученное при использовании различных методов

Метод	Сокслет	Феофилова	Метод Фолча	Метод Фолча
Показатель	(сухой мицелий)	(сухой мицелий)	(сухой мицелий)	(влажный мицелий)
Масса навески, г	14,5	5,0	5,0	5,0
Содержание липидов, %	3,60	7,80	7,84	18,00

Как видно из таблицы, наилучший результат получен при использовании модифицированного метода Фолча.

Таким образом, экстракцию во время скрининга проводили по следующей методике. К навеске влажной биомассы гриба (влагосодержание 80-85%), предварительно растерев с песком в жидком азоте, добавляли смесь растворителей хлороформ-метанол и гомогенизировали в течении 30 минут при комнатной температуре, отфильтровывали и твердый остаток подвергали повторной экстракции. К объединенному фильтрату добавляли воду. Водно-метанольную и хлороформную фазу разделяли после отстаивания в

делительной воронке. Хлороформный слой, содержащий липиды, сушили над слоем безводного сульфата натрия, концентрировали на роторном испарителе и доводили до постоянного веса.

Результаты скрининга представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Результаты скрининга штаммов грибов-продуцентов липидов

Штамм	Концентрация биомассы, %	Липиды, %
<i>Laetiporus sulphureus</i> MT-11.01	10	18,0
<i>Laetiporus sulphureus</i> MT-11.29	12	24,0
<i>Ustilago maydis</i> MT-22.02	10	7,2
<i>Ustilago maydis</i> DSMZ 17145	8	5,3
<i>Fomitopsis pinicola</i> MT-5.21	11	21,3
<i>Ganoderma resinaceum</i> MT-6.01	9	10,5
<i>Gleophyllum abietinum</i> MT-30.02	5,3	12,7
<i>Pleurotus ostreatus</i> MT-17.01	12	7,7
<i>Fomes fomentarius</i> MT-4.09	15	46,0
<i>Trametes hirsuta</i> MT-20.20	13	38,0
<i>Trametes versicolor</i> MT-20.01	11	6,76
<i>Morchella esculenta</i> MT-13.02	5	5,8
<i>Hypsizigus ulmarius</i> MT-8.18	5,5	4,5
<i>Polyporus varius</i> MT-15.06	4	3,2
<i>Coprinus comatus</i> MT-2.01	4,2	4,8
<i>Boletus badius</i>	5,3	7,6

## 1.2 Оптимизация параметров процесса погружного культивирования

Основным фактором, определяющим эффективность использования синтетического потенциала грибов-продуцентов липидов является состав жидкой питательной среды. Разработка оптимального состава была выполнена для наиболее продуктивных штаммов *Laetiporus sulphureus* MT-

11.29, *Trametes hirsuta* МТ-20.20 и *Fomes fomentarius* МТ-4.09, отобранных в результате скрининга. Критериями отбора сред служили выход погруженной биомассы базидиомицетов, содержание липидов в погруженном мицелии и выход суммарных липидов. При выборе источников углерода и азота, а также скорости вращения ротационной качалки, температурного режима культивирования и длительности процесса выращивания использовали результаты предварительных экспериментов по погруженному культивированию отобранных культур – продуцентов липидов.

В результате проведенных экспериментов была оптимизирована методика погруженного культивирования отобранных штаммов-продуцентов липидов, включающая стадию выращивания жидкого посевного материала и стадию погруженного культивирования продуцентов.

Подготовка жидкого посевного материала. Среды для выращивания жидкого посевного материала могут включать в качестве источника углерода глюкозу или сахарозу в количестве 3-20%, в качестве источника азота соевую муку, пшеничную муку, или их смесь в количестве 5-15%. В состав жидкой посевной среды следует вводить минеральные соли, например однозамещенный фосфат калия и сульфат магния. При необходимости в посевную среду вводят сульфат калия. Однозамещенный фосфат калия вводят в среду в количестве 1-3%, сульфат магния – 0,1-0,3%, сульфат калия – 0,1-0,3%. Исходный рН жидких питательных сред составляет 5,8-6,2. Жидкие посевные среды стерилизуют паром при 1,2 атм. в течение 30 минут. Жидкие посевные среды засевают агарово-мицелиальными кусочками культуры продуцента, выращенного на плотных средах.

В качестве плотных сред используют пшеничный агар, сусло-агар или картофельно-глюкозный агар. Засев производят из расчета: 1 пробирка культуры на скошенном плотном питательном агаре – на 10 колб объемом 500 мл, содержащих по 100-150 мл жидкой посевной среды. Все операции проводят в стерильных условиях, засевы сред осуществляют строго в ламинар-боксах. Жидкую посевную культуру выращивают на ротационной



качалке при 150-200 об/мин. в темноте при 24-27° С в течение 2-4 суток. Готовую жидкую посевную культуру можно хранить в течение 7 суток при температуре 2-4 ° С. Контроль чистоты культуры на стадии получения жидкого посевного материала проводят с помощью световой микроскопии.

Собственно погруженное культивирование осуществляют на натуральных жидких питательных средах. В качестве источника углерода жидкие питательные среды могут включать глюкозу, сахарозу, мелассу. Количество источника углерода в среде варьирует в диапазоне 15-40%. В качестве источника азота среды могут включать кукурузный экстракт, к которому может быть добавлен нитрат натрия, соевую муку, пшеничную. Муку, кукурузную муку или их смесь. Источник азота вводят в среду в количестве 10-20%. Минеральная основа сред состоит из однозамещенного фосфата калия и сульфата магния. При необходимости в посевную среду вводят сульфат калия. Однозамещенный фосфат калия вводят в среду в количестве 1-3%, сульфат магния – 0,1-0,3%, сульфат калия – 0,1-0,3%. Исходный рН жидких питательных сред составляет 5,8-6,2.

Жидкие питательные среды стерилизуют паром при 1,2 атм. в течение 30 минут. Стерильные жидкие питательные среды засевают жидким посевным материалом, количество инокулюма составляет 2-10%. Все операции проводят в стерильных условиях, засеvy сред осуществляют строго в ламинар-боксах. Погруженное культивирование можно осуществлять в колбах объемом 500-750 мл с 100-200 мл жидкой питательной среды или в биореакторах, при этом количество жидкой питательной среды составляет 50-70% от геометрического объема биореактора. При проведении процесса погруженного культивирования в биореакторе при необходимости в жидкую питательную среду вводят пеногаситель, количество которого устанавливается экспериментально.

Погруженное культивирование на ротационной качалке проводят при 150-200 об/мин. в темноте при 24-27 °С в течение 3-7 суток. При использовании для погруженного культивирования продуцента биореактора

устанавливают обороты мешалки в диапазоне 200-250 об/мин., подача воздуха составляет) 0,5-1,5 мин<sup>-1</sup>. Температурный режим выращивания 24-27° С, длительность процесса погруженного культивирования 3-6 суток. В процессе культивирования проводят регулярные (не реже двух раз в сутки) анализы содержания погруженной биомассы весовым методом и ее микробиологической чистоты с помощью световой микроскопии и посева на диагностические питательные среды, содержания суммарных липидов в погруженной биомассе экстракционным методом и другие физико-химические анализы по плану операции, рН культуральной среды потенциометрически, рО<sub>2</sub> при проведении процесса погруженного культивирования в биореакторе, оснащенный необходимой измерительной аппаратурой.

### 1.3 Оптимизация параметров процесса экстракции

Использование мицелия базидиальных грибов в качестве сырья для производства низкозастывающего дизельного топлива предъявляет новые требования к методике экстракции липидов. С одной стороны процесс экстракции должен приводить к максимально полному извлечению клеточных липидов в неизменном виде. С другой стороны липидный экстракт не должен быть загрязнен посторонними веществами, такими, как сахара, белки и аминокислоты. А в виду того, что для каталитической переработки полученного сырья на следующей стадии будут использованы катализаторы на основе металлов платиновой группы, весьма нежелательно присутствие в экстракте компонентов липидной фракции, содержащих такие элементы как фосфор, азот и сера. Такими нежелательными компонентами могут быть соответственно фосфолипиды, сульфатированные гликолипиды, а также липопротеины. Эффективность экстракции липидов в значительной степени зависит от химической природы липидных компонентов и от вида комплексов, которые образуют липиды в клетке с другими классами природных соединений. Липиды можно экстрагировать относительно

неполярными растворителями, такими, как этиловый эфир, хлороформ или бензол. Липиды, связанные в мембранах, экстрагируются полярными растворителями, такими, как этанол, метанол или ацетон, разрушающими водородные связи и нарушающими электростатическое взаимодействие липидов с белками.

Следует различать подходы к экстракции липидов, применяемые на начальной стадии исследования липидогенных базидиомицетов и на этапе наработки экспериментальных образцов или опытных партий липидного сырья для последующей каталитической переработки. В первом случае имеет значение как определение выхода липидной фракции, так и её качественный состав. При выборе метода экстракции необходимо принимать во внимание и химическую природу липидов. Липидные экстракты, предназначенные для качественного анализа, не следует упаривать досуха и не оставлять в упаренном виде на долгое время. Температура, при которой проводится экстракция, должна быть не выше комнатной для того, чтобы затормозить окисление и гидролитическое расщепление липидов. Во втором случае предпочтительно использовать методы разрушения клеточной стенки без использования жидкого азота. Весьма желательным представляется использование в качестве экстрагентов нефтяного бензина или других продуктов нефтепереработки. Данные обстоятельства, а также ограничения на использование метилового спирта в лабораторной практике послужили предпосылкой для поиска альтернативных экстрагентов. Спирт является необходимым компонентом всех смесей, употребляемых для экстракции липидов, так как он разрушает комплексы липидов с белками, растворяет липиды и дезактивирует ферменты, вызывающие расщепление липидов. Для подбора оптимальной системы экстрагентов были исследованы следующие варианты: изопропиловый спирт с хлороформом (1:2), этиловый спирт с хлороформом (1:2), бензин с хлороформом (1:2).

В качестве эталонного субстрата для экстракции использовали биомассу вегетативного мицелия базидиального гриба рода *Laetiporus sulphureus*, полученную методом погруженного культивирования.

Результаты экстракции липидов из одинаковых по массе навесок воздушно-сухого мицелия базидиального гриба, представленные в таблице 1.3, показали, что наибольшей экстрагирующей способностью обладает смесь этилового спирта с хлороформом (1:2).

Таблица 1.3 – Количество липидов, полученное при экстракции липидов из мицелия грибов с использованием различных комбинаций растворителей

Растворитель	Навеска сухой биомассы, г	Масса экстрагированных липидов, г	Содержание липидов, %
Изопропанол - хлороформ	1	0,243	24,3
Этанол- хлороформ	1	0,326	32,6
Бензин- хлороформ	1	0,282	28,2

Таким образом, для экстракции липидов из мицелия базидиальных грибов при наработке экспериментальных образцов или опытных партий рекомендуется следующая методика.

По завершении процесса погруженного культивирования биомассу или постферментационный субстрат отделяют от культуральной жидкости фильтрованием через лавсан. Биомассу равномерно распределяют по куску алюминиевой фольги (10X10 см) и помещают в конвекционную сушилку. В качестве сушилки можно использовать сухожаровые шкафы с активной вентиляцией или бытовые сушилки для фруктов типа «Ветерок».

Температура струи воздуха должна быть в пределах 28-30°C. Высушивание ведётся до постоянного веса образца в течении 8-12 часов.

Воздушно-сухой мицелий с остаточной влажностью 5-8% измельчают в гомогенизаторе или кофемолке. Навеску молотого мицелия в 10 г переносят в фарфоровую ступку и тщательно перетирают, увлажняя несколькими каплями этанола. Образовавшуюся кашу переносят в пробирку на 100 мл и сразу же заливают 20 мл смеси этилового спирта и хлороформа (1:2 по объему), смывая остатки мицелия из ступки 10 мл этой смеси. Пробирку оставляют при комнатной температуре на 2 часа, периодически встряхивая. После разделения фракций супернатант аккуратно сливают, замещая свежей порцией растворителя. Операцию повторяют не менее 3 раз до полного обесцвечивания надосадочной жидкости. Полученные экстракты фильтруют через бумажный фильтр. Последнюю порцию растворителя осторожно перемешивают с осадком и переносят в фильтровальную воронку вместе с мицелием. После завершения фильтрации бумажный фильтр и остатки мицелия промывают 30 мл растворителя дважды.

Экстракт переносят в предварительно взвешенную круглодонную колбу объемом 100 мл, после чего отгоняют растворитель на ротационном испарителе при температуре водяной бани не более 30°C. Затем для удаления следов растворителя рекомендуется проводить вакуумирование колбы с использованием роторно-пластинчатого насоса.

Массу липидов определяют взвешиванием по достижении постоянного веса колбы.

Полученный экстракт может быть перенесен для хранения в пробирку типа Фалкон, для чего он растворяется в небольшом количестве хлороформа и переносится в соответствующую тару. Отгонка растворителя в этом случае производится либо с использованием лиофильной сушки с предварительным замораживанием в жидком азоте, либо испарением под током аргона. необходимо перенести количественно в бюкс и пробирку типа отдувают

растворитель струей воздуха. Все работы с растворителем должны проводиться в вытяжном шкафу.

Таким образом, проведен скрининг 16 видов базидиальных грибов, выделенных из природных источников, а также полученных из коллекции DSMZ, наибольший выход липидной фракции получен для *Fomes fomentarius* MT-4.09 (46%) при выходе сухого мицелия 15 г/л объема реактора. Проведена оптимизация процесса погружного культивирования по следующим параметрам: минеральный фон, комплексная добавка, скорость аэрации.

Испытаны различные методы экстракции липидов из биомассы, проведена оптимизация процесса по типу экстрагента и способу подготовки биомассы. Наилучший результат получен при использовании смеси хлороформ-метанол и растирании биомассы в смеси с песком после заморозки.

Для наработки экспериментальных образцов и опытных партий липидного сырья может быть использована более простая методика экстракции, которая включает измельчение сухой биомассы, растирание её в присутствии этанола с последующей экстракцией смесью этанол-хлороформ. Данный подход позволяет отказаться от использования жидкого азота и больших объемов метанола.

#### 1.4 Гидроконверсия смоляных кислот

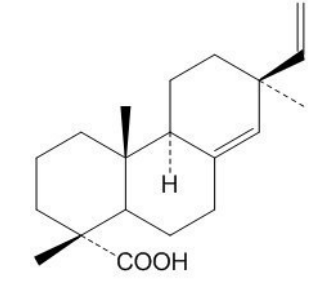
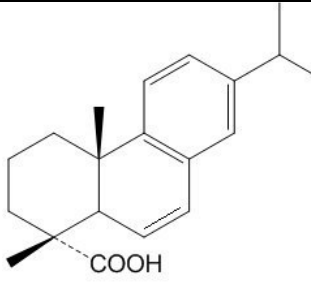
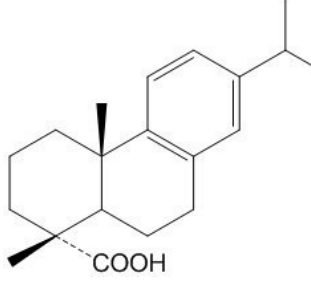
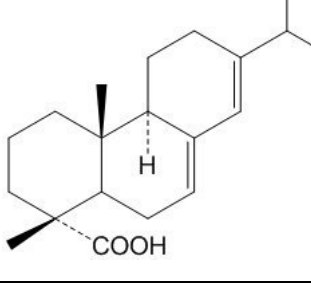
Эксперименты по гидроконверсии смоляных кислот проводили с использованием в качестве модельного сырья канифоли, растворенной в оксилоле (50 масс. %). Состав канифоли определяли на основании данных ГХ-МС. Содержание компонентов (% об.) приведено в таблице 1.4.

Анализ качественного состава канифоли дополняли результатами ее исследования методом ИК-спектроскопии.

ИК спектры пленок из растворов регистрировались в режиме поглощения (absorbance) на стекле из бромистого калия с использованием

ИК-фурье спектрометра IFS 66 v/s Bruker (разрешение  $2 \text{ см}^{-1}$ , скан-30, диапазон  $400\text{-}4000\text{см}^{-1}$ ). ИК спектр порошка твердой канифоли регистрировали на ИК микроскопе HYPERION-2000 (разрешение  $2 \text{ см}^{-1}$ , скан-150, диапазон  $600\text{-}4000\text{см}^{-1}$ , кристалл ZnSe).

Таблица 1.4 – Состав канифоли

Компонент	Содержание, % об.	Структурная формула
Пимаровая кислота	3,6	
Дегидродегидроабиетиновая кислота	12,1	
Дегидроабиетиновая кислота	34,6	
Абиетиновая кислота	28	
Неидентифицированная кислота	21,7	-

На рисунке 1.1 приведено сравнение спектров канифоли, зарегистрированных для пленки из раствора и для твердого порошка. Качественно спектры идентичны и вполне сопоставимы по структуре с абиетиновой кислотой. Наиболее интенсивная полоса в спектре  $1687\text{см}^{-1}$

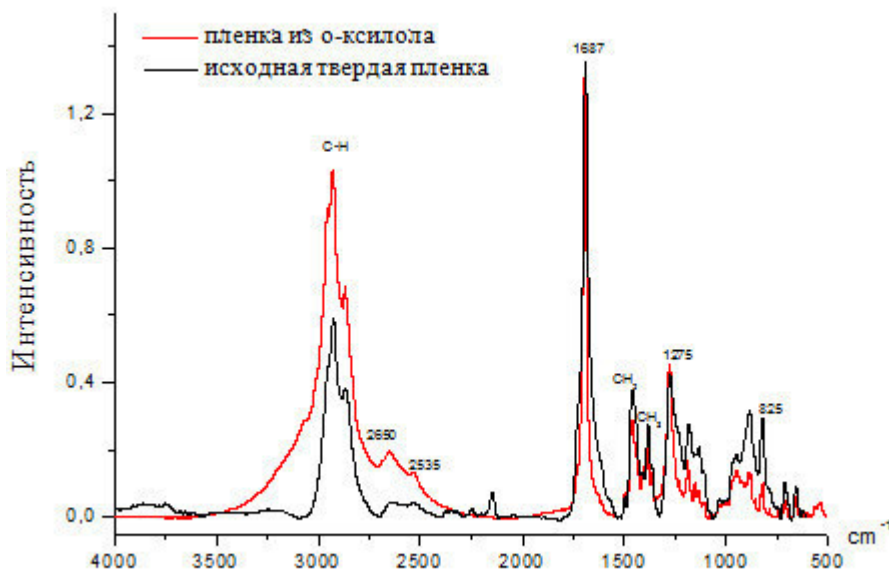
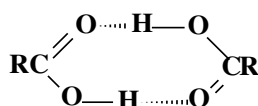


Рисунок 1.1 – Сравнение спектров канифоли исходной твердой и пленки из о-ксилола (обзорный спектр)

относится к колебаниям связи  $\text{C}=\text{O}$  в карбоксильной группе, колебаниям одинарной связи  $\text{C}-\text{OH}$  в этой группе принадлежит группа полос  $1280\text{-}1130\text{ см}^{-1}$ . Карбоксилатные группы в канифоли ассоциированы между собой, давая димеры структуры:



На существование таких димеров указывают полосы в  $2650$  и  $2535\text{см}^{-1}$ , а также существенный сдвиг полосы от связей  $\text{C}=\text{O}$  ( $1687\text{см}^{-1}$ ) в спектре канифоли по сравнению с нормальным положением полосы от таких связей в мономерной форме карбоновых кислот ( $1730\text{-}1720\text{ см}^{-1}$ ). Интенсивные полосы в области  $3000\text{-}2840\text{ см}^{-1}$  принадлежат валентным колебаниям



связей СН в СН<sub>2</sub> и СН<sub>3</sub> группах абиетиновой кислоты, соответствующие им деформационные колебания дают полосы в области 1460-1380 см<sup>-1</sup>. Полосы средней интенсивности 950-500 см<sup>-1</sup> принадлежат скелетным колебаниям связей С-С в шестичленных кольцах и изопропильном заместителе.

Полоса 825 см<sup>-1</sup> характерна для неплоских деформационных колебаний связи С=C-Н, что подтверждает присутствие в канифоли ненасыщенных циклогексановых колец, правда полоса от самой двойной связи при 1620-1650см<sup>-1</sup> закрыта интенсивной полосой от С=О в карбоксилатной группе (рисунок 1.2).

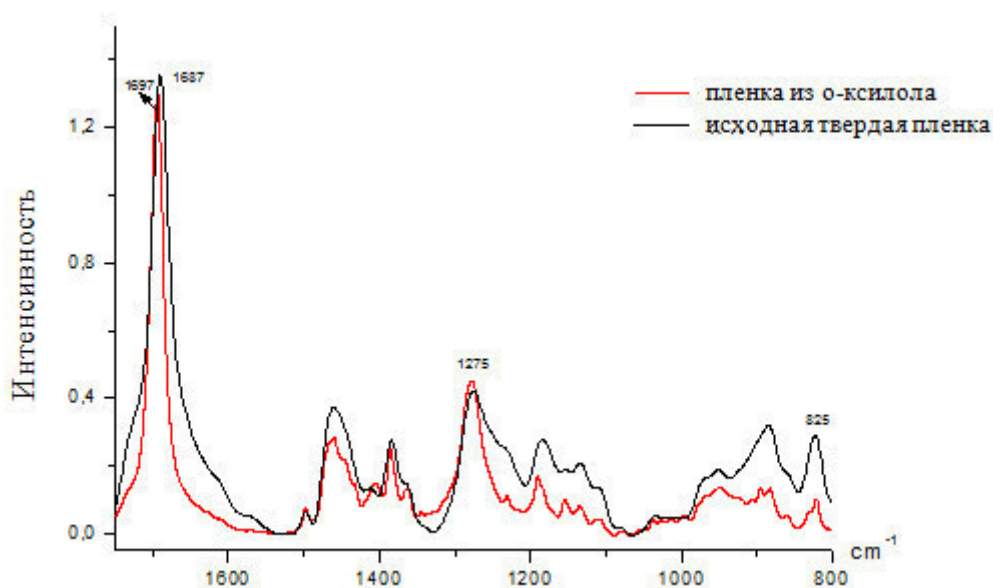


Рисунок 1.2 – Сравнение спектров канифоли исходной твердой и пленки из о-ксилола (детализация в области поглощения связей С=О , С-ОН и С=СН)

Незначительные различия в спектре твердого порошка канифоли и пленки из растворителя – о-ксилола сводятся к изменению соотношения интенсивностей отдельных полос и небольших сдвигов полос. Такие различия в спектрах могут быть объяснены различием в степени и природы ассоциации карбоксилатных групп, а также наличием в твердой канифоли более упорядоченных структур, скорее всего образующих кристаллиты, которые практически не проявляются в свежее-отлитой пленке. Т.е. все

различия в спектрах пленок и порошка сводятся к разной морфологии этих образцов.

Наличие очень слабых полос в области  $1500, 1600 \text{ см}^{-1}$  в спектрах канифоли может быть обусловлено присутствием в образцах ничтожно малого количества ароматических колец (например лигнина).

Эксперименты проводили в реакторе периодического действия автоклавного типа, принципиальная схема которого приведена на рисунке 1.3.

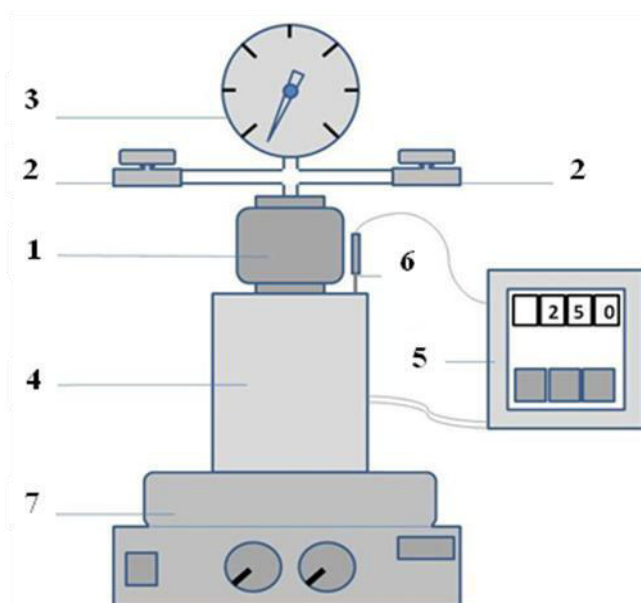


Рисунок 1.3 – Принципиальная схема реактора периодического действия автоклавного типа (1 – реактор периодического действия автоклавного типа; 2 – вентили для ввода и вывода газа, 3 – манометр для контроля давления; 4 – печь; 5 – терморегулятор; 6 – термопара; 7 – магнитная мешалка)

Порядок проведения эксперимента: навеску катализатора в виде мелкодисперсного порошка и раствор канифоли о-ксилоле помещали в специальную вкладку из термостойкого стекла, которую затем погружали в стальной автоклав объемом 30 мл. При этом массовое сырье/катализатор было равным 20. Автоклав предварительно продували инертным газом для удаления воздуха и затем заполняли водородом, значение давления при этом контролировали при помощи манометра. Реактор помещали в печь, включали

перемешивание и нагрев. После установления необходимой температуры отмечали время начала эксперимента. После окончания эксперимента автоклав охлаждали до комнатной температуры. Полученный продукт и диспергированный в нем катализатор взвешивали. Далее катализатор отделяли от продуктов путем центрифугирования. Продукты превращения анализировали методами имитированной дистилляции и ГХ-МС.

Порядок проведения анализа. Анализ сырья, а также продуктов его превращения методом имитированной дистилляции проводили согласно ASTM D 2887-06 на газовом хроматографе КристалЮкс 4000М, снабженном пламенно-ионизационным детектором (ПИД). Разделение компонентов анализируемой пробы проводили на специализированной хроматографической колонке SBP-1 (диметилполисилоксан, 30м×0,25 мм) производства фирмы Supelco. Хроматографическую колонку подготавливали к анализу в следующем режиме:

1. Устанавливали температуру колонки 50 °С и выдерживали в течение 10 мин;
2. Задавали режим нагрева до 320 °С со скоростью 10 град/мин и выдерживали в течение 60 мин;
3. Охлаждали колонку.

Перед проведением анализа сырья и продуктов его превращения проводили анализ калибровочной смеси, состоящей из смеси о-ксилола с канифолью и чистого о-ксилола, а также калибровочной смеси из н-алканов C<sub>6</sub>-C<sub>28</sub>. Анализ проводили при заданном режиме работы хроматографа, представленным в таблице 1.5.

Таблица 1.5 – Режим работы хроматографа при анализе

Начальная температура колонки, °С	50
Конечная температура колонки, °С	320
Скорость нагрева, °С/мин	10

продолжение таблицы

Температура инжектора, °С	350
Температура детектора, °С	350
Газ носитель и скорость подачи, мл/мин	гелий, 2
Тип детектора	ПВД

Изучение состава смеси продуктов проводили на хроматомасс-спектрометре Thermo Focus DSQ II (капиллярная колонка Varian VF-5ms, длина 30 м, внутренний диаметр 0.25 мм, толщина фазы 0.25 мкм, газ-носитель-гелий. При этом был выбран следующий режим анализа:

1. Температура инжектора 270 °С,
2. Начальная температура печи хроматографа – 30 °С, затем нагрев со скоростью 15°С/мин до 300 °С, затем изотерма в течении 10 мин.

Режим работы масс-спектрометра:

1. Энергия ионизации 70эВ,
2. Температура источника 230 °С,
3. Сканирование в диапазоне 10-800 °С со скоростью 2 скан/с, разрешение единичное по всему диапазону масс).

Для идентификации компонентов использовались референсные масс-спектры, представленные в базе данных NIST/EPA/NIH 11. Расчет содержания компонентов проводили исходя из площадей пиков на хроматограмме по полному ионному току, без коррекции по эффективности ионизации.

Содержание ароматических углеводородов в продуктах конверсии канифоли определяли методом ВЭЖХ на аналитическом приборе Knauer с рефрактометрическим детектором Smartline 2300 по ГОСТ Р EN 12916-06 (подвижная фаза *n*-гептан, аминная колонка диасфер-80-амин).

*Катализатор гидроконверсии смоляных кислот 1%Pt/Al-HMS(10)*

Для превращения смоляных кислот был выбран катализатор, состоящий из носителя - мезопористого алюмосиликата типа Al-HMS, где

мольное отношение Si/Al составляло 10, с нанесенной на него платиной в количестве 1% масс.

Полученный катализатор был охарактеризован методом низкотемпературной адсорбции азота и методом просвечивающей электронной микроскопии.

Адсорбционные измерения при температуре жидкого азота 77 К проводили на автоматическом сорбтометре ASAP 2000N фирмы Micromeritics. Перед измерением исходные образцы носителей вакуумировали при 350 °С и давлении  $10^{-3}$  Па в течение 6 ч. Запись и обработку изотерм проводили при помощи программного обеспечения прибора.

Размер частиц восстановленной платины и текстуру катализатора оценивали по микрофотографиям просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), полученных на электронном микроскопе LEO912 AB фирмы OMEGA. Образец растирали, после чего микрочастицы размером до 0,5 мкм наносили на сетку с диаметром медной проволоки 3 мм, которые помещали в микроскоп.

Исследование образца катализатора 1%Pt/Al-HMS(10) методом низкотемпературной адсорбции азота показало, что катализатор обладает достаточно развитой удельной поверхностью, составляющей 415 м<sup>2</sup>/г. Изотерма адсорбции относится к IV типу изотерм по классификации ИЮПАК, что характерно для мезопористых материалов (рисунок 1.4). Скачек на изотерме адсорбции при относительном давлении  $p/p_0$  равном 0,6 указывает на наличие пор в материале. Средний диаметр пор для 1%Pt/Al-HMS(10) составил 5,8 нм, а объем пор – 0,61 см<sup>3</sup>/г.

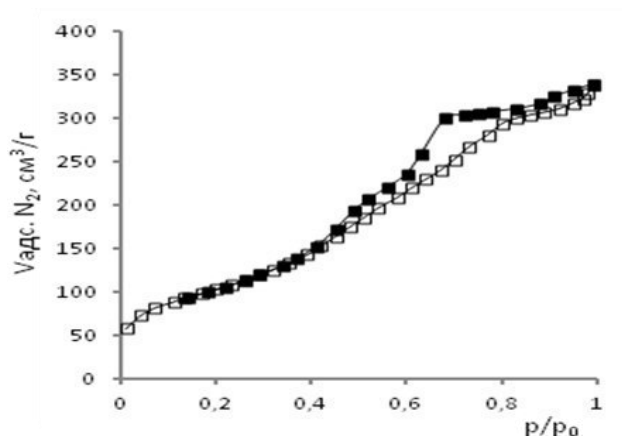


Рисунок 1.4 – Изотерма низкотемпературной адсорбции азота для образца 1%Pt/Al-HMS(10)

На микрофотографиях ПЭМ восстановленных образцов 1%Pt/Al-HMS(10) четко видна пористая структура носителя Al-HMS(10) (рисунок 1.5) и высокодисперсные частицы платины, распределенные на поверхности носителя.

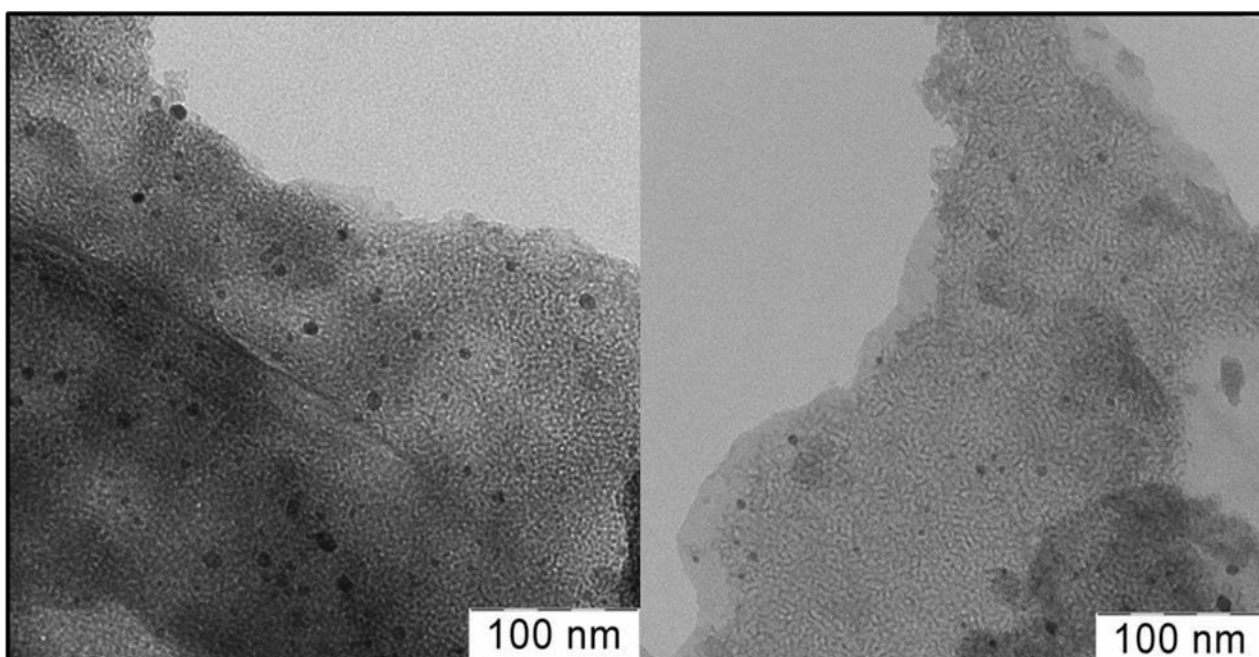


Рисунок 1.5 – Микрофотографии ПЭМ восстановленного катализатора 1%Pt/Al-HMS(10)

На основании анализа микрофотографий ПЭМ была построена гистограмма распределения частиц платины по размеру, представленная на

рисунке 1.6. В образце присутствуют частицы размером от 3 до 12 нм, при этом максимум распределения приходится на 6 нм.

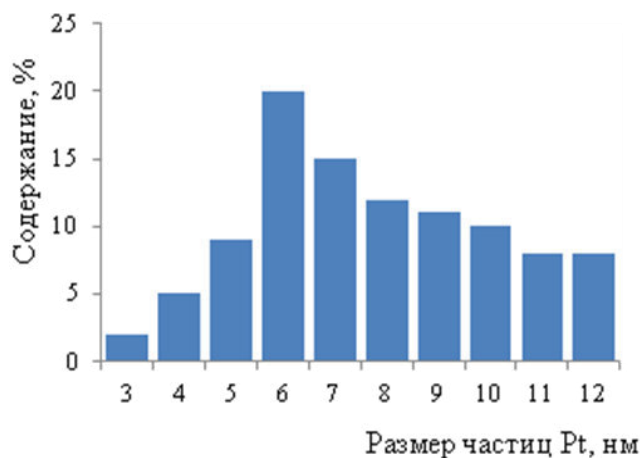


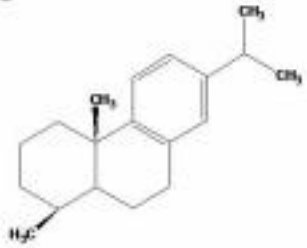
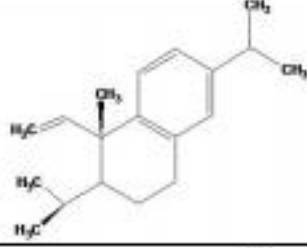
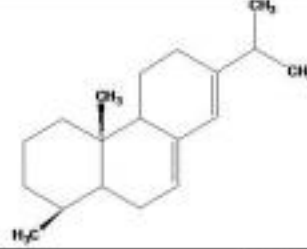
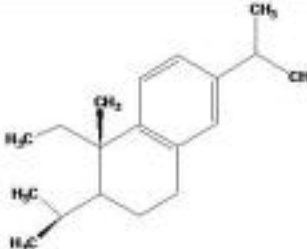
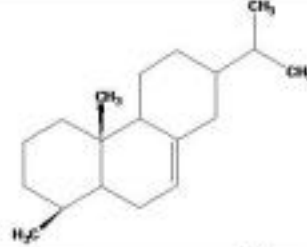
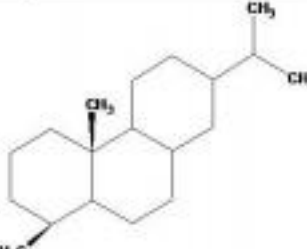
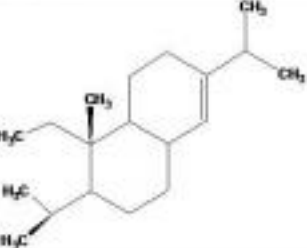
Рисунок 1.6 – Гистограмма распределения частиц платины по размерам

Процесс гидроконверсии канифоли проводили, варьируя температуру реакции, давление в системе и время проведения эксперимента. Анализ продуктов превращения позволил установить, что во всех случаях, независимо от условий процесса наблюдали полное превращение исходного сырья, а именно деоксигенацию смоляных кислот, входящих в состав канифоли. При этом образовывались как полициклические ароматические углеводороды, так и би- и трициклические нафтеновые углеводороды о структуре которых можно судить, основываясь на результатах ГХ-МС анализа с учетом молекулярных масс компонентов и данных по содержанию ароматических углеводородов. Структуры возможных компонентов продуктов конверсии представлены в таблице 1.6.

Таблица 1.6 – Возможные компоненты продуктов гидроконверсии канифоли

Структурная формула компонента	Молекулярная масса, г/моль
	252

продолжение таблицы

	<p>256</p>
	<p>256</p>
	<p>258</p>
	<p>258</p>
	<p>260</p>
	<p>262</p>
	<p>262</p>



Продукты превращения были дополнительно проанализированы методом ИК-спектроскопии. Типичный спектр продукта превращения в сравнении со спектром пленки самой канифоли приведен на рисунке 1.7. Из сравнения спектров можно констатировать, что образец канифоли полностью лишился карбоксилатной группы, поскольку в спектре продуктов отсутствуют все выше описанные полосы, характеризующие группы – С(О)ОН. Интенсивность полос от насыщенных СН связей сильно возросла. Нельзя исключить, что частично происходит гидрирование ненасыщенных циклогексановых колец, однако двойные связи в образце продуктов еще сохраняются. При этом полоса  $825\text{ см}^{-1}$  в спектре исходной канифоли сдвинулась до  $815\text{ см}^{-1}$  и упала по интенсивности.

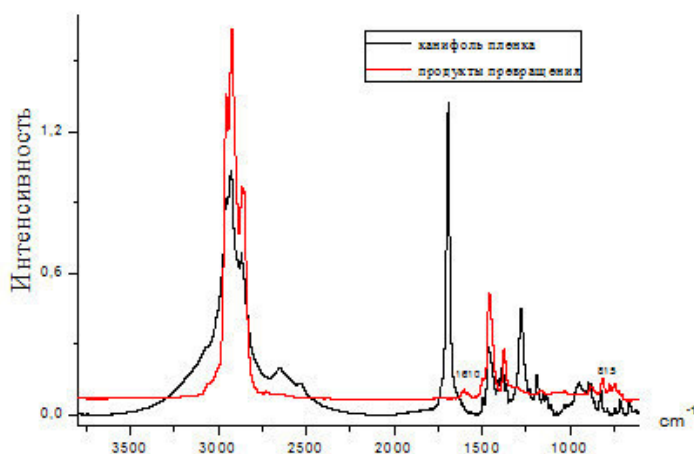


Рисунок 1.7 – Сравнение спектров канифоли и продуктов ее превращения

Исчезновение полосы в области  $1687\text{ см}^{-1}$  позволяет зафиксировать полосу валентных колебаний связи С=С при  $1610\text{ см}^{-1}$ . Это – однозначное подтверждение присутствия в продуктах превращения двойных связей, но их немного и они структурно отличаются от подобных связей в исходной канифоли, возможно – сохранились только сильно стерически экранированные двойные связи, во всяком случае, на это указывает положение полос  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  ( $1610\text{ см}^{-1}$ ) и  $\delta_{\text{C}=\text{CH}}$  ( $815\text{ см}^{-1}$ ). Отмеченная в составе канифоли незначительная примесь ароматики сохраняется и в продуктах.

Таким образом, установлено, что каталитическое превращение приводит к полному гидрированию карбоксилатных групп в составе канифоли и частичному гидрированию двойных связей циклогексановых колец.

Изучение процесса гидроконверсии в интервале температур 300 – 350 °С при давлении водорода равном 30 атм позволило установить, что с увеличением температуры реакции происходит увеличение выхода продуктов, температуры кипения которых находятся в интервале 180 – 360 °С, при этом при 350 °С образуется всего порядка 10 % масс. продуктов с температурой кипения выше 360 °С, также процесс сопровождается частичной деструкцией циклов исходных трициклических смоляных кислот, входящих в состав канифоли, о чем свидетельствует образование порядка 7 % масс. продуктов с температурой кипения менее 180 °С (рисунок 1.8).

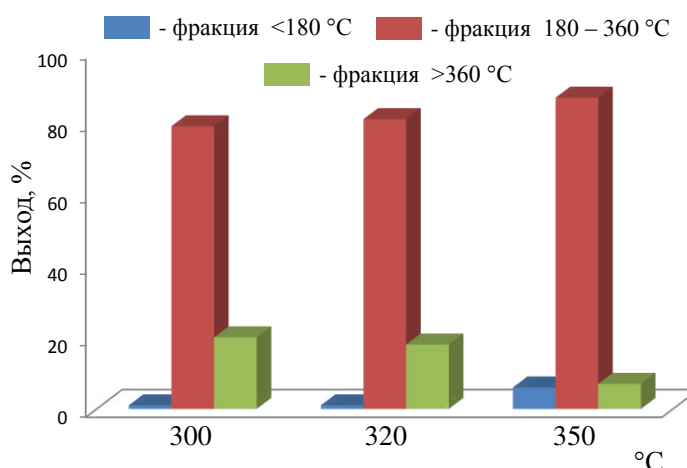


Рисунок 1.8 – Температурная зависимость выхода продуктов превращения канифоли на катализаторе 1%Pt/Al-HMS(10) (30 атм H<sub>2</sub>, 5 ч, сырье/катализатор = 20 масс.)

При увеличении времени реакции, проводимой при 350 °С и давлении водорода равном 30 атм, до 10 ч наблюдали лишь незначительное снижение выхода – до 5 % масс. высококипящих продуктов (рисунок 1.9), однако, при сопоставлении общего содержания ароматических углеводородов в составе продуктов конверсии при 5 и 10 ч наблюдали его падение от 78,1 до 44,7 %, соответственно.

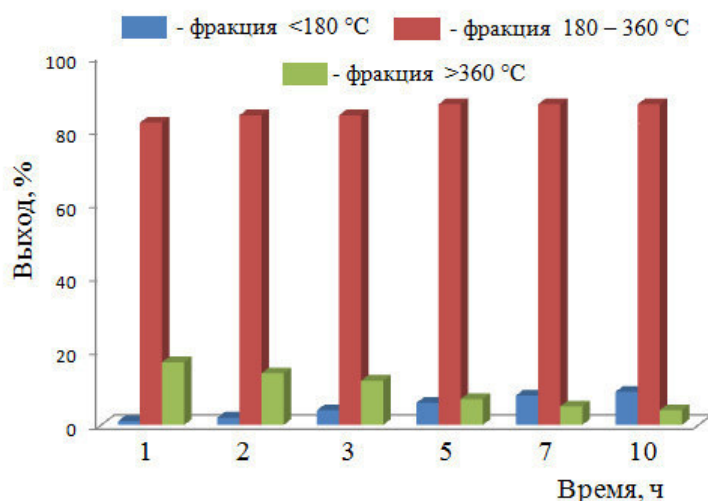


Рисунок 1.9 – Зависимость выхода продуктов превращения канифоли от времени эксперимента (350 °С, 30 атм Н<sub>2</sub>, сырье/катализатор = 20 масс.)

На рисунке 1.10 представлено как меняется содержание моно-, ди- и полиароматических соединений в продуктах превращения при увеличении времени реакции.

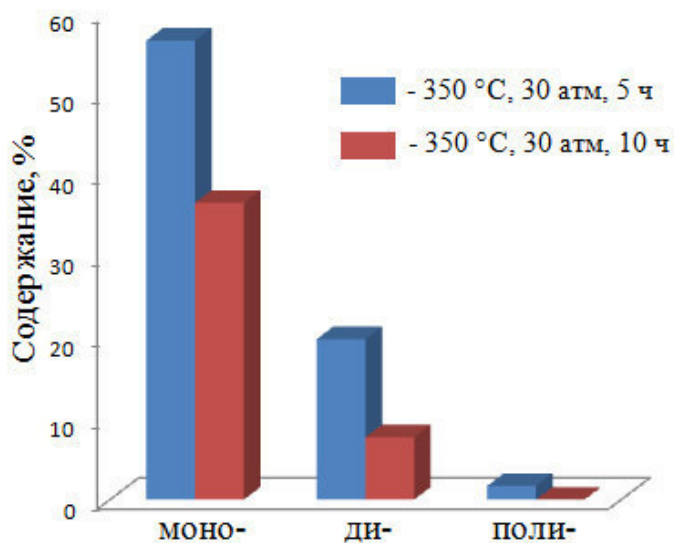


Рисунок 1.10 – Содержание моно-, ди- и полиароматических соединений при 5 и 10 ч экспериментах (350 °С, 30 атм, сырье/катализатор = 20 масс.)

Увеличение давления водорода до 50 атм (рисунок 1.11) существенно сказалось на содержании высококипящих продуктов конверсии – их содержание составило 1 масс. %, при этом, однако наблюдали снижение

выхода продуктов с температурой кипения в интервале 180 – 360 °С и двукратное увеличение выхода продуктов фракции <180 °С до 18%.

Исследование температурной зависимости выхода продуктов конверсии при давлении 50 атм и 5 ч экспериментах показало, что с снижением температуры процесса приводит к существенному росту содержания продуктов, температура кипения которых превышает 360 °С. Так при 300 °С (рисунок 1.12) их выход достигает почти 20 масс. Однако, влияние температуры практически не сказывается на содержании фракции 180 - 360 °С, как это видно на гистограммах рисунка 1.12.

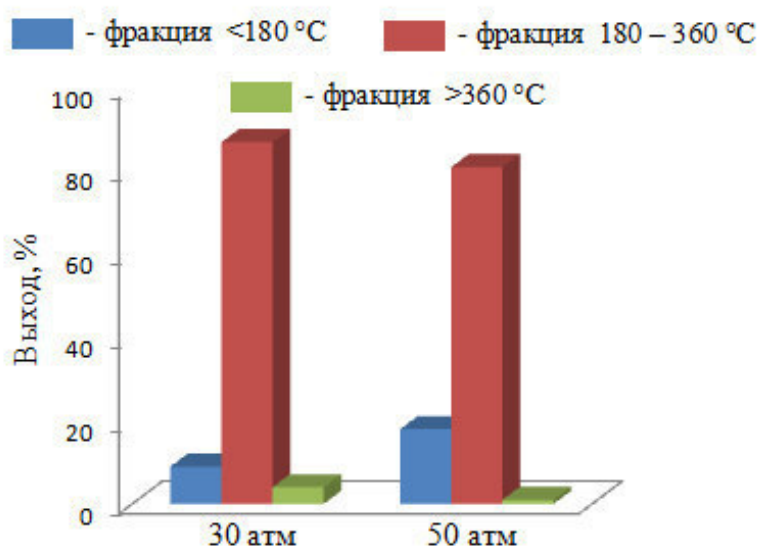


Рисунок 1.11 – Выход продуктов гидроконверсии канифоли при 30 и 50 атм Н<sub>2</sub> (350 °С, 10 ч, сырье/катализатор = 20 масс.)

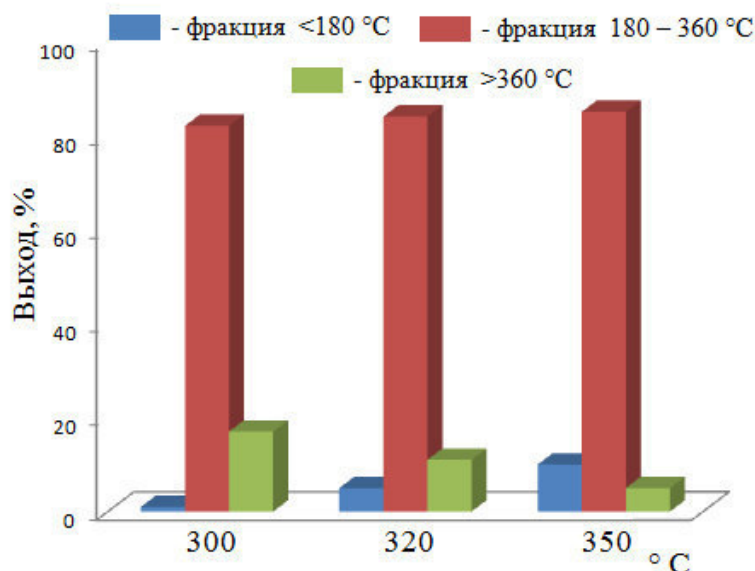


Рисунок 1.12 – Температурная зависимость выхода продуктов превращения канифоли на катализаторе 1%Pt/Al-HMS(10) (50 атм H<sub>2</sub>, 5 ч, сырье/катализатор = 20 масс.)

Временная зависимость выхода продуктов гидроконверсии при 350 °C и давлении 50 атм приведена на рисунке 1.13. Увеличение времени эксперимента до 10 часов приводит к существенному увеличению (вплоть до 20% содержания продуктов с температурой кипения ниже 180 °C). При этом практически не образуется высококипящей фракции, однако содержание фракции 180 - 360 °C при варьировании времени от 1 до 10 часов снижается от 92 до 81 %. При этом сопоставление содержания ароматических соединений в продуктах при 5 и 10 ч эксперимента показало их снижение от 68,6 до 26,7 %, соответственно.

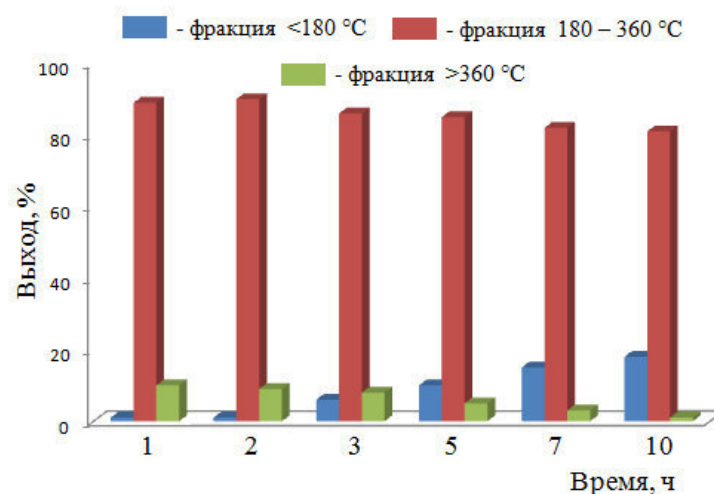


Рисунок 1.13 – Зависимость выхода продуктов превращения канифоли от времени эксперимента (350 °С, 50 атм Н<sub>2</sub>, сырье/катализатор = 20 масс.)

Распределение моно-, ди- и полиароматических соединений в продуктах, полученных при 5 и 10 ч эксперимента приведено на гистограммах рисунка 1.20. Как при 5, так и при 10 ч эксперимента в составе продуктов отсутствуют полиароматические соединения, а содержание как моно-, так и диароматики существенно снижается (рисунок 1.14).

На гистограммах рисунка 1.15 показана динамика изменения концентрации ароматических компонентов продуктов гидроконверсии при варьировании температуры процесса, при этом давление (50 атм) и время реакции (10 ч) не менялось. Увеличение температуры от 300 до 350 °С сказывается не только на падении общего содержания ароматических

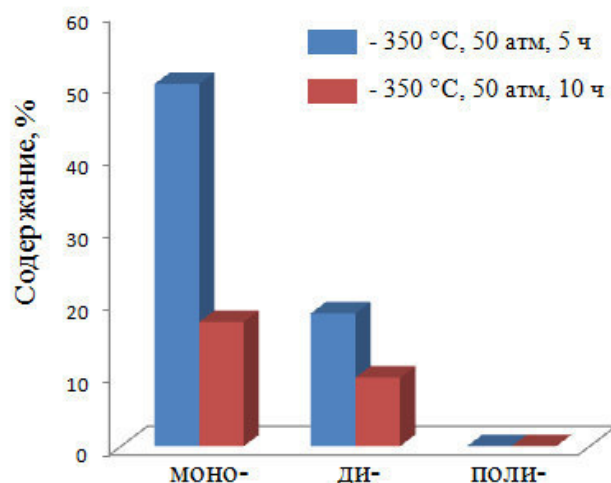


Рисунок 1.14 – Содержание моно-, ди- и полиароматических соединений при 5 и 10 ч экспериментах (350 °С, 50 атм, сырье/катализатор = 20 масс.)

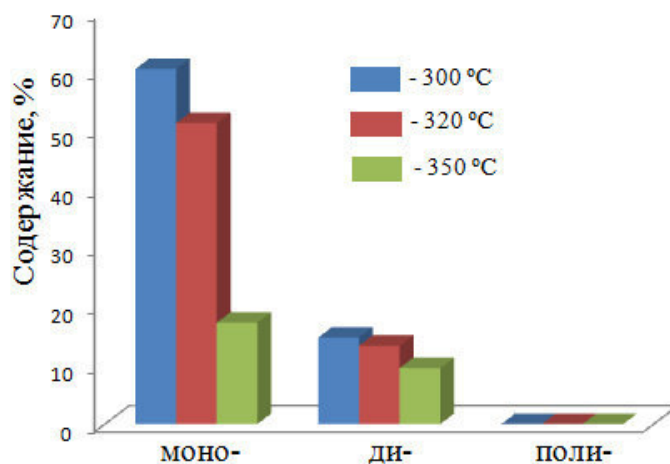


Рисунок 1.15 – Содержание моно-, ди- и полиароматических соединений при варьировании температуры гидроконверсии канифоли (10 ч, 50 атм, сырье/катализатор = 20 масс.)

компонентов в продуктах реакции от 75 до 26,7 %, но и к существенному изменению концентрации моно- и диароматики. Так при 350 °С содержание моно-ароматики составило 17,2 %, а диароматики – 9,5 %. Необходимо отметить, что при всех значениях температуры в условиях 10-часовых

экспериментов наблюдали практически полное отсутствие полиароматических соединений в продуктах.

#### Выводы по разделу 1

По первому разделу можно сделать следующие выводы:

- определены основные закономерности превращения канифоли на катализаторе 1%Pt/Al-HMS(10):
- в интервале температур 300 - 350 °С, давлении 30 и 50 атм и массовом соотношении сырье/катализатор равном 20 происходит полное декарбоксилирование смоляных кислот, являющихся компонентами канифоли;
- увеличение температуры превращения и времени реакции приводит к снижению выхода фракции продуктов, температура кипения которых превышает 360 °С, при этом увеличивается выход низкокипящей фракции (менее 180 °С);
- увеличение давления и времени реакции приводит к уменьшению содержания ароматики в составе продуктов конверсии.

Определение плотности полученных продуктов проводили пикнометрическим методом, значение плотности находится в интервале 0,89 – 0,95 г/см<sup>3</sup>.

Настоящий раздел отчета выполнен Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Ордена Трудового Красного Знамени Институтом нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН) в соответствии с договором между МГУ им. М.В.Ломоносова и ИНХС РАН № 0980-2014 от 19.12.2014 г. и Федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего профессионального образования "Российский государственный университет нефти и газа имени И. М. Губкина" (РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина) в соответствии с договором между МГУ им. М.В.Ломоносова и РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина №0981-2014 (0074/382-14).



2 Проведение экспериментальных исследований оптимизации условий процессов переработки нефтяного и растительного сырья для получения низкозастывающих топлив с использованием лабораторной установки мощностью до 0.02 кг/час

### 2.1 Гидрооблагораживание легкого газойля каталитического крекинга (ЛГКК)

Исследование активности катализаторов в процессе гидроочистки углеводородного сырья осуществляли на лабораторной проточной установке под давлением водорода, схема которой приведена на рисунке 2.1.

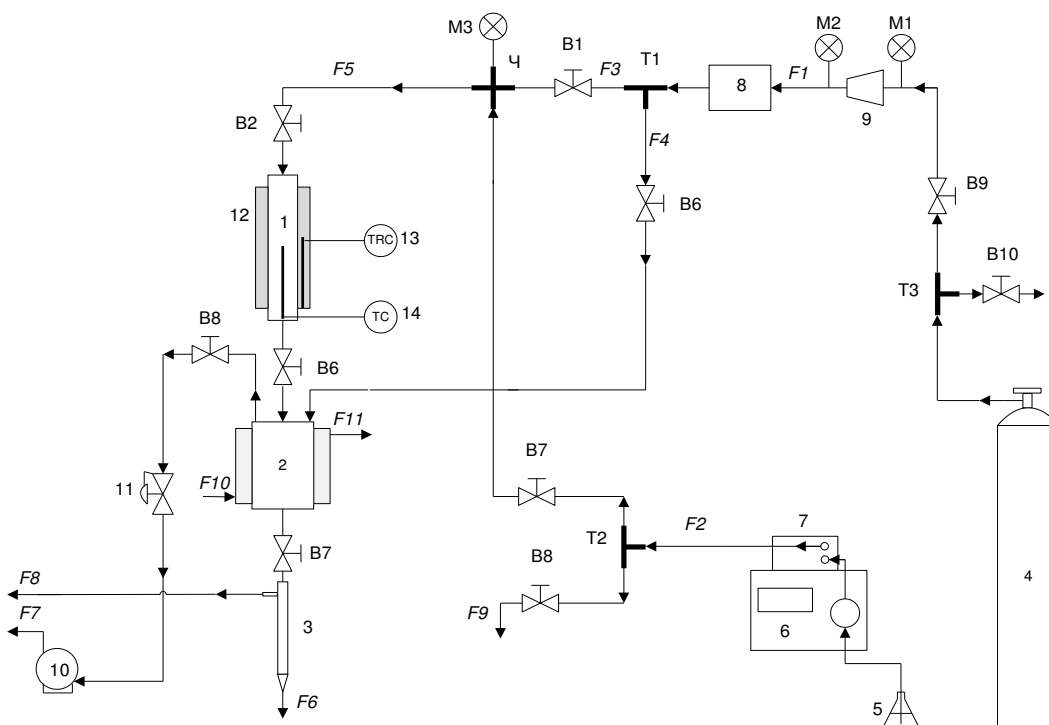


Рисунок 2.1 – Схема проточной установки среднего давления. Обозначения: F1 – водород; F2 – сырьевая жидкость; F3 – поток водорода после тройника; F4 – байпасный поток водорода; F5 – сырьевой газожидкостный поток; F6 – продукты реакции; F7 – поток газа на выход; F8 – поток газа при отборе пробы; F9 – поток сброса сырья; F10 – поток хладагента (вода); F11 – поток нагретого хладагента.

Была исследована активность двух катализаторов в гидроочистке легкого газойля каталитического крекинга. Первый из них – образец

сравнения, представлял собой измельченный промышленный АГКД-400, соответствующий ТУ 2177-020-46693103-2006, свойства которого приведены в таблице 2.1. Отобранная для проведения экспериментов фракция катализатора АГКД-400 имела размер частиц от 1 до 1,6 мм и ее насыпная плотность составляла 0,75 г/см<sup>3</sup>. Вторым катализатор – 3%Pd/Al-SBA-15(10), был приготовлен в соответствии с «Лабораторным регламентом технологии синтеза катализаторов гидроконверсии и гидроизодепарафинизации».

Таблица 2.1 – Свойства промышленного катализатора АГКД-400

Наименование показателя	Норма по ТУ	Результат анализа
1 Массовая доля примесей (в пересчете на прокаленный при 600°С катализатор), %, не менее: - триоксид молибдена (MoO <sub>3</sub> ) - оксид никеля (NiO) - пятиокись фосфора (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	10,5 2,8 3,0	10,8 3,9 4,6
2 Массовая доля оксида натрия (Na <sub>2</sub> O) (в пересчете на прокаленный при 600°С катализатор), %, не более	0,08	0,02
3 Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup> , в пределах	0,6-0,8	0,8
4 Диаметр гранул, мм, в пределах	1,3-2,0	1,7
5 Индекс прочности, кг/мм, не менее	2,0	2,4
6 Массовая доля потерь при прокаливании при 600 °С, %, не более	5,0	1,7
7 Степень обессеривания дизельного топлива (при температуре 360°С, давлении 4,0 МПа, объемной скорости подачи сырья 3 ч <sup>-1</sup> , %, не менее	96	96

Оба катализатора непосредственно перед проведением экспериментов по гидрооблагораживанию легкого газойля каталитического крекинга (ЛГКК) были подвержены предварительной процедуре активации – сульфидирования 1%-ным раствором диметилдисульфида в ЛГКК в проточном реакторе при скорости подачи сырья  $1,5 \text{ ч}^{-1}$ , давлении водорода 5 МПа и температуре изменяющейся в течение процесса сульфидирования по следующей схеме:

1. Нагрев от комнатной температуры до  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  со скоростью  $300 \text{ }^\circ\text{C/ч}$ ;
2. Подача сырья при  $t = 140 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 2 ч;
3. Нагрев от  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  до  $240 \text{ }^\circ\text{C}$  со скоростью  $50 \text{ }^\circ\text{C/ч}$ ;
4. Подача сырья при  $t = 240 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 4 ч;
5. Нагрев от  $240 \text{ }^\circ\text{C}$  до  $340 \text{ }^\circ\text{C}$  со скоростью  $50 \text{ }^\circ\text{C/ч}$  (3 ч);
6. Подача сырья при  $t = 340 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 4 ч.

Активность катализатора сравнения (АГКД-400) в гидроочистке ЛГКК была исследована в интервале температур  $320\text{-}380^\circ\text{C}$ , давлении водорода 5 МПа, скорости подачи сырья  $1,5 \text{ ч}^{-1}$  и соотношении водород сырье  $600 \text{ нм}^3/\text{м}^3$ . Загрузка катализатора составляла  $9 \text{ см}^3$  (6,75 г). В качестве сырья использовали ЛГКК содержащий  $3500 \text{ мг/кг}$  сернистых соединений в пересчете на серу и  $55,5 \text{ масс.}\%$  ароматических углеводородов. Отбор проб осуществляли после 6 часов эксперимента в потоке, после чего они подвергались двукратной обработке 10%-ным водным раствором гидроксида натрия с целью удаления растворенного сероводорода с последующей промывкой дистиллированной водой до нейтральной реакции среды. Далее жидкие продукты были проанализированы на содержание ароматических углеводородов методом ВЭЖХ в соответствии с ГОСТ Р ЕН 12916-2008, долю элементной серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии в соответствии с ГОСТ Р 51947-2002.

Результаты по гидрообессериванию ЛГКК на катализаторе АГКД-400 в зависимости от температуры представлены на рисунке 2.2.

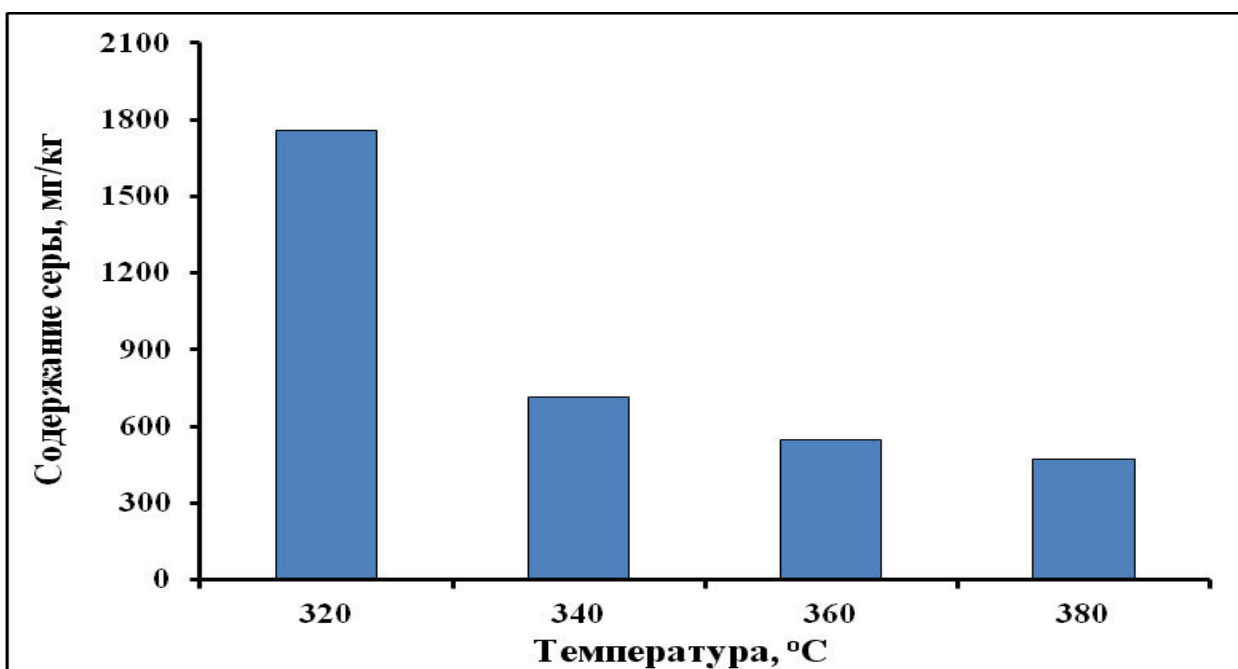


Рисунок 2.2 – Зависимость содержания элементной серы в продуктах гидрооблагораживания ЛГКК на катализаторе АГКД-400 от температуры. Условия: 5 МПа, скорость подачи сырья 1,5 ч<sup>-1</sup>, соотношение Н<sub>2</sub>/сырье 600 нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>, загрузка катализатора 9 см<sup>3</sup>

Как видно из результатов, представленных на рисунке 2.2 минимальное достигаемое значение содержания серы в продуктах в выбранных условиях наблюдается при температуре 380°С и составляет 471 мг/кг. Указанное значение доли серы является недостаточным для того, чтобы полученное сырье в дальнейшем могло использоваться в глубокой гидродеароматизации, гидрообессеривании и гидроизомеризации с использованием катализаторов на основе благородных металлов.

Результаты каталитических испытаний касательно снижения доли ароматических углеводородов на катализаторе АГКД-400 представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Содержание ароматических углеводородов различных типов в продуктах гидрооблагораживания легкого газойля каталитического крекинга на катализаторе АГКД-400. Условия: 5 МПа, скорость подачи сырья 1,5 ч<sup>-1</sup>, соотношение H<sub>2</sub>/сырье 600 нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>, загрузка катализатора 9 см<sup>3</sup>

Температура, °С	Содержание ароматических углеводородов, масс. %			
	моноароматическ их	диароматически х	полиароматическ их	общее
Исходный ЛГКК	28	24	3,5	55,5
320	38	12	1	51
340	56	10	1	67
360	55	10	1	66
380	55	8	0,5	63,5

Согласно результатам, представленным в таблице 2.2 наибольшее снижение общего содержания ароматических углеводородов наблюдается при температуре 320 °С, что обусловлено минимальными термодинамическими ограничениями в гидрировании моноароматических углеводородов при данном давлении. Тем не менее, наибольшее снижение доли ди- и полиароматических углеводородов наблюдается при температуре 380 °С, а поскольку данный фактор более важен в связи с тем, что углеводороды данного типа наиболее склонны к отравлению катализаторов, вследствие повышенного коксообразования, то данную температуру можно считать оптимальной. Образования побочных низкомолекулярных углеводородов крекинга не наблюдается во всем интервале температур.

Активность синтезированного согласно лабораторному регламенту катализатора 3%Pd/Al-SBA-15(10) была исследована при давлениях 40-60 атм, интервале температур 320–380 °С, соотношении водород сырье 300-900 нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> и скоростях подачи сырья 0,5-2,5 ч<sup>-1</sup>. Загрузка катализатора составляла 9 см<sup>3</sup> (4,9 г)

В тех же условиях, что был исследован катализатор АГКД-400, были проведены эксперименты по гидроочистке ЛГКК на синтезированном катализаторе 3%Pd/Al-SBA-15(10). Полученные результаты по гидрообессериванию на катализаторе 3%Pd/Al-SBA-15(10) в интервале температур 320-340°C, давлении 5 МПа и скорости подачи сырья 1,5 ч<sup>-1</sup> представлены на рисунке 2.3.

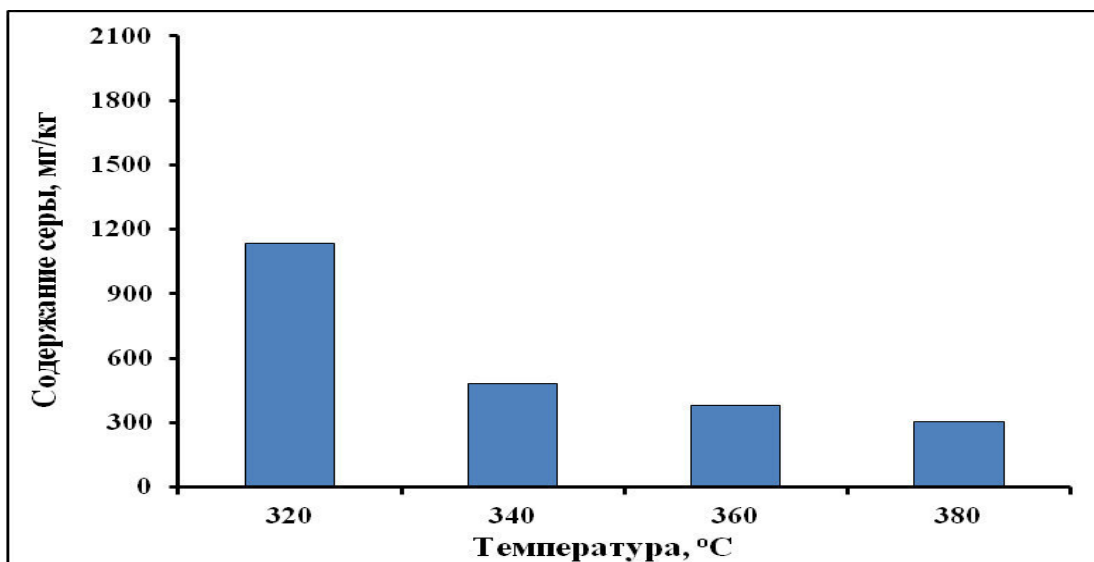


Рисунок 2.3 – Содержание серы в продуктах гидрооблагораживания ЛГКК на катализаторе 3%Pd/Al-SBA-15(10). Условия: 5 МПа, скорость подачи сырья 1,5 ч<sup>-1</sup>, соотношение H<sub>2</sub>/сырье 600 нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>, загрузка катализатора 9 см<sup>3</sup>

Так, на катализаторе 3%Pd/Al-SBA-15(10), как и в случае катализатора АГКД-400, с ростом температуры увеличивается эффективность гидрообессеривания ЛГКК. При температуре 380 °C достигается снижение содержания серы от исходного (3500 мг/кг) до значения 305 мг/кг, в то время как на катализаторе АГКД-400 при этой же температуре всего до 471 мг/кг.

Что касается доли ароматических углеводородов, то разработанный катализатор проявляет немного лучшую по сравнению с АГКД-400 активность в гидродеароматизации сырья. Полученные результаты представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Содержание ароматических углеводородов различных типов в продуктах гидрооблагораживания легкого газойля каталитического крекинга на катализаторе 3%Pd/Al-SBA-15(10). Условия: 5 МПа, скорость подачи сырья 1,5 ч<sup>-1</sup>, соотношение H<sub>2</sub>/сырье 600 нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>, загрузка катализатора 9 см<sup>3</sup>

Температура, °С	Содержание ароматических углеводородов, масс.%			
	моноароматическ их	диароматически х	полиароматическ их	всего
Исходный ЛГКК	28	24	3,5	55,5
320	37,5	11	0,5	49
340	57	8	0	65
360	57	7	0	64
380	58	6	0	64

Увеличение общего содержания ароматических углеводородов по сравнению с исходным объясняется тем, что вследствие гидрирования ди и полиароматических углеводородов увеличивается их молекулярная масса.

Оптимальной температурой проведения процесса можно считать температуру 360°С, поскольку при ней достигается наибольшее снижение доли как сернистых соединений так и ди и полиароматических углеводородов соединений при минимальном образовании побочных продуктов – газообразных углеводородов крекинга CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> и C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> (не более 0,5 %). В то время как при температуре 380°С их выход составил около 5% масс.

При температуре 360°С было проведено исследование активности катализаторов в зависимости от давления водорода. Полученные результаты представлены на рисунке 2.4.

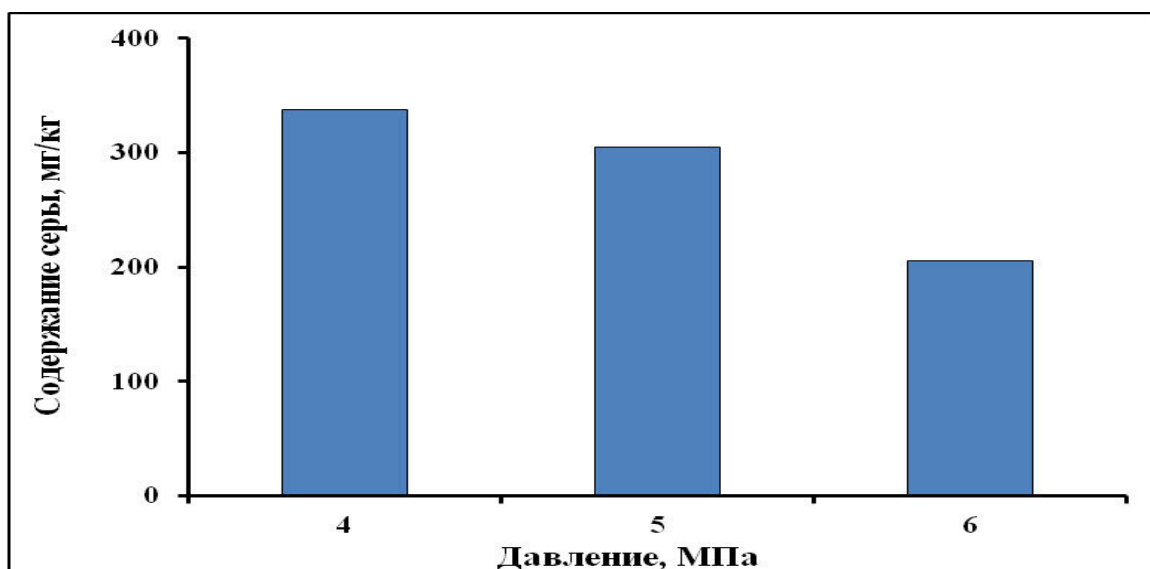


Рисунок 2.4 – Влияние давления на гидродесульфуризацию ЛГКК на катализаторе 3%Pd/Al-SBA-15(10). Условия: 360°C, скорость подачи сырья 1,5 ч<sup>-1</sup>, соотношение Н<sub>2</sub>/сырье 600 нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>, загрузка катализатора 9 см<sup>3</sup>

Наибольшее снижение доли серы наблюдается при проведении процесса при давлении 6 МПа. При данном давлении остаточное содержание серы в жидких продуктах составляет 206 мг/кг, в то время как при давлении 4 МПа всего 338 мг/кг.

Результаты по деароматизации ЛГКК в зависимости от давления представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Зависимость доли ароматических углеводородов различных типов в продуктах гидроконверсии ЛГКК на катализаторе 3%Pd/Al-SBA-15(10) от давления. Условия: 360°C, скорость подачи сырья 1,5 ч<sup>-1</sup> соотношение Н<sub>2</sub>/сырье 600 нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>, загрузка катализатора 9 см<sup>3</sup>

Давление Н <sub>2</sub> , МПа	Содержание ароматических углеводородов, масс.%			
	моноароматических	диароматических	полиароматических	общее
4	45	13	0,5	58,5
5	57	7	0	64
6	48	4	0	52



Согласно результатам, представленным в таблице 2.4, наибольшая эффективность гидродеароматизации ЛГКК, как и в случае гидрообессеривания наблюдается при давлении 6 МПа.

Далее, с целью оптимизировать процесс гидроконверсии, было решено подобрать оптимальное соотношение водород/сырье. Были выбраны следующие его значения: 300, 600 и 900 нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>. Полученные результаты деароматизации ЛГКК представлены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Зависимость содержания ароматических углеводородов различных типов в продуктах гидроконверсии ЛГКК на катализаторе 3%Pd/Al-SBA-15(10) от соотношения водород/сырье. Условия: 360°C, 6МПа, соотношение Н<sub>2</sub>/сырье 600 нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>, загрузка катализатора 9 см<sup>3</sup>

Соотношение Н <sub>2</sub> /сырье	Содержание ароматических углеводородов, масс. %			
	моноароматических	диароматических	полиароматическ их	общее
300	50	6	0,5	56,5
600	48	4	0	52
900	47	4,5	0	51,5

Как видно из данных таблицы 2.5 оптимальным соотношением водород/сырье является 600 нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>, поскольку при соотношении равном 900 нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> степень деароматизации практически не меняется, а при значении 300 нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> значительно снижается. Следует отметить, что образования побочных низкомолекулярных углеводородов крекинга в данных условиях не наблюдается. Зависимость содержания серы от соотношения водород/сырье в продуктах представлена на рисунке 2.5.

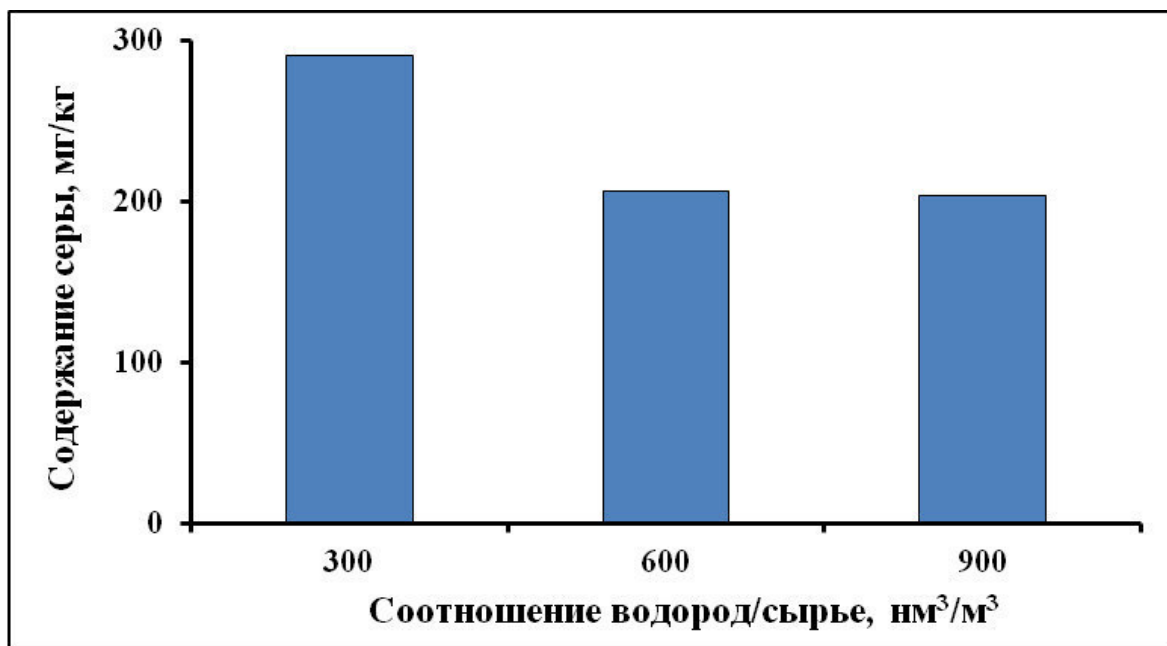


Рисунок 2.5 – Зависимость содержания серы в продуктах в продуктах гидроочистки ЛГКК на катализаторе 3%Pd/Al-SBA-15(10) от соотношения водород/сырье. Условия: 360°C, 6 МПа, скорость подачи сырья 1,5 ч<sup>-1</sup>, загрузка катализатора 9 см<sup>3</sup>

Согласно зависимости содержания серы в продуктах от соотношения водород/сырье (рисунок 2.5) и в этом случае оптимальным соотношением является 600 нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>. При меньшем расходе водорода при соотношении 600 нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> достигается содержание серы, 206 мг/кг, в то время как при соотношении 900 нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> близкое к нему значение 203 мг/кг.

Поскольку даже значение содержания серы 206 мг/кг не является достаточным для того, чтобы продукты могли быть далее подвергнуты гидроконверсии на катализаторах на основе благородных металлов было решено исследовать гидроконверсию ЛГКК на катализаторе 3%Pd/Al-SBA-15(10) при других скоростях подачи сырья для нахождения оптимальной. На катализаторе 3%Pd/Al-SBA-15(10), было решено провести серию экспериментов при давлении 6 МПа, температуре 360°C и скоростях подачи сырья 0,5-2,5 ч<sup>-1</sup>. Результаты по гидродеароматизации ЛГКК представлены в таблице 2.6.

Таблица 2.6 – Зависимость содержания ароматических углеводородов различных типов в продуктах гидроконверсии ЛГКК на катализаторе 3%Pd/Al-SBA-15(10). Условия: 360°C, 6МПа, соотношение H<sub>2</sub>/сырье 600 нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>, загрузка катализатора 9 см<sup>3</sup>

Скорость подачи сырья, ч <sup>-1</sup>	Содержание ароматических углеводородов, масс. %			
	моноароматических	диароматических	полиароматических	общее
0,5	30	2	0	32
1,5	48	4	0	52
2,5	54	9	1	64

Наибольшее снижение доли как моно, так ди- и полиароматических углеводородов достигается при скорости подачи сырья 0,5 ч<sup>-1</sup>. Так при скорости подачи сырья 2,5 ч<sup>-1</sup> общее содержание ароматических углеводородов составляет 64 масс. %, в то время как при 0,5 ч<sup>-1</sup> около 32 масс. %.

Аналогичные результаты в плане эффективности гидроконверсии наблюдаются также и для десульфуризации (рисунок 2.6)

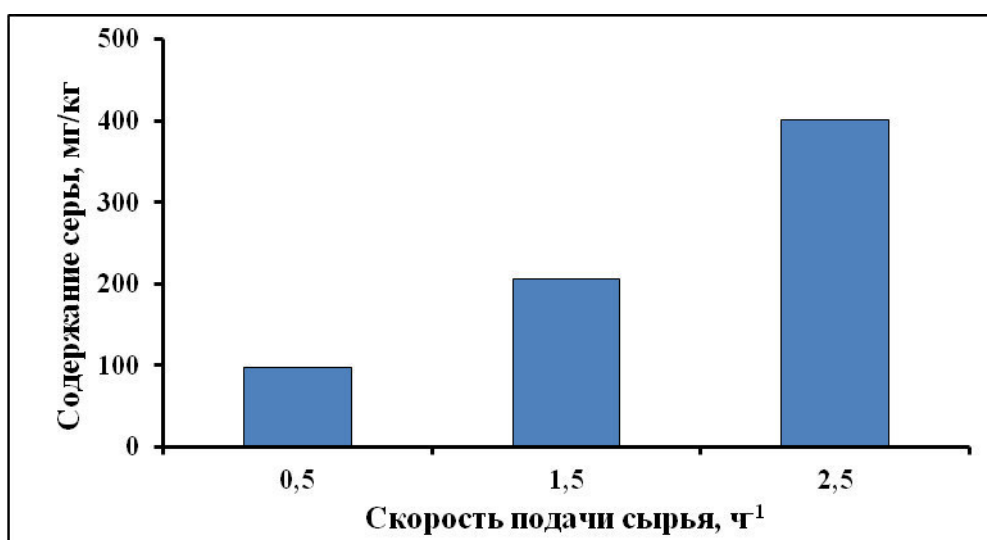


Рисунок 2.6 – Влияние скорости подачи сырья на гидродесульфуризацию ЛГКК на катализаторе 3%Pd/Al-SBA-15(10). Условия: 360°C, соотношение H<sub>2</sub>/сырье 600 нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>, загрузка катализатора 9 см<sup>3</sup>

Наилучшие результаты достигаются при скорости подачи сырья  $0,5 \text{ ч}^{-1}$ . При указанной скорости подачи содержание серы снижается до  $98 \text{ мг/кг}$ .

Таким образом, согласно полученным в результате исследований результатам, разработанный катализатор  $3\% \text{Pd/Al-SBA-15(10)}$ , приготовленный согласно «Лабораторному регламенту технологии синтеза катализаторов гидроконверсии и гидроизодепарафинизации», является значительно более эффективным для проведения гидроочистки по сравнению с промышленным катализатором АГКД-400. Проведение гидроконверсии легкого газойля каталитического крекинга на проточной установке с использованием катализатора  $3\% \text{Pd/Al-SBA-15(10)}$  при температуре  $360 \text{ }^\circ\text{C}$ , давлении водорода  $6 \text{ МПа}$ , скорости подачи сырья  $0,5 \text{ ч}^{-1}$  и соотношении водород/сырье равном  $600 \text{ нм}^3/\text{м}^3$  приводит к образованию дистиллятов пригодных для дальнейшей их гидроконверсии с использованием катализаторов на основе благородных металлов.

## 2.2 Гидроконверсия растительного сырья

В качестве сырья использовали подсолнечное рафинированное дезодорированное масло 1 сорта по ГОСТ Р 52465 и рапсовое масло. Состав масла, а также продуктов его превращения, определяли на основании анализа методом газовой хроматографии с использованием следующей методики. К  $20 \text{ мкл}$  образца добавляли  $0,5 \text{ мл}$  метанола и  $50 \text{ мкл}$  ацетил хлорида, выдерживали полученную смесь при температуре  $60\text{-}70^\circ\text{C}$  в течение  $2\text{-}3$  часов, до полного растворения масла в метаноле с образованием метиловых эфиров жирных кислот. Если анализу подвергали продукты деоксигенации, то в конце добавляли  $0,5 \text{ мл}$  н-гексана и после перемешивания анализировали верхний гексановый слой. Хроматограф был снабжён пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой SPB®-1 с неподвижной жидкой фазой полидиметилсилоксан (размеры:  $30\text{м} \times 0,25\text{мм}$ , газ-носитель гелий, деление потока  $1:90$ ). Температурное программирование: изотерма  $40^\circ\text{C}$   $1 \text{ мин.}$ ; нагрев  $10^\circ\text{C/мин}$  до  $290^\circ\text{C}$ ; изотерма  $290^\circ\text{C}$   $10 \text{ мин.}$  Температуру

испарителя и детектора поддерживали 350°C, давление газа-носителя составляло 2 атм. Для примера на рисунке 2.7 представлена хроматограмма растительного масла.

В ряде случаев использовали ГХ-МС метод анализа продуктов.

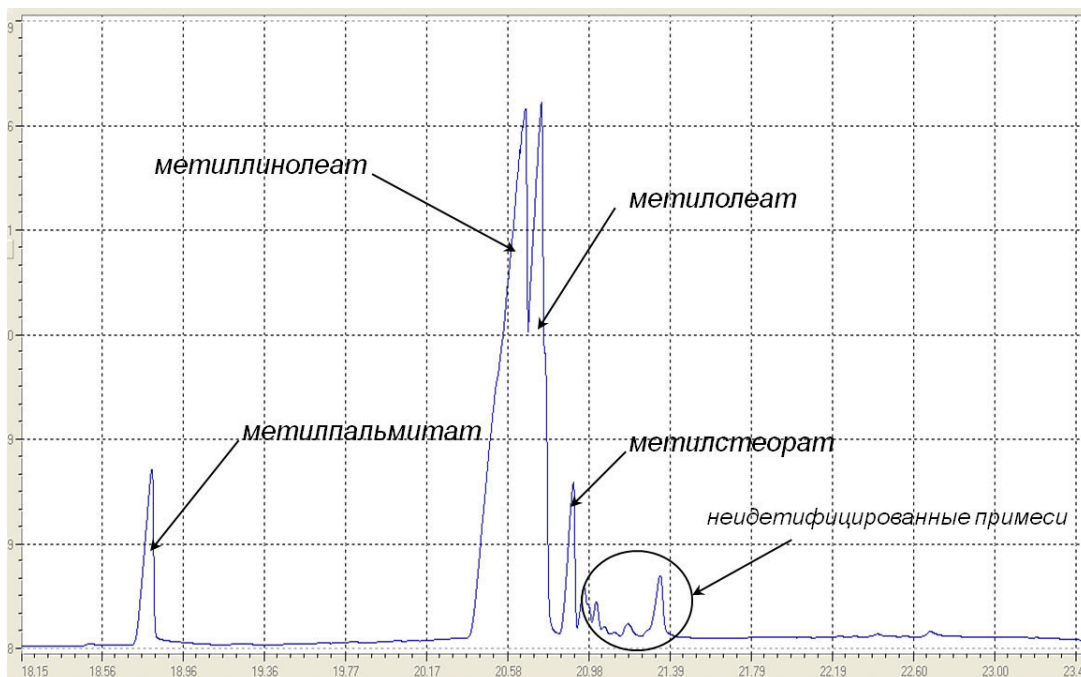


Рисунок 2.7 – Хроматограмма растительного масла

Жирнокислотный состав подсолнечного и рапсового масел представлен в таблице 2.7. Преимущественно, в них содержится триглицериды олеиновой и линолевой кислот.

Таблица 2.7. Состав (% масс.) подсолнечного и рапсового масла

Состав жирной кислоты	Подсолнечное масло	Рапсовое масло
Пальмитиновая C16:0	6,4	4,1
Линолевая C18:2	57,3	10,4
Олеиновая C18:1	28,2	73,1
Стеариновая C18:0	4,0	7,6
Эйкозеновая C20:1	-	2,8
Другие компоненты	4,1	2,0

В изучении процесса гидроконверсии были использованы промышленный катализатор СГК-5 (как образец сравнения) и Pd/Al-SBA-15(10), полученный по разработанному лабораторному регламенту синтеза катализаторов гидроконверсии и гидроизодепарафинизации для переработки растительного и нефтяного сырья (глава 9 настоящего отчета о ПНИ).

Катализатор СКГ-5 в качестве катализатора сравнения был выбран потому, что обладает повышенными гидрирующими свойствами и может использоваться для одновременной гидроочистки и гидродепарафинизации с целью получения низкозастывающих продуктов. Он представляет собой гранулы, состоящие из высококремнеземного цеолита группы пентасиланов, оксида алюминия и гидрирующих компонентов.

Компонентный состав образца катализатора СГК-5, определенный с использованием рентгенофлуоресцентного метода анализа на волновом рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL PERFORM'X, приведен в таблице 2.8 .

Таблица 2.8 – Компонентный состав катализатора СГК-5

Компонент	Массовая доля компонента, %
SiO <sub>2</sub>	49,58
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,10
MoO <sub>3</sub>	22,81
NiO	4,55

Характеристики катализатора Pd/Al-SBA-15(10) приведены в главе 9.

Для проведения анализа гранулы катализаторов измельчали и отбирали фракцию 1-1,6 мм.

Изучение процесса гидроконверсии растительного сырья проводили на лабораторной установке, схема которой представлена на рисунке 2.8.

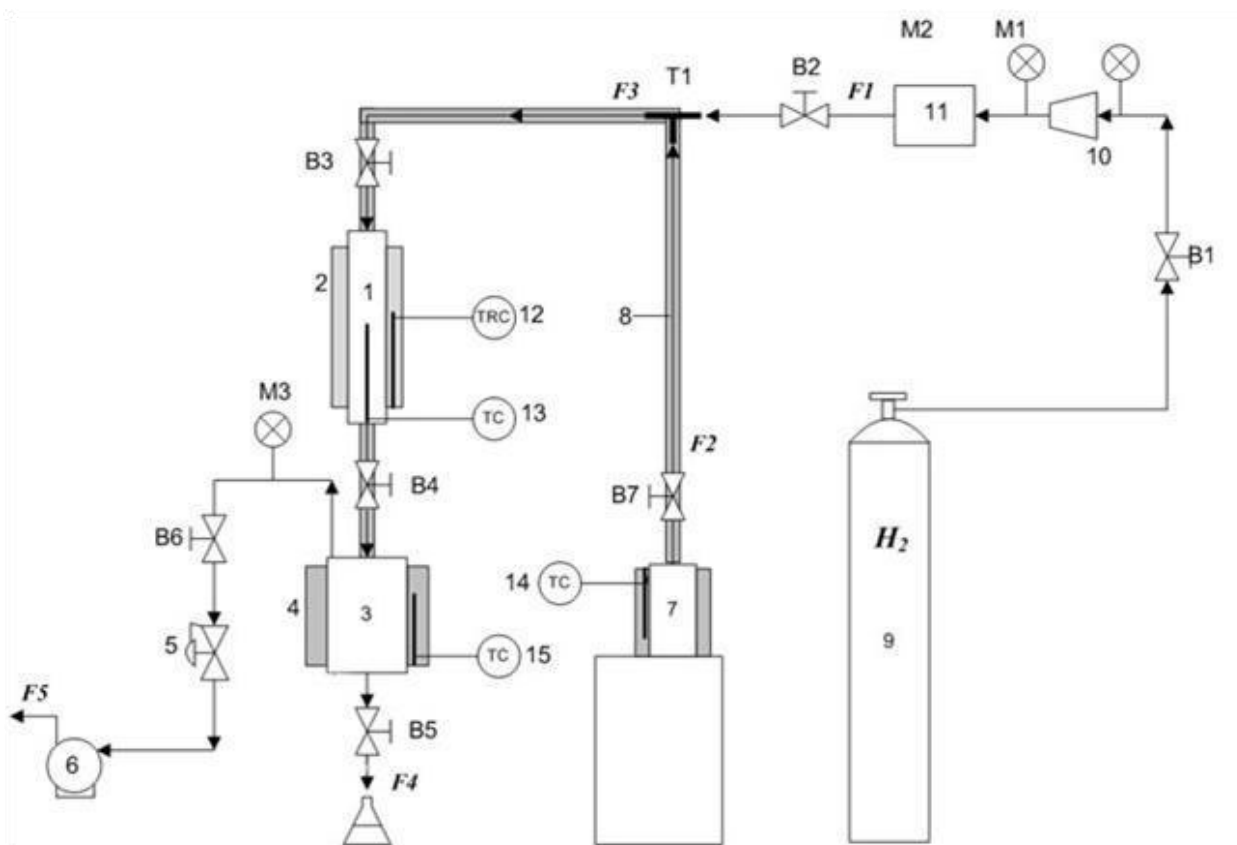


Рисунок 2.8 – Принципиальная схема установки гидродеоксигенации растительного сырья

(Потоки: F1 – водород; F2 – поток сырья F3 – сырьевой газожидкостный поток; F4 – катализат; F5 – поток газов. Аппаратурное оформление: 1. Реактор; 2. Печь реактора. 3. Сепаратор. 4. Печь сепаратора. 5. Регулятор обратного давления. 6. Газовый счетчик. 7. Насос с обогреваемой сырьевой емкостью. 8. Термоэлемент для обогрева сырьевой линии. 9. Баллон с водородом. 10. Регулятор давления. 11. Регулятор расхода газа. 12. Терморегулятор. 13 -15 термопара. M1–M3 – манометры; B1-B6 – вентили; T1 – тройник смешения)

В ходе исследования процесса гидроконверсии растительного сырья изучали влияние температуры и соотношения водород/сырьё на характер образования продуктов, а также их состав.

Подсолнечное или рапсовое масло подается насосом 7 в сырьевую линию, температура которой регулируется термоэлементом 8. Сырье смешивается в тройнике T1 с водородом, подаваемом из баллона 9 при помощи регулятора расхода газа 11. После чего газожидкостный поток поступает в трубчатый реактор 1 объемом 20 см<sup>3</sup>. Посредством

терморегулятора 12 и электрической печи 2 достигается требуемая температура внутри реактора, контролируемая при помощи термопары 13. Из реактора продукты реакции поступают в сепаратор 3 (имеется возможность его подогрева до 150°C) емкостью 300 мл, где газожидкостная смесь разделяется на жидкий продукт (гидрогенизат) и углеводородные газы, поступающие на газовый счетчик 6. Необходимое для процесса давление создается при помощи регулятора обратного давления 5.

Микронные фильтры, установленные на линии подачи газа, предотвращают попадание механических частиц в установку. Установка также снабжена клапанами обратного давления, манометрами.

Получение образцов продуктов гидродеоксигенации растительного сырья в проточных условиях проводится на микропилотной установке по следующей методике.

В реактор помещали 4-5 см<sup>3</sup> кварца (фракция 1,6-2,5 мм), затем 12 см<sup>3</sup> исследуемого образца катализатора (фракция 1,0-1,6 мм) и, наконец, заполнение оставшегося объема кварцем (около 4-5 см<sup>3</sup> фракции 1,6-2,5 мм). Проводили сборку реактора, его размещали в печи с закреплением всех соединительных элементов, затем проводили опрессовку установки при комнатной температуре. Устанавливали регулятором давления «до себя» необходимое давление в системе, требуемые значения расхода водорода по регулятору расхода газа. Варьировали значения температуры, соотношение водород/сырьё, а также давление в системе. Полученный гидрогенизат исследовали рядом физико-химических методов, отражающих его качественные и количественные характеристики.

В связи с необходимостью предварительной активации катализатора её проводили в проточном режиме в атмосфере водорода в программированном режиме с окончательной выдержкой катализатора в восстановительной атмосфере в течение 2 часов.



На восстановленном катализаторе СГК-5 сразу после подачи на него подсолнечного масла в качестве сырья при комнатной температуре наблюдается ярко выраженный экзотермический эффект, за счет которого в зоне реактора температура возрастает на 20-40°C в зависимости от скорости подачи сырья. Это указывает на высокую степень восстановления никеля в катализаторе и его высокую гидрирующую активность. Однако, проведение реакции при комнатной температуре практически невозможно в связи с тем, что продукт превращения представляет собой твердое вещество с температурой плавления выше 60°C и без подогрева реактора и линий осажается на них и создаёт пробки. В связи с этим температуру линий после реактора и сепаратор поддерживали равной 80°C.

При давлении водорода 30 атм., объемной скорости подачи сырья 1 ч<sup>-1</sup> и соотношения водород:сырьё = 600:1 в температурном интервале 150-350°C получены результаты, представленные в таблице 2.9.

Таблица 2.9. Продукты гидроконверсии подсолнечного масла на катализаторе СГК-5 (p(H<sub>2</sub>) = 30 атм., объемная скорости подачи сырья 1 ч<sup>-1</sup>, водород:сырьё = 600:1)

Компонент	Содержание, % масс.		
	150°C	300°C	350°C
Пентадекан C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	-	-	1,3
Гексадекан C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	-	-	1,7
Гептадекан C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	-	5,7	14,5
Октадекан C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	-	34,2	11,4
Пальмитиновая C16:0	4,8	6,1	5,5
Олеиновая C18:1 (н- и изо-)	2,0	-	-
Изостеариновая C18:0	-	4	14,5
Стеариновая C18:0	90	43,7	43,5
Неидентифицированные УВ	3,2	6,3	7,6

При 150°C продукт представляет собой твердый образец. Линолевая кислота (C18:2) отсутствует, а олеиновая (C18:1) практически не

фиксируется в продукте, что говорит практически о полном гидрировании двойных связей в исходном масле, однако продукт представляет собой кислоты и образования из них углеводородов не зафиксировано. Катализаты, полученные при 200 и 250°C, преимущественно твердые при комнатной температуре, однако наблюдается, что при повышении температуры с 150 °C до 250°C начинает появляться вторая (жидкая) фаза. При температуре 300°C (таблица 2.9) практически фиксируется образование значительных количеств углеводородов (49,9%), однако содержание кислот всё ещё значительное. При этом наблюдается образование гептадекана C<sub>17</sub>H<sub>36</sub>. Это указывает не только на протекание процесса гидродеоксигенации с образованием октадекана, но и на процессы декарбонилирования и декарбоксилирования с образованием, соответственно, моно- и диоксида углерода. Повышение температуры до 350°C в меньшей мере сказывается на степени превращения кислот, а в большей на крекинге углеводородов. Это подтверждает и состав отходящего газа, установленный на основании данных газохроматографического анализа (таблица 2.10).

Таблица 2.10. Содержание компонентов в отходящем газе при 350°C (подсолнечное масло, СГК-5 (p(H<sub>2</sub>) = 30 атм., объемная скорости подачи сырья 1 ч<sup>-1</sup>, водород:сырьё = 600:1)

Компонент	Содержание, % об.
N <sub>2</sub>	24,7
CO	2,4
CO <sub>2</sub>	2,7
CH <sub>4</sub>	11,0
C <sub>2</sub>	4,9
C <sub>3</sub>	38,9
C <sub>4</sub>	10,9
C <sub>5</sub>	4,6

Исследование газа показывает наличие в нем азота, оксидов углерода и углеводородов C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, где на крекинг углеводородов при данной температуре указывает значительное количество образующегося метана и этана.

Дальнейшее повышение температуры до 400°C приводит к полному крекингу исходного сырья с образованием только лишь легких (газообразных) продуктов.

При замене сырья на рапсовое масло на катализаторе СГК-5 получены результаты, представленные в таблице 2.11.

Таблица 2.11. Продукты гидроконверсии рапсового масла на катализаторе СГК-5 ( $p(\text{H}_2) = 30$  атм., объемная скорости подачи сырья  $1 \text{ ч}^{-1}$ , водород:сырьё = 600:1)

Компонент	Содержание, % масс.			
	300°C	325°C	350°C	375°C
Пентадекан $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	-	-	0,8	7,8
Гексадекан $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	0,7	2,1	2,4	13,5
Гептадекан $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$	-	-	3,5	22,6
Пальмитиновая $\text{C}16:0$	6,6	13	12,9	8,1
Изостеариновая $\text{C}18:0$	5,3	6	11,6	10
Изоолеиновая $\text{C}18:1$	42	31	-	-
Стеариновая $\text{C}18:0$	43	42	62	19,5
Изопропилстеариновая $\text{C}21:0$	-	-	-	4,3
Эйкозеновая $\text{C}20:1$	1,5	2,2	2,7	-
Ди(диметилбензил)фенол	0,3	1,3	2,0	14,3
Эруковая $\text{C}22:1$	0,9	2,2	2,9	-

В случае рапсового масла образования октадекана не наблюдается, образуются только углеводороды  $\text{C}15\text{-C}17$ , что указывает на протекание процессов декарбонилирования и декарбоксилирования. Температура 375 °C оказывается недостаточной, чтобы на данном катализаторе прошла гидроконверсия исходного сырья с образованием продуктов, не содержащих в своём составе кислорода, так при этой температуре содержание кислот близко к 50%. Отмечается образование ди(диметилбензил)фенол, который является антиоксидантом и содержит в своем составе атом кислорода.

Таким образом используя промышленный катализатор СКГ-5, обладающий повышенными гидрирующими свойствами, не удаётся получить деоксигенированный продукт.

Совсем другая картина наблюдается при использовании синтезированного катализатора Pd/Al-SBA-15(10), на котором была изучена деоксигенации рапсового масла. Результаты представлены в таблице 2.12.

Таблица 2.12. Продукты гидроконверсии рапсового масла на катализаторе Pd/Al-SBA-15(10) ( $p(\text{H}_2) = 30$  атм., объемная скорости подачи сырья  $1 \text{ ч}^{-1}$ , водород:сырьё = 600:1)

Соединение	Содержание, % масс.	
	250°C	300°C
Пентадекан $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	0,7	3,7
Гексадекан $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	10,2	6,6
Гептадекан $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$	38,2	79,3
Октадекан $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$	22,1	10,5
Стеариновая $\text{C}_{18}:0$	28,8	-

Как видно из таблицы 2.12 уже при 250°C в жидких продуктах гидроконверсии рапсового масла присутствуют более 70% углеводородов. Повышение температуры до 300°C позволяет полностью избавиться о кислородсодержащих продуктов в сырье. Максимум распределения продуктов гидроконверсии приходится на гептадекан, значительной изомеризации продуктов при этом не наблюдается.

При снижении объемного соотношения водород:сырьё до 400:1 в продуктах при 300°C стала фиксироваться непрореагировавшая стеариновая кислота. Таким образом снижать объемное соотношение водорода к сырию нецелесообразно.

## Выводы по разделу 2

Разработанный катализатор Pd/Al-SBA-15(10) проявил высокую каталитическую активность в процессе гидроконверсии растительного сырья и превзошел в ней промышленный катализатор СГК-5. Продукт гидроконверсии при 300°C, давлении водорода 30 атм., объемной скорости

подачи сырья  $1 \text{ ч}^{-1}$  и соотношении водород:сырьё = 600:1 не содержит в своём составе кислородсодержащих продуктов, что позволяет использовать его в процессе гидроизодепарафинизации с использованием катализаторов на основе благородных металлов.

Настоящий раздел отчета выполнен Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Ордена Трудового Красного Знамени Институтом нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН) в соответствии с договором между МГУ им. М.В.Ломоносова и ИНХС РАН № 0980-2014 от 19.12.2014 г.

### 3 Разработка эскизной конструкторской документации на экспериментальный лабораторный стенд твердофазной ферментации

Эскизная конструкторская документация на экспериментальный лабораторный стенд твердофазной ферментации в составе: чертеж общего вида, ведомость эскизного проекта, инструкция по эксплуатации, пояснительная записка представлен в приложении А. Эскизная конструкторская документация выполнена в соответствии с ГОСТ 2.701-84 и ГОСТ 2.102-68.

Основным элементом экспериментального лабораторного стенда твердофазной ферментации служит герметичный термостатируемый реактор, выполненный из отрезка стеклянной трубы, верхнего и нижнего фланцев, притянутых к краям трубы шпильками. Прозрачные стенки реактора позволяют визуально контролировать процессы перемешивания, аэрации и развития биомассы грибов.

Перемешивание субстрата осуществляется при помощи шнековой мешалки, зафиксированной на валу, проходящем через верхний фланец, термостатирование и аэрация – посредством кольцевого теплообменника и распылителя, вмонтированных в нижний фланец. Трубчатый теплообменник с водяным охлаждением на выходе из реактора предотвращает унос влаги и осушение субстрата.

В зависимости от типа перемешивающего устройства (шнек, крыльчатка, гребной винт) экспериментальный лабораторный стенд позволяет проводить как твердофазное культивирование, так и культивирование смешанного типа, при котором перевод субстрата с наращенным мицелием в погружное состояние производится на завершающей стадии с целью повышения выхода и упрощения процесса выделения липидной фракции.

Выводы по разделу 3

Составлена эскизная конструкторская документация на экспериментальный лабораторный стенд твердофазной ферментации, документация выполнена в соответствии с ГОСТ 2.701-84 и ГОСТ 2.102-68.

Настоящий раздел отчета выполнен Федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего профессионального образования "Российский государственный университет нефти и газа имени И. М. Губкина" (РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина) в соответствии с договором между МГУ им. М.В.Ломоносова и РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина №0981-2014 (0074/382-14).

4 Разработка эскизной конструкторской документации на экспериментальную лабораторную установку получения низкозастывающих моторных топлив из растительного и нефтяного сырья мощностью 0,1 кг/час

Эскизная конструкторская документация на экспериментальную лабораторную установку получения низкозастывающих моторных топлив из растительного и нефтяного сырья мощностью 0,1 кг/час в составе: чертеж общего вида, ведомость эскизного проекта, инструкция по эксплуатации, пояснительная записка представлены в приложении Б. Эскизная конструкторская документация выполнена в соответствии с ГОСТ 2.701-84 и ГОСТ 2.102-68.

Основными элементами экспериментальной лабораторной установки получения низкозастывающих моторных топлив из растительного и нефтяного сырья служат стальной реактор гидроконверсии и сепаратор для разделения продуктов реакции.

Подача жидкого сырья осуществляется с помощью насоса, а водород подается из баллона после редуцирования, скорость его подачи регулируется регулятором расхода газа. Необходимое давление в системе поддерживается регулятор давления «до себя». Объем газа на выходе из системы определяется с помощью газовых часов. Температура реактора поддерживается на заданном уровне с помощью терморегулятора, контроль температуры осуществляется с помощью термопар. Давление в системе контролируется с использованием манометров.

#### Выводы по разделу 4

Составлена эскизная конструкторская документация на экспериментальную лабораторную установку получения низкозастывающих моторных топлив из растительного и нефтяного сырья мощностью 0,1 кг/час, вся документация выполнена в соответствии с ГОСТ 2.701-84 и ГОСТ 2.102-68.



Настоящий раздел отчета выполнен Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Ордена Трудового Красного Знамени Институтом нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН) в соответствии с договором между МГУ им. М.В.Ломоносова и ИНХС РАН № 0980-2014 от 19.12.2014 г.

5 Проведение экспериментальных работ по получению наиболее подходящего для переработки нефтяного и растительного сырья для получения низкозастывающих топлив, в том числе в процессе конверсии биомассы масличных культур в липиды грибов, на созданном лабораторном стенде

### 5.1 Твердофазная ферментация субстратов

Твердофазное культивирование грибов-продуцентов липидов на лигноцеллюлозных отходах является одним из перспективных направлений получения сырья для производства низкозастывающего дизельного топлива. Оно имеет значительные преимущества перед другими способами, так как не отвлекает сельскохозяйственные площади от производства продовольственных культур, требует меньших капитальных затрат на организацию производства по сравнению со стерильными ферментационными, и предъявляет средние требования к квалификации персонала. Более того, возможны схемы производства, позволяющие одновременно перерабатывать большие объемы различных целлюлозосодержащих отходов, получать продовольственную продукцию и сырье для получения биодизеля.

В качестве основы субстрата могут быть использованы отходы масличного производства: шрот и жмых подсолнечника, рапса, сои, рыжика и т.п. Различные жиро- и сахаросодержащие отходы перерабатывающей промышленности могут являться эффективными добавками для ускорения роста и увеличения выхода биомассы продуцентов.

Учитывая все выше изложенное, были проведены предварительные исследования возможности твердофазного культивирования отобранного штамма гриба- продуцента липидов.

В качестве основы субстрата были выбраны пшеничная солома и подсолнечный жмых, содержащий растительные масла, не извлекаемые промышленными способами. Компоненты смешивали в отношении 1:1 по

весу, заливали водой и подвергали кипячению в течение 2 часов. После этого субстрат остужали, удаляли избытки влаги путем отжима, и смешивали с пшеничными отрубями и мелом, в количестве 10 и 2 % по сухому весу соответственно. Конечная влажность получаемого базового субстрата составляла 60-70%.

Для оценки влияния сахаросодержащих добавок на параметры роста отобранных продуцентов, в часть приготовленного субстрата добавлялись кукурузный экстракт и сахар по 8% по сухому весу каждого.

Полученные смесь фасовали по 3 килограмма в пластиковые мешки со специальными фильтрами для вентиляции и стерилизовали в автоклаве при давлении 1,5 атм в течение 1,5 часов для предотвращения отрицательного влияния конкурентной микрофлоры.

Инокуляцию стерильного субстрата проводили погруженным мицелием отобранных продуцентов при соблюдении правил асептики в специализированном помещении, оборудованном ламинар-боксом. При этом обращалось внимание на равномерность распределения посевного материала по объему субстрата.

Инкубацию инокулированного субстрата осуществляли в темноте при постоянной температуре 25°C. Отмечалось время полного зарастания каждого блока, а также количество образовавшихся в конце инкубации зачатков плодовых тел.

Как показали исследования, активная колонизация субстрата наблюдалась во всех вариантах опыта, однако, на субстрате с добавками кукурузного экстракта и сахара полное освоение субстрата грибом происходило быстрее. Так, если на базовом субстрате процесс завершался на  $37 \pm 2$  сутки, то на субстрате с добавками это время сокращалось до  $30 \pm 1,5$  суток. Аналогично, на обогащенном субстрате образовывалось большее количество зачатков грибов ( $34 \pm 2,5$ ), чем на базовом субстрате ( $26 \pm 2,0$ ).

Таким образом, проведенные исследования подтверждают возможность твердофазного культивирования грибов продуцентов липидов, а

также демонстрируют зависимость параметров их роста от состава субстрата. Это позволяет взять предложенный метод культивирования за основу с последующей его модификацией с учетом доступного сырья (отходов масличного производства).

## 5.2 Исследование состава полученного растительного сырья

Для оценки возможности использования получаемого растительного сырья с использованием отобранных штаммов грибов-продуцентов для последующей переработки в низкозастывающие моторные топлива был проведен анализ состава жирных кислот, входящих в состав липидной фракции.

Пробоподготовка и анализ жирнокислотного состава проводили в соответствии с рекомендациями [4].

К анализируемой пробе добавляли 1 мл 15-ного раствора КОН в смеси метанол-вода (1:1) и выдерживали раствор на кипящей водяной бане в течение 5 мин для перевода непрореагировавших триглицеридов в свободные жирные кислоты. Затем после охлаждения добавляли 2 мл раствора HCl в метаноле (325 мл 6N HCl + 275 MeOH) и встряхивали, после чего помещали в водяную баню на 80 град. на 10 минут. После охлаждения полученную смесь экстрагировали 1,25 мл смеси гексан-МТБЭ (1:1) и встряхивали в течение 10 мин, после чего водную фазу отбрасывали, заменяя её на 3 мл раствора 0,2 М р-ра КОН, встряхивали 5 минут, затем отбирали ~900 мкл органической фазы для использования в качестве пробы для ГХ-МС.

Разделение проводили на неполярной колонке RTX-5MS (95% полидиметилсилоксан, 5% полидифенилсилоксан). Для анализа использовали следующее программирование температуры: начальная температура – 140 °С, 5 минут; скорость нагрева 10 °С/мин; конечная температура – 280 °С, 5 минут. Деление потока при вводе – 1:50, объем пробы – 1,0 мкл. Температура инжектора – 250 °С, источника ионов – 200 °С, ионизация

электронным ударом при энергии электронов 70 эВ. Регистрацию сигнала проводили, начиная с третьей минуты анализа.

По описанной методике были проанализированы образцы липидного сырья, полученного с использованием трех отобранных в ходе скрининга перспективных штаммов-продуцентов. Результаты анализа представлены в таблице 5.1

Таблица 5.1 – Результаты определения жирнокислотного состава липидов, продуцированных отобранными штаммами

Наименование кислоты	Содержание, %		
	<i>Laetiporus sulphureus</i> МТ-11.29	<i>Trametes hirsuta</i> МТ-20.20	<i>Fomes fomentarius</i> МТ-4.09
C8:0	0,0	0,1	0,1
C10:0	0,0	0,1	0,1
C12:0	0,0	0,2	0,1
C12:0 DMA	0,0	0,1	0,1
C14:0	0,7	2,7	0,8
C14:0 acid	0,0	0,1	0,0
ai-C15:0	0,0	0,1	0,1
C15:0	1,1	1,3	0,9
C16:1c	0,0	0,6	0,7
C16:1t	0,5	0,5	0,0
C16:0	19,9	19,4	19,6
C16:0 acid	0,7	1,5	0,0
ai-C17:0	0,4	0,2	0,3
C17:0	0,3	0,3	0,0
2-OH-C16:0	0,0	0,3	0,0
C18:3n6	1,6	0,0	0,0
C18:2n6	51,8	51,2	61,0
C18:3n3	12,7	11,1	0,0
C18:1n9	0,0	0,0	11,4
C18:0	3,1	1,9	2,5
C18:2 acid	0,0	0,0	2,1

продолжение таблицы

C18:2n6t acid	3,2	7,8	0,0
C20:3n6	0,8	0,0	0,0
C20:3n6	0,5	0,0	0,0
C20:3n6	0,5	0,0	0,0
C20:0	0,0	0,2	0,0
C22:0	1,6	0,2	0,1
C24:0	0,7	0,1	0,2

По данным анализа состава жирных кислот, входящих в липиды, продуцируемые отобранными штаммами, можно сделать вывод, что для всех трех штаммов основными компонентами предельные кислоты C16:0, C18:0, а также непредельные - C18:3, C18:2 и C18:1.

Отсутствие в составе сырья значительных количеств жирных кислот, содержащих 20 и более атомов углерода, позволяет сделать вывод о том, что липидное сырье, получаемое с использованием отобранных штаммов пригодно для последующей каталитической переработки в низкозастывающие моторные топлива.

### 5.3 Исследование физико-химических характеристик и показателей наиболее подходящего нефтяного и растительного сырья

В ФГУП «НИИСУ» на испытания были представлены 5 образцов липидов грибов в количестве по 50 мл каждого образца, 2 образца дизельной фракции по 1 литру каждого образца и образец легкого газойля каталитического крекинга в количестве 300 мл (акт передачи образцов № 1/0983-2014/4455/340 от 10 апреля 2015 г.) Образцы представлены МГУ им. М.В. Ломоносова.

При аналитическом контроле минерального сырья, используемого для получения авиакеросинов и дизельных топлив с помощью процессов гидроконверсии и гидроизодепарафинизации, необходимо использовать

основные методы испытаний, регламентированные нормативными документами на реактивное (ГОСТ 10227) и дизельное топливо (ГОСТ 305), которые будут учитываться при выборе параметров вторичных технологических процессов [5]. Такими показателями являются: вязкость кинематическая, плотность, фракционный состав, массовая доля серы.

При аналитическом контроле растительного сырья (липидов грибов), кроме вышеуказанных показателей необходимо определить содержание серы, фосфора и металлов.

### 5.3.1 Исследование физико-химических характеристик и показателей растительного сырья

Растительные масла – продукты, извлекаемые из масленичного сырья состоящие в основном (на 95-97%) из триглицеридов, восков и фосфатидов, а также свободных жирных кислот, липохромов, токоферолов, витаминов и других веществ, придающих маслам окраску, вкус и запах [6].

### 5.3.2 Методы испытания и их описание

Образцы липидов исследовались в лаборатории ФГУП «НИИСУ» по следующим физико-химическим показателям:

- плотность при 15 °С и 20°С по ASTM D 4052;
- вязкость кинематическая при температуре 20 °С и 40 °С по ГОСТ 33;
- элементный состав образцов (определялся на аппарате СПЕКТРОСКАН МАКС-GV по Методике М-049-ЭМП/02).

*Плотность масел* определялась на приборе ДМА 500 – плотномер (денситометр) компактный цифровой, имеющий интерфейс для беспроводной печати и обмена данными с ПК, заводской номер 81479061.

Принцип действия плотномера основан на измерении частоты колебаний U-образной измерительной трубки, вызываемых электромагнитным генератором. Под воздействием возбуждающего поля пустая измерительная трубка колеблется с собственной частотой, а при

заполнении трубки исследуемым веществом частота колебаний изменяется в зависимости от массы (плотности) исследуемого вещества. Подобно маятнику, чем больше плотность образца, а значит и его масса, заключенная в трубке, тем ниже частота колебаний. Для пересчета частоты колебаний в цифровое значение плотности используются данные предварительной калибровки.

Ошибки, связанные с вязкостью, корректируются автоматически. Встроенный платиновый термометр (Pt 100) в сочетании с холодильником на элементах Пельтье гарантирует исключительно точное термостатирование образца.

#### *Методика определения*

При выбранной температуре измерения выполняется проверка плотности по воде и/или воздуху.

В меню аппарата выбирается температура определения плотности образца (15 °С или 20 °С). Измерительную ячейку заполняют образцом равномерно и без пузырьков. Анализируемый образец (1-2 мл) шприцом непрерывно вводится в адаптер аппарата, до тех пор, пока из выпускного адаптера в силиконовом шланге не появится капля. После проверки прибором правильности заполнения ячейки образцом и его термостатирования на экран выводится результат измерения.

Исследованный образец удаляют из измерительной ячейки, вводя в нее воздух при помощи шприца. Затем ячейку промывают растворителем и продувают воздухом.

*Вязкость кинематическая* определялась при температуре 20 °С и 40 °С по ГОСТ 33 (ИСО 3104) «Нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической вязкости и расчет динамической вязкости». Стандарт устанавливает метод определения кинематической вязкости у жидких нефтепродуктов, прозрачных и непрозрачных жидкостей измерением времени истечения определенного объема жидкости под действием силы тяжести через калиброванный стеклянный капиллярный



вискозиметр при постоянной температуре. Величина кинематической вязкости (в мм<sup>2</sup>/с) жидкостей, при этом, определяется произведением измеренного времени истечения на постоянную прибора. В настоящей работе для измерения вязкости масел использовались капиллярные вискозиметры типа ВПЖ-2 и ВПЖ-4 (ГОСТ 10028) обеспечивающие варьирование температуры исследуемой жидкости в пределах 20-40 °С. Измерение температуры осуществлялось посредством термометров типа ТИН-10 (ГОСТ 400) с точностью ±0,05 °С.

*Элементный состав* образцов определялся на портативном рентгенофлуоресцентном кристалл-дифракционном сканирующем спектрометре серии «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV» (Свидетельство о поверке № 0013733 действителен до 20.02.2016 г.) по Методике М-049-ЭМП/02. Номер методики в федеральном реестре ФР.1.31.2014.17348. Методика предназначена для измерений массовой доли элементов, начиная с магния (по таблице Д.И. Менделеева) в нефти или нефтепродуктах.

Спектрометр позволяет определять содержание элементов в диапазоне от Na до U в веществах, находящихся в твердом, порошкообразном, растворенном состояниях, а также нанесенных на поверхности или осажденных на фильтры. Принцип действия рентгеновского спектрометра основан на облучении образца первичным излучением рентгеновской трубки, в результате чего сам образец начинает флуоресцировать в рентгеновском диапазоне. Спектральный состав этого вторичного излучения адекватно отражает элементный состав анализируемого образца. Измерение интенсивности вторичного флуоресцентного излучения от образца на длинах волн, соответствующих определяемым элементам, и последующем расчете массовой доли этих элементов по предварительно построенной градуировочной характеристике, представляющей собой зависимость содержания определяемого элемента от измеренной интенсивности. Вторичное флуоресцентное излучение разлагается в спектр с помощью кристалла-анализатора. Благодаря этому рентгенофлуоресцентный

спектрометр обладает высокой способностью к разделению спектральных линий, а значит и возможностью точного анализа сложных многокомпонентных смесей веществ.

#### *Методика определения*

Пробу анализируемого образца (2 мл) заливают в кювету, кювета помещается в прободержатель и далее в спектрометр. В спектрометр помещается эталонный образец. Анализ образцов выполняется автоматически по заданной программе. При использовании разбавления полученный результат анализа умножается на коэффициент разбавления. В зависимости от целей анализа, методика позволяет определять массовую долю одного или нескольких элементов.

### 5.3.3 Результаты испытаний растительного сырья

Результаты испытаний образцов представлены в таблицах 5.2 и 5.3.

Как видно из данных таблиц 1 и 2, исследованные образцы липидов грибов различались по плотности, значения которой находились в пределах от 0,9150-0,9221 г/см<sup>3</sup> при 15 °С и 0,9118-0,9188 г/см<sup>3</sup> при 20 °С. Вязкость изменялась в пределах 58,71 - 79,51 мм<sup>2</sup>/с при 20 °С и 28,0- 36,0 мм<sup>2</sup>/с при 40°С. Элементный состав изменялся в следующих пределах:

- цинк - 0,000129-0,000393 % масс.;
- фосфор - 0,000110 - 0,001087 % масс.;
- магний - 0,53200- 0,80094 % масс.;
- кальций и сера обнаружены только в образце 5 в количестве 0,000130 и 0,0057 % масс. соответственно.

Таким образом установлено, что в исследованных образцах растительных масел практически отсутствует сера, однако вязкость их значительно выше, чем у дизельного топлива, и составляет порядка 60-70 мм<sup>2</sup>/с, тогда как в соответствии с требованиями ГОСТ 305-82 на дизельное арктическое топливо значение вязкости должно находиться в пределах 1,5-4,0 мм<sup>2</sup>/с при 20 °С, а согласно ГОСТ 10227-86 кинематическая вязкость

топлива РТ, должна быть не менее 1,25 мм<sup>2</sup>/с при 20 °С. Масла с высокой вязкостью с одной стороны, характеризуются хорошими смазывающими свойствами, а с другой, вызывают повышенную склонность к нагарообразованию за счет продуктов полимеризации триглицеридов [7]. Высокая вязкость является одним из основных сдерживающих факторов применения растительных масел (как правило, рапсового) в качестве компонента топлива и требует его переработки.

## 5.4 Исследование физико-химических характеристик и показателей нефтяного сырья

### 5.4.1 Методы испытания и их описание

В ФГУП «НИИСУ» на испытания были представлены следующие образцы нефтяного сырья:

- 2 образца дизельной фракция прямой перегонки нефти;
- 1 образец легкого газойля каталитического крекинга (ЛГКК).

Образцы нефтяного сырья исследовались в лаборатории ФГУП «НИИСУ» по следующим физико-химическим показателям:

- плотность при 15 °С и 20 °С по ASTM D 4052 (определялась на приборе ДМА 500);
- вязкость кинематическая при температуре 20 °С и 40 °С по ГОСТ 33;
- массовая доля серы (определялась на аппарате СПЕКТРОСКАН МАКС-GV по Методике М-049-ЭМП/02);
- фракционный состав по ASTM D 4052, ГОСТ 2177-99 (А и Б).

*Фракционный состав* образцов определялся на автоматическом аппарате для определения фракционного состава нефтепродуктов модели OptiDist заводской № 05366 (аттестат № 242-2111/2014 выдан 31.10.2014 г.).

Таблица 5.2 – Физико-химические свойства исследованных липидов грибов

Показатели	Образец 1			Образец 2			Образец 3		
	Определение 1	Определение 2	Среднее значение	Определение 1	Определение 2	Среднее значение	Определение 1	Определение 2	Среднее значение
1. Плотность, г/см <sup>3</sup>									
- при 15 °С,	0,9221	0,9220	0,9221	0,9150	0,9151	0,9151	0,9219	0,9219	0,9219
- при 20 °С	0,9188	0,9188	0,9188	0,9118	0,9117	0,9118	0,9187	0,9187	0,9187
2. Вязкость кинематическая, мм <sup>2</sup> /с									
- при 20 °С	58,71	58,73	58,72	79,49	79,51	79,50	58,14	58,10	58,12
- при 40 °С	28,23	28,15	28,19	36,00	35,93	35,93	28,07	27,99	28,04
3. Элементный состав, % масс:									
- цинк;	0,000202	0,000220	0,000211	0,000149	0,000129	0,000139	0,000176	0,000170	0,000173
- кальций;	0	0	0	0	0	0	0	0	0
- фосфор;	0,000114	0,000110	0,000112	0,000261	0,000261	0,000261	0,000322	0,000340	0,000331
- магний;	0,60659	0,60672	0,60665	0,58813	0,58825	0,58819	0,67320	0,67314	0,67317
- сера	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Таблица 5.3 – Физико-химические свойства исследованных образцов липидов грибов

Показатели	Образец 4			Образец 5		
	Определение 1	Определение 2	Среднее значение	Определение 1	Определение 2	Среднее значение
1. Плотность, г/см <sup>3</sup> - при 15 °С, - при 20 °С	0,9155 0,9124	0,9155 0,9125	0,9155 0,9125	0,9214 0,9182	0,9215 0,9181	0,9215 0,9182
2. Вязкость кинематическая, мм <sup>2</sup> /с - при 20 °С - при 40 °С	70,43 30,91	70,40 30,88	70,42 30,90	60,48 27,54	60,40 27,60	60,44 27,57
4. Элементный состав, % масс: - цинк; - кальций; - фосфор; - магний; - сера	0,0002100 0 0,000565 0,53200 0	0,000170 0 0,000565 0,53216 0	0,000190 0 0,000565 0,53208 0	0,000383 0,000128 0,001087 0,80094 0,0057	0,000393 0,000130 0,001077 0,80084 0,0050	0,000386 0,000129 0,001082 0,80089 0,0056

В основе всех методов определения фракционного состава нефти лежит дистилляция – физический метод разделения сложной смеси углеводородов нефти на отдельные фракции с различными температурными интервалами кипения путем испарения нефти и последующей дробной конденсацией образовавшихся паров.

Методика определения.

В специальный мерный цилиндр заливают 100 мл исследуемого образца, устанавливают в аппарат, который контролирует количество образца. После того как на табло высветится подтверждение правильности требуемого объема, топливо переливают в колбу и устанавливают стеклянное оборудование в гнездо для разгонки. После чего указывают группу продукта для разгонки и нажимают кнопку пуск. Анализ фракционного состава нефти или любых светлых нефтепродуктов ведется в полностью автоматическом режиме. После программной проверки соответствия установленного оборудования выбранному продукту и правильности монтажа всех узлов запускается полностью автоматический цикл анализа, включающий контроль температуры нагревателя, времени до начала кипения, температуры падения первой капли (начало кипения), скорости разгонки, температуры паров, конца кипения по падению температуры паров или датчику последней капли.

#### 5.4.2 Результаты испытаний нефтяного сырья

Результаты испытаний образцов нефтяного сырья представлены в таблице 5.4.

Результаты испытаний показали, что кинематическая вязкость при 20 °С в исследованных образцах изменялась в пределах 1,86- 4,29 мм<sup>2</sup>/с, плотность - в пределах 809,9-880,9 при 15 °С и 806,3- 880,0 при 20 °С. Массовая доля серы изменялась в пределах 0,16- 4,29 %.

Таблица 5.4 – Физико-химические показатели дизельных фракций прямой перегонки нефти и легкого газойля каталитического крекинга (ЛГКК)

Наименование показателя	Дизельная фракция прямой перегонки нефти						Легкий газойль каталитического крекинга			Топливо РТ
	Образец 1			Образец 2			Определение 1	Определение 2	Среднее значение	
	Определение 1	Определение 2	Среднее значение	Определение 1	Определение 2	Среднее значение				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1. Кинематическая вязкость при 20°C, мм <sup>2</sup> /с	2,27	2,31	2,29	1,86	1,89	1,88	3,89	3,85	3,87	Не менее 1,25
2. Плотность, г/см <sup>3</sup> - при 15 °С;	809,9	809,6	809,8	821,2	821,0	821,1	880,9	880,5	880,7	-
- при 20 °С	806,0	806,3	806,2	822,6	822,5	822,5	880,0	880,0	880,0	Не менее 775,0
3. Массовая доля серы, %	1,50	1,45	1,48	0,16	0,20	0,18	4,29	4,27	4,28	Не более 0,1

Продолжение таблицы 5.4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
4. Фракционный состав Температура начала кипения (ТНК)										Не ниже
5%	153,6	153,2	153,4	149,3	149,0	149,2	161,4	161,6	161,5	135
10%	165,0	164,7	164,9	159,9	159,6	159,8	178,5	178,2	178,3	-
15%	170,5	169,9	170,3	165,8	165,9	165,9	187,5	187,0	187,3	175
20%	174,4	173,9	174,6	170,1	170,3	170,2	194,7	194,6	194,6	-
30%	178,6	178,3	178,5	173,6	173,3	173,5	203,0	203,4	203,2	-
40%	186,8	186,7	186,7	181,7	181,5	181,6	223,0	223,6	223,3	-
50%	195,8	195,5	195,7	190,4	190,0	190,2	246,4	246,0	246,2	-
60%	205,8	206,2	206,0	199,8	199,2	199,5	269,7	269,5	269,6	225
70%	218,8	216,0	219,0	210,4	210,8	210,6	290,4	290,8	290,6	-
80%	235,8	235,6	235,7	230,1	230,7	230,3	309,5	309,0	309,3	-
85%	263,9	263,5	263,7	257,9	257,6	257,7	328,9	328,4	328,6	-
90%	285,0	285,3	285,2	278,8	278,9	278,8	338,7	338,9	338,6	-
93%	310,8	311,6	311,2	305,6	305,0	305,3	349,8	349,4	349,6	270
95%	329,9	331,2	331,1	324,4	324,6	324,5	357,7	357,9	357,8	-
(ТКК)	347,4	348,3	347,8	340,1	340,0	340,0	365,0	365,4	365,2	-
	365,9 (96,9%)	366,6 (96,8%)	366,3 (96,8%)	357,5 (96,7%)	357,7 (96,8%)	357,6 (96,8%)	374,0 (97,0%)	374,6 (97,0%)	374,3 (97,0%)	98% - 280



Для получения топлив, отвечающих современным требованиям к экологическим и эксплуатационным характеристикам, гидрогенизационные процессы являются наиболее подходящими процессами. Вовлечение в переработку тяжелого сырья, включающего в себя различные типы высших углеводородов, олигомерных и полимерных соединений (асфальтены, смолы и полиароматические конденсированные углеводороды нефтяного сырья; парафиновые воски из продуктов процесса Фишера-Тропша; отходы, липиды, биополимеры, содержащиеся в лигноцеллюлозном сырье, биомасса водорослей и др.) требует разработки новых подходов к созданию процессов и катализаторов [8]. Высокая молекулярная масса и большой размер молекул сырья, способность к агрегации при изменении состава реакционной среды в условиях гидропроцессов приводит к дезактивации и отравлению катализатора. Кроме того, имеет место низкая активность катализатора по отношению к крупным молекулам из-за диффузионных ограничений. Тяжелые компоненты сырья блокируют активные центры катализатора гидропереработки и резко уменьшают хемосорбцию и активацию водорода, что требует существенного повышения парциального давления водорода для поддержания требуемого уровня хемосорбции и активации последнего [9].

Как следует из полученных результатов исследованные образцы дизельных фракций прямой перегонки нефти и легкого газойля каталитического крекинга имеют высокие значения температуры перегонки (таблица 5.4). Так, для ЛГКК при температуре 290,6 °С перегоняется только 60%.

Следует учитывать, что сложнее всего поддается переработке легкий газойль каталитического крекинга (ЛГКК) ввиду его высокой плотности, большому содержанию серы и ароматических углеводородов. Это подтверждается также результатами эксперимента [10], которые показали, что фракция 132-290 °С ЛГКК может быть полностью вовлечена в производство дизельных топлив без значительного снижения качества

конечного продукта. Фракции ЛГКК, выкипающие при температурах выше 290 °С, содержат в себе значительное количество устойчивых к гидрооблагораживанию полициклических ароматических углеводородов и серосодержащих соединений. Наличие этих соединений приводит к необходимости значительного ужесточения режимов установки гидроочистки.

Использование дистиллята легкого газойля с концом кипения 290 °С, существенно облегчает работу установки и позволяет вовлечь ЛГКК в производство товарного дизельного топлива в объеме более 50%. Вследствие, высокой теплоты реакции гидрирования ароматических углеводородов сырья, авторы [10] рекомендуют проводить процесс гидроочистки в двух последовательных реакторах с применением квенчинга.

#### Выводы по разделу 5

Процесс твердофазного культивирования испытан с использованием различных субстратов, наиболее пригодным для дальнейшей работы признан жмых семян подсолнечника с добавкой соломы в качестве ускорителя роста и разрыхлителя.

В качестве продуцентов липидов для конверсии биомассы на созданном лабораторном стенде использованы штаммы *Laetiporus sulphureus* МТ-11.29, *Trametes hirsuta* МТ-20.20 и *Fomes fomentarius* МТ-4.09 как обладающие наибольшей продуктивностью по липидам и наиболее технологичные.

Для решения технологических задач по наработке липидного сырья для последующей гидропереработки рекомендован метод холодного отжима.

Проведен анализ содержания остатков жирных кислот в липидах грибов, показано, что основными компонентами являются предельные кислоты С16:0 и С18:0, а также непредельные С18:3, С18:2 и С18:1.

Настоящий раздел отчета выполнен Федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего профессионального

образования "Российский государственный университет нефти и газа имени и. М. Губкина" (РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина) в соответствии с договором между МГУ им. М.В.Ломоносова и РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина №0981-2014 (0074/382-14) и Федеральным государственным унитарным предприятием «Научно-исследовательский институт стандартизации и унификации»(ФГУП «НИИСУ») договор в соответствии с договором между МГУ и ФГУП «НИИСУ» № 0983-2014 от 19.12.2014.

## 6 Изготовление и монтаж экспериментальной лабораторной установки получения низкозастывающих моторных топлив из растительного и нефтяного сырья

Для получения низкозастывающих моторных топлив из растительного и нефтяного сырья мощностью 0,1 кг/час была изготовлена и смонтирована экспериментальная лабораторная установка ЭЛУПМТ.0000.000.

Приемку экспериментальной лабораторной установки получения моторных топлив осуществляла комиссия, назначенная приказом директора ИНХС РАН. Комиссия провела проверку изделия по традиционной в нефтехимической отрасли схеме: проверке подвергались наличие чертежей деталей, сборочного чертежа, спецификации, инструкции по обслуживанию, инструкции по технике безопасности, соответствие состава и комплектности, работоспособность изделия.

Комиссией было установлено, что состав и комплектность документации на Экспериментальную лабораторную установку получения моторных топлив соответствуют требованиям технической документации. Экспериментальная лабораторная установка на основе изделия ЭЛУПМТ.0000.000 предназначена для переработки углеводородного, растительного и смесового сырья с получением углеводородных топливных фракций. На установке возможно осуществление процесса гидроконверсии различных типов сырья в следующих условиях: давление до 10МПа; температуры 200-400°C; объемная скорость подачи сырья – от 0,1 до 3,0 ч<sup>-1</sup>; - соотношение водорода к сырью до 2500 нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>.

С использованием данной установки разрабатываемый технологический процесс должен обеспечить следующие показатели качества при получении моторных топлив:

для низкозастывающих авиакеросинов:

- содержание ароматических соединений не более 5,0 % об.;
- кинематическая вязкость при минус 40 °С не более 16 мм<sup>2</sup>/с.
- содержание серы не более 0,001 % мас.;

- высота некоптящего пламени, не менее 20 мм;
- температура начала кристаллизации не выше минус 60 °С;
- температура вспышки не ниже 45 °С;
- плотность – не ниже 0.81 г/мл;
- теплота сгорания – не ниже 42900 кДж/кг.

для низкозастывающих дизельных топлив:

- содержание ароматических соединений не более 5,0 % об.;
- кинематическая вязкость при 20 °С не более 4 мм /с;
- содержание серы не более 0,001% масс.;
- цетановое число не менее 50;
- предельная температура фильтруемости не выше минус 50 °С;
- температура помутнения не выше минус 40 °С;
- температура вспышки не ниже 30 °С.

Экспериментальная лабораторная установка оборудована всеми предусмотренными узлами и агрегатами, обеспечивающими его функционирование. Материалы, использованные при изготовлении установки и особенности его конструкции обеспечивают соответствие технических характеристик, заявленных в конструкторской документации:

Акт изготовления экспериментальной лабораторной установки получения моторных топлив представлен в приложении В.

На рисунке 6.1 представлена фотография изготовленной и смонтированной Экспериментальной лабораторной установки.



Рисунок 6.1 – Экспериментальная лабораторная установка получения моторных топлив ЭЛУПМТ.0000.000

Данные работы плана-графика были выполнены с привлечением средств из внебюджетных источников. Объем привлеченных внебюджетных

средств составил 1425690 рублей. Акт и бухгалтерская справка представлены в комплекте документов.

#### Выводы по разделу 6

В соответствии с планом-графиком работ была изготовлена и смонтирована экспериментальная лабораторная установка ЭЛУПМТ.0000.000 для получения низкозастывающих моторных топлив из растительного и нефтяного сырья мощностью 0,1 кг/час.

Настоящий раздел отчета выполнен Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Ордена Трудового Красного Знамени Институтом нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН) в соответствии с договором между МГУ им. М.В.Ломоносова и ИНХС РАН № 0980-2014 от 19.12.2014 г.

## 7 Изготовление и монтаж экспериментального лабораторного стенда твердофазной ферментации

### 7.1. Изготовление и монтаж

Продолжением исследований по методикам культивирования липогенных грибов является переход к интенсивным методам культивирования в управляемых биореакторах. Для методики погружённого культивирования грибов проблема интенсификации решается путем тонкого учета технологических параметров. Для методики твердофазного культивирования базидиомицетов необходима оригинальная концепция аппаратного решения.

Такое решение было реализовано в конструкции биореактора твердофазного культивирования как изделие ПРФК-Ф-03.02.00.

Для приемки Лабораторного стенда приказом по РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина была назначенная комиссия. Комиссия провела проверку изделия по традиционной в нефтехимической отрасли схеме: наличие чертежей деталей, наличие сборочного чертежа, наличие спецификации, соответствие состава и комплектности, наличие инструкции по обслуживанию, наличие инструкции по технике безопасности, работоспособность.

Комиссией было установлено, что состав и комплектность документации на Лабораторный стенд соответствуют требованиям технической документации. Лабораторный стенд на основе изделия ПРФК-Ф-03.02.00 предназначен для проведения экспериментальных исследований по наращиванию чистых культур высших грибов на твердом субстрате и синтезу липидов в их вегетативном мицелии. Лабораторный стенд позволяет реализовывать различные параметры твердофазного культивирования с поддержанием асептических условий. Конструкция биореактора позволяет регулировать интенсивность перемешивания, температуру внутренней среды и аэрации.



Биореактор представляет собой цилиндрический сосуд, состоящий из корпуса и фланцев. Корпус выполнен из отрезка стеклянной трубы. Верхний и нижний фланцы выполнены из нержавеющей стали и стянуты между собой тремя шпильками. Между металлическими фланцами и стеклянным корпусом установлены кольцевые эластичные прокладки. Геометрические размеры узлов и деталей биореактора соответствуют эскизной конструкторской документации.

Через центр верхнего фланца проходит вал мешалки. Место сочленения вала и фланца герметизировано втулкой с двумя парами подшипников скольжения. Наличие штуцера на боковой стенке корпуса втулки позволяет присоединить гибкий шланг и нагнетать стерильный воздух в зазор между парами подшипников, обеспечивая сохранность асептических условий внутренней камеры биореактора. На валу с помощью штифтов зафиксированы две шнековые мешалки. Нижний конец вала фиксируется подпятником в центре нижнего фланца. Штифтовое крепление позволяет перемещать мешалки вдоль оси мешалки или заменять их перемешивающими устройствами другой конструкции.

Верхний и нижний фланцы оборудованы штуцерами и портами.

Лабораторный стенд оборудован всеми предусмотренными дополнительными узлами и агрегатами, обеспечивающими его функционирование. Материалы, использованные при изготовлении биореактора и особенности его конструкции обеспечивают соответствие технических характеристик Лабораторного стенда, заявленным в конструкторской документации:

- рабочее давление – 20 кПа,
- рабочая температура 25-29 °С,
- точность регулировки температуры  $\pm 0,2$  °С,
- рабочий объем – 8 дм<sup>3</sup>,
- скорость вращения вала мешалки 10-300 об./мин.,
- электропитание – 220 В/50 Гц,

– режим стерилизации автоклавированием – 121 °С/1 атм.

Лабораторный стенд твердофазного культивирования грибов для получения липидосодержащего сырья полностью работоспособен и может быть использован для следующих целей: наращивания биомассы вегетативного мицелия высших грибов на твердом субстрате и в жидкой среде, получения хозяйственно ценных метаболитов, включая липиды, наращивания посевного материала для дальнейшего масштабирования процесса культивирования высших грибов, получения субстрата для выращивания плодовых тел высших грибов.

В ходе приемки реактора комиссия внесла в акт следующие замечания и дополнения: в конструкторской документации и описании РТК следует отметить, что изделие ПРФК-Ф-03.02.00 выполнено в конструктивном варианте без несущей пространственной рамы для фиксации корпуса и дополнительных узлов; предлагалось ввести в название изделия термин «универсальный», т.к. конструктивные особенности реактора позволяют использовать его не только для твердофазного, но и для смешанного (гибридного) культивирования грибов и бактерий.

Акт изготовления экспериментального лабораторного стенда твердофазной ферментации представлен в приложении Г.

## 7.2 Обоснование направления расходования внебюджетных средств при выполнении работ, описанных в разделе

При выполнении работ этапа № 2 по Соглашению о предоставлении субсидии от 20.10.2014 г. № 14.607.21.0074 были израсходованы внебюджетные средства (средства, полученные от приносящей доход деятельности, расходование которых не противоречит Бюджетному кодексу Российской Федерации, на материально-техническое обеспечение экспериментальных работ этапа в виде амортизационных отчислений на экспериментальное оборудование, использованное при проведении вышеперечисленных работ.

Обоснование необходимости использования оборудования, привлеченного за счет внебюджетных средств, при изготовлении экспериментального лабораторного стенда приведены в Таблице 7.1.

Таблица 7.1 – Использование экспериментального оборудования для выполнения работ по ПНИ

№ п/п	Оборудование (нематериальный актив)	Применение
1	Автоматическая дистилляционная установка для фракционирования нефтей, нефтяных остатков и других высококипящих углеводородных смесей и гетеросоединений i-Fischer Dist-5236MC-1 ltr	Установка была использована для обработки экстрактов липидов грибов в ходе проведения пробных процессов ферментации твердого сырья. С использованием установки проводилась отгонка растворителя, а также сушка полученного экстракта до постоянной массы под вакуумом при контролируемом нагреве.
2	Комплекс для измерения и регулирования давления и расхода газа	Комплекс был использован для регулируемой подачи сжатого воздуха в Лабораторный стенд при опрессовке биореактора, а также при проведении пробных процессов ферментации.
3	Комплекс для проведения параллельной ферментации микроорганизмов BioFlo 115	Комплекс для параллельной ферментации микроорганизмов был использован в составе Лабораторного стенда твердофазной ферментации как средство контроля и поддержания температуры внутри биореактора, средство контроля скорости перемешивания ферментационной массы.

Перечень закупленного за счет внебюджетных средств оборудования необходимого для работы экспериментального лабораторного стенда твердофазной ферментации с обоснованием необходимости приобретения приведен в Таблице 7.2. Все закупленное оборудование было использованы при пробных запусках процесса твердофазной ферментации, а также будет использовано по прямому назначению на следующих этапах.

Таблица 7.2 – Закупка экспериментального оборудования для выполнения работ по ПНИ

№ п/п	Оборудование (нематериальный актив)	Применение
1	Лабораторные весы A&D GX-6100 с поверкой	Взвешивание субстрата, минеральных компонентов питательных сред, измерение массы полученной биомассы грибов-продуцентов и выделенного сухого экстракта.
2	Шейкер орбитальный Ditabis MO10	Подготовка посевного материала в качалочных колбах, предназначенного для засева твердого субстрата в процессе ферментации на Лабораторного стенде.
3	Аналитическая просеивающая машина Retsch AS-200 tap с комплектом сит	Фракционирование твердого субстрата перед загрузкой в биореактор.
4	Планетарная мономельница Fritsch Pulverisette-6 с аксессуарами	Измельчение твердых субстратов, предназначенных для переработки в процессе твердофазного культивирования, измельчение комплексных добавок к питательной среде (соевая мука), измельчение сухой биомассы грибов-продуцентов перед экстракцией.

Также к выполнению работ за счет внебюджетных средств были привлечены сотрудники РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина. Перечень выполненных ими работ приведен в таблице 7.3.

Таблица 7.3 – Перечень работ, выполненных сотрудниками РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина и оплаченных за счет внебюджетных средств

№ п/п	Сотрудник	Перечень работ
1	Голышкин А.В.	Изготовление корпуса биореактора на производственной базе РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина. Согласование работ с цехом обработки материалов. Монтаж биореактора, интеграция его в состав лабораторного стенда.
2	Зиангирова М.Ю.	Проведение пробных процессов ферментации в ходе наладки лабораторного стенда, выдача заключений по доработке отдельных технологических узлов. Подготовка посевного материала для пробных процессов ферментации.
3	Бескорвайная Д.А.	Проведение измерений параметров пробных процессов ферментации, исследование влияния режимов работы лабораторного стенда на состояние культуры грибов-продуцентов.

4	Барков А.В.	Расчет конструкции биореактора для твердофазной ферментации, обеспечивающего оптимальные параметры процесса. Теоретическое обоснование и расчет процесса смешанной (гибридной) ферментации.
5	Иванов Е.В.	Исследование параметров процесса стерилизации биореактора и коммуникаций лабораторного стенда. Подготовка сырья для пробных процессов ферментации. Контроль чистоты культуры внутри биореактора.

Бухгалтерская справка ВБС и распределение внебюджетных расходов по видам работ представлены в составе сопроводительной отчетной документации.

#### Выводы по разделу 7

В соответствии с планом-графиком работ был изготовлен и смонтирован экспериментальный лабораторный стенд твердофазной ферментации на основе изделия ПРФК-Ф-03.02.00 предназначенный для проведения экспериментальных исследований по наращиванию чистых культур высших грибов на твердом субстрате и синтезу липидов в их вегетативном мицелии.

Настоящий раздел отчета выполнен Федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего профессионального образования "Российский государственный университет нефти и газа имени И. М. Губкина" (РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина) в соответствии с договором между МГУ им. М.В.Ломоносова и РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина №0981-2014 (0074/382-14)

## 8 Проведение исследования состава и свойств выбранных образцов нефтяного и растительного сырья

### 8.1 Общая характеристика и состав производственного объекта, краткое описание технологического процесса перегонки сырья

ООО НПП «НОУпром» г. Краснодар спроектировало в 2005 году малогабаритную бензино-дизельную двухколонную установку, далее установка БДУ- 2К, с узлом подготовки нефти УПН-1М рассчитанную на первичную перегонку 48 м<sup>3</sup> /сутки нефти и/или газового конденсата с помощью ее нагрева огневым нагревателем углеводородов с получением товарных продуктов-бензиновой фракции, дизельного топлива и мазута методом ректификации с последующей конденсацией паров легких фракций и охлаждением готовой продукции.

В 2007 году на промышленной площадке ООО «Бологое нефтепродукт» был закончен строительством и принят в эксплуатацию производственный комплекс по первичной переработке нефти и/или газового конденсата, в его состав входили:

Комплектная малогабаритная установка БДУ-2К с насосной;

Операторная;

Котельная;

Резервуарный парк темных и светлых нефтепродуктов суммарной емкостью;

Подъездные ж/д пути со сливо-наливной эстакадой;

Административное помещение с испытательной аналитической лабораторией.

Установка по первичной переработке нефти рисунке 8.1 представляет собой два основных технологических блока с максимальной температурой нагрева сырья до 360 °С, рабочим давлением паров углеводородов не превышающим 0,05 МПа. потребляющая 200-300 кг/час пара низкого давления, с суммарной установленной мощностью эл/двигателей – 91,47 кВт.

Перед поступлением в первый блок исходное сырье нагревается рекуперативным теплом отходящих нефтепродуктов и водяным паром от запроектированной котельной.

В колонном аппарате К1 нагретое сырье разделяется на два потока – бензиновую фракцию и печное топливо. Далее, печное топливо нагревается в печи АНУ 1,25В0М и подается во второй технологический блок на колонный аппарат К2, где разделяется на дизельную и мазутную фракцию.

Установка БДУ-2К при суточной перегонке 48 м<sup>3</sup> газового конденсата и/или низкосернистой нефти позволяет получать 8,16 м<sup>3</sup> бензиновой фракции, 19,2 м<sup>3</sup> дизельной фракции и 20,64 м<sup>3</sup> мазута, потери сырья при переработке не превышают 2%.

Полученные нефтепродукты откачиваются на хранение в резервуарный парк. Товарная продукция подается на наливную эстакаду и загружается в либо ж/д цистерны, либо в автоцистерны.

Для обеспечения установки водяным паром низкого давления запроектирована котельная с котлами Е-1,0/0,9 (ПКН) на жидком топливе производительностью 1,0 т/час.

Предусмотрено резервное электроснабжение от дизель-генератора. Электроснабжение, контроль и управление технологическим оборудованием установки осуществляется из центрального пункта управления отдельно стоящего здания операторной.

Аналитический контроль качества поступающего на переработку сырья и выработанной продукции осуществляется в аккредитованной испытательной лаборатории, являющейся структурным подразделением ООО «Бологоенептепродукт». Аттестат Аккредитации и Область Аккредитации испытательной лаборатории размещены в Приложении Д.

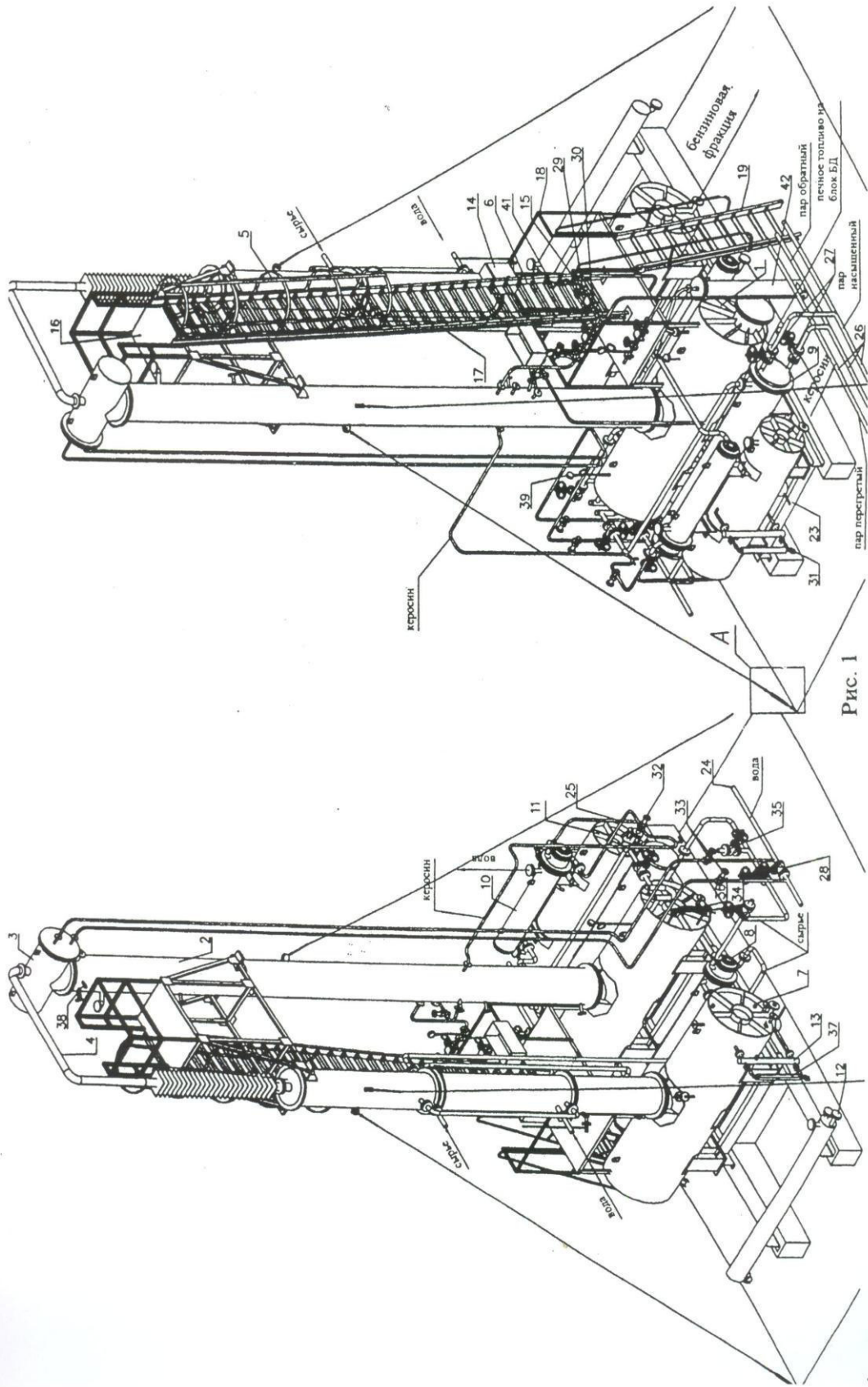


Рис. 1

1-емкость кубовая; 2-колонна ректификационная; 3-дефлегматор; 4-газоход; 5-холодильник; 6-волоотделитель; 7-сборник; 8-теплообменник D325/3; 9-теплообменник D530; 10-теплообменник D325/1,6; 11-сборник керосина; 12-теплообменник D273; 13-указатель уровня; 14-шкаф блока ББ-1; 15-расходомер пара; 16-площадка верхняя; 17-лестница; 18-площадка; 19-лестница; 20-растяжка; 21-талреп; 22-якорь; 23-рама; 24-трубы обвязки водяные; 25-трубы обвязки паровые; 26-трубы обвязки продуктовые; 27-клапан; 28-клапан; 29-клапан; 30-клапан обратный; 31-кран шаровой; 32-задвижка; 33-клапан запорный; 34-запорное устройство; 35-задвижка; 36-указатель уровня; 37-указатель уровня "смакс"; 38-ТТП; 39-манометр; 40-манометр; 41-манометр; 42-дегазатор



## 8.2 Оснащенность лаборатории средствами испытательным оборудованием и стандартными образцами

Наименование испытываемой продукции, видов испытаний и определяемых при этом характеристик (параметров), наименование и основные технические и метрологическими характеристики средств измерений и испытательного оборудования его тип (марка), заводской и инвентарный номер со ссылками на страну, фирму изготовителя и год выпуска номер указаны в Приложении Е.

Наименование, тип и категория стандартного образца, его назначение и метрологические характеристики со ссылками на нормативные документы определяющие порядок и условия применения, сроки годности и даты выпуска экземпляра стандартного образца указаны в Приложении Ж.

## 8.3 Описание использованных методов аналитического контроля

### 8.3.1 Определение плотности при 20°C

Определение плотности нефти и полученных из нее керосиновых и дизельных фракций проводили в соответствии с требованиями ГОСТ 3900-85 «Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности».

Исследуемые образцы нефтепродуктов помещали в теплое помещение и выдерживали там в течение нескольких часов, что позволяло выравнивать температуры образцов и температуры лабораторной посуды и соответствующих приборов.

До начала испытаний термометром ареометра измеряли температуру испытуемого образца, затем в установленный на ровной поверхности стеклянный цилиндр для ареометров наливали 100 мг пробы, избегая образования пузырьков и потерь от испарения.

Чистый и сухой ареометр медленно опускали в стеклянный цилиндр, не допуская смачивания части стержня расположенного выше уровня погружения.

Измеренную температуру испытания округляли до ближайшего значения температуры, указанной в таблице приложения 1 ГОСТ3900-85.

По округленному значению температуры и плотности,  $\rho$ , определенной по шкале ареометра, находили плотность испытуемого продукта при 20°C по таблице того же приложения 1.

### 8.3.2 Определение кинематической вязкости при 40 °С

Определение кинематической вязкости нефти и полученных из нее керосиновых и дизельных фракций проводили в соответствии с требованиями ГОСТ 33-2000 «Нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической вязкости и расчет динамической вязкости».

Вискозиметр предварительно калибровали под условия испытываемых нефтепродуктов, обладающих известными реологическими характеристиками.

До проведения испытаний из образца удаляли воду, осушая его безводным сульфатом натрия, либо, прокаленной крупнокристаллической поваренной солью или прокаленным хлористым кальцием с последующим фильтрованием от солей через бумажный фильтр. Для удаления возможных твердых частиц, образец фильтровали через сито с размером отверстий 75 мкм или бумажный фильтр.

Вискозиметр заполняли испытуемым нефтепродуктом и помещали в жидкостной термостат. Наполненный вискозиметр выдерживали в бане до тех пор, пока он не прогрелся до температуры испытания. После того, как образец достигал температурного равновесия, доводили объем образца до требуемого конструкцией вискозиметра уровня.

При свободном истечении образца определяли с точностью до 0,1 с время, необходимое для перемещения мениска от первой до второй метки. Испытание проводилось дважды по одинаковой процедуре.

Оба полученных значения сравнивали и рассчитывали среднее арифметическое значение двух измерений времени истечения. Если же два измерения не согласовывались, то повторялись определения после тщательной очистки и сушки вискозиметра и фильтрации образцов.

Кинематическую вязкость  $\eta$ , мм<sup>2</sup>/с, рассчитывали по формуле:  $\eta = Ct$ , где:  $C$  - калибровочная постоянная вискозиметра, мм<sup>2</sup>/с<sup>2</sup>;  $t$  - среднее арифметическое значение времени истечения, с.

### 8.3.3 Определение температуры вспышки в закрытом тигле

Определение температуры вспышки в закрытом тигле проводили в соответствии с требованиями ГОСТ6356-75 «Метод определения температуры вспышки в закрытом тигле», с использованием прибора типа ТВЗ.

Прибор ТВЗ установлен на ровном устойчивом столе, в таком месте, где нет заметного движения воздуха, а свет настолько затемнен, что вспышка хорошо видна. Для защиты от движения воздуха прибор с трех сторон окружают экраном.

Испытуемый образец продукта перед испытанием перемешивали в течение 5 мин встряхиванием в склянке, заполненной не более чем на 2/3 ее вместимости.

Образцы нефтепродуктов, содержащие воду в количестве более 0,05 %, обезвоживали свежее прокаленным и охлажденным хлористым натрием, хлористым кальцием или серноокислым натрием или фильтрованием через фильтровальную бумагу, после этого на испытание брали верхний слой. Если предполагалось, что образец нефтепродукта содержит летучие примеси, то обезвоживание и фильтрование солей не проводилось, в этом случае на испытание брался верхний слой образца.

Тигель и крышку прибора промывали растворителем, высушивали, удаляя все следы растворителя, и охлаждали до температуры не менее чем на 17 °С ниже предполагаемой температуры вспышки. Испытуемый продукт наливали в тигель до метки, не допуская смачивания стенок тигля выше указанной метки. Тигель закрывали крышкой и устанавливали в нагревательную ванну, вставляя термометр и зажигая зажигательную лампочку, регулировали пламя так, чтобы форма его была близкой к шару диаметром 3 - 4 мм.

Нагревательную ванну включали и нагревали в тигле испытуемый продукт. Перемешивание вели, обеспечивая частоту вращения мешалки от 1,5 до 2,0 с<sup>-1</sup>, а нагрев продукта - со скоростью от 5 до 6 °С в 1 мин. Измеряли барометрическое давление.

Испытания на вспышку проводили начиная с температуры на 17 °С ниже предполагаемой температуры вспышки и при повышении температуры на каждый 1°С, для продуктов с температурой вспышки до 104 °С, и на каждые 2°С, для продуктов с температурой вспышки выше 104 °С. В момент испытания перемешивание прекращали и приводили в действие расположенный на крышке механизм, который открывает заслонку и опускает пламя. При этом пламя опускалось в паровое пространство.

За температуру вспышки каждого определения принималось показание термометра в момент четкого появления первого (синего) пламени над поверхностью продукта внутри прибора.

При появлении неясной картины вспышки, проводилась последующая вспышка при повышении температуры на 1 или 2 °С. Если при этом вспышка не происходила, испытание повторялось заново.

Вычисляли температуру вспышки с поправкой на стандартное барометрическое давление- 101,325 кПа или 760 мм рт. ст. алгебраическим сложением найденной температуры и поправки, определенной по формуле (1) или (2).

$$\Delta t = \frac{101,325 - P}{3,3} \cdot 0,9, \quad (1)$$

$$\Delta t = 0,0362 (760 - P), \quad (2)$$

где: P - фактическое барометрическое давление в (1) - кПа, (2) - мм рт. ст.

За результат испытания принимали среднее арифметическое не менее двух последовательных определений. Полученное значение температуры вспышки округляли до целого числа.

#### 8.3.4 Определение температуры помутнения.

Определение температуры помутнения проводилось в соответствии с требованием ГОСТ 5066-91 «Топлива моторные. Методы определения температуры помутнения, начала кристаллизации и кристаллизации».

До проведения испытаний из образца, нагретого до температуры 18-20 °С, удаляли воду, осушая его безводным сульфатом натрия, либо, прокаленной крупно кристаллической поваренной солью или прокаленным хлористым кальцием с последующими фильтрованием от солей через бумажный фильтр, помещали его в водяную баню с температурой 80 - 100 °С и выдерживали до тех пор, пока нефтепродукт не нагревался до температуры  $50 \pm 1$  °С.

Для испытания подготавливали две чистые сухие пробирки с двойными стенками, во внутреннюю часть которых наливали испытуемый нефтепродукт.

Каждую из пробирок закрывали корковой пробкой с термометром и мешалкой. Термометр вставляли так, чтобы его ртутный резервуар находился в пробирке на расстоянии 15 мм от дна и на равном расстоянии от стенок.

Вторую пробирку (с термометром и мешалкой) вставляли в качестве прозрачного эталона в штатив для пробирок и размещали в месте хорошего проходящего света.

В сосуд для охлаждающей смеси опускали термометр, наливали спирт и охлаждали его добавлением углекислоты.

Первую пробирку с испытуемым образцом помещали в охлаждающий сосуд через центральное отверстие в его крышке. Уровень налитой в сосуд охлаждающей смеси был на 30-40 мм выше уровня нефтепродукта в пробирке.

Температуру охлаждающей смеси понижали, постепенно добавляя к ней углекислоту так, чтобы температура смеси постоянно была на  $(15 \pm 2)$  °С ниже температуры налитого в пробирку топлива.

Пробирку с испытуемым топливом вынимают из водяной бани, охлаждают до температуры 30-40 °С, а затем помещают в сосуд с охлаждающей смесью.

Температуру охлаждающей смеси в течение всего времени охлаждения поддерживали с точностью  $\pm 2$  °С. За 5 °С до ожидаемой температуры помутнения пробирку вынимали из охлаждающей смеси, протирали снаружи спиртом и далее наблюдали помутнение испытуемого образца.

Проводили два определения. Для второго определения брали новый образец испытуемого нефтепродукта и наливали в предварительно вымытую и высушенную пробирку.

За результат испытания принимали среднее арифметическое результатов двух параллельных определений. Результат округляли до целого числа.

#### 8.3.5 Определение температуры застывания

Определение температуры застывания проводили в соответствии с требованиями ГОСТ 20287-91 «Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания». Метод Б.

До проведения испытаний из образца, нагретого до температуры  $18 \div 20$  °С, удаляли воду, осушая его безводным сульфатом натрия, либо, прокаленной крупно кристаллической поваренной солью или прокаленным хлористым кальцием с последующими фильтрованием от солей через бумажный фильтр.

Обезвоженный продукт наливали в сухую чистую стеклянную пробирку до метки так, чтобы он не растекался по стенкам пробирки.

В пробирку при помощи корковой пробки плотно вставляли соответствующий термометр, укрепляя его так, чтобы он проходил по оси пробирки, а его резервуар находился на расстоянии  $8 \div 10$  мм от дна пробирки.

Пробирку с нефтепродуктом и термометром помещали в водяную баню, нагретую предварительно до температуры  $(50 \pm 1)$  °С, и выдерживали до тех пор, пока продукт не нагревался до температуры бани, Затем, пробирку

вынимали из водяной бани, протирали и укрепляли при помощи пробки в муфте так, чтобы ее стенки находились приблизительно на одинаковом расстоянии от стенок муфты.

Пробирки с муфтой закрепляли в держателе штатива в вертикальном положении и оставляли при комнатной температуре до тех пор, пока нефтепродукт не охладился до температуры  $(35 \pm 5)^\circ\text{C}$ , затем помещали его в сосуд с охлаждающей смесью, температуру которой предварительно устанавливали на  $5^\circ\text{C}$  ниже намеченной для определения температуры застывания.

Во время охлаждения продукта установленную температуру охлаждающей смеси поддерживают с погрешностью  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

Когда продукт в пробирке принимал температуру, намеченную для определения застывания, пробирку наклоняли под углом  $45^\circ$  и, не вынимая из охлаждающей смеси, держали в таком положении в течение 1 мин.

После этого пробирку с муфтой вынимали из охлаждающей смеси, вытирали муфту и наблюдали, не сместился ли мениск испытуемого продукта.

При определении температуры застывания ниже  $0^\circ\text{C}$  в муфту перед испытанием наливали  $0,5 - 1,0 \text{ см}^3$  серной кислоты, олеума или любого другого осушителя.

Если мениск смещался, то пробирку вынимали из муфты, снова подогревали до  $(50 \pm 1)^\circ\text{C}$  и проводили новое определение при температуре на  $4^\circ\text{C}$  ниже предыдущей до тех пор, пока при некоторой температуре мениск не переставал смещаться.

Если мениск не смещался, то пробирку вынимали из муфты, снова подогревали до  $(50 \pm 1)^\circ\text{C}$ , проводили новое определение застывания при температуре на  $4^\circ\text{C}$  выше предыдущей до тех пор, пока при некоторой температуре мениск смещался.

После нахождения границы застывания (переход от подвижности к неподвижности или наоборот) определение повторяли, понижая или

повышая температуру испытания на 2 °С до тех пор, пока не была установлена такая температура, при которой мениск продукта остается неподвижным, а при повторном испытании при температуре на 2 °С выше он сдвигался.

Эту температуру фиксировали, как установленную для данного опыта.

Для установления температуры застывания продукта проводили два определения, начиная второе определение с температуры на 2°С выше установленной при первом определении.

За температуру застывания испытуемого нефтепродукта принимают среднее арифметическое результатов двух определений.

### 8.3.6 Определение йодного числа

Определение йодного числа проводилось в соответствии с требованиями ГОСТ 2070-82 «Нефтепродукты светлые. Метод определения йодных чисел и содержания непредельных углеводородов». Метод А.

До проведения испытаний из образца, нагретого до температуры 18-20 °С, удаляли воду, осушая его безводным сульфатом натрия, либо, прокаленной крупно кристаллической поваренной солью или прокаленным хлористым кальцием с последующими фильтрованием от солей через бумажный фильтр.

Приготовили требуемые реактивы. Необходимое количество испытуемого продукта отбирали при помощи пипетки, при этом предварительно определяли плотность нефтепродукта при температуре испытания и вычисляли массу умножением взятого объема нефтепродукта на его плотность.

Массу нефтепродукта отбирали в зависимости от предполагаемого йодного числа, указанного в таблице 8.1.

Таблица 8.1 – Соответствие массы иода массе нефтепродукта для титрования

Йодное число, г йода на 100 г нефтепродукта	Масса нефтепродукта, г
До 5,0	От 2,0 до 4,0
Св. 5,0 » 10	» 1,0 » 2,0
» 10	» 0,2 » 0,4



Массу топлива вносили в колбу с 15 см<sup>3</sup> ацетона. Из бюретки добавляли 25 см<sup>3</sup> спиртового раствора йода, плотно закрывали колбу пробкой, предварительно смоченной раствором йодистого калия, встряхивали колбу.

Прибавляли 150 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, закрывали колбу пробкой, содержимое колбы встряхивали в течение 5 мин и оставляли в темноте еще на 5 мин.

Обмывали пробку и стенки колбы небольшим количеством дистиллированной воды. Добавляли 20 - 25 см<sup>3</sup> раствора йодистого калия и титровали раствором тиосульфата натрия.

Когда жидкость в колбе принимала светло-желтый цвет, прибавляли от 1 до 2 см<sup>3</sup> раствора крахмала и продолжали титровать до исчезновения синевато-фиолетового окрашивания.

Для вычисления йодного числа проводили контрольный опыт, как указано выше, но без нефтепродукта.

Йодное число ( $X$ ) испытуемого нефтепродукта, г йода на 100 г нефтепродукта, вычисляли по формуле (3):

$$X = \frac{(V - V_1) \cdot F \cdot 0,01269}{m} \cdot 100, \quad (3)$$

где:  $V$ -объем раствора тиосульфата натрия 0,1 моль/дм<sup>3</sup>, израсходованный на титрование в контрольном опыте, см<sup>3</sup>;  $V_1$ -объем раствора тиосульфата натрия 0,1 моль/дм<sup>3</sup>, израсходованный на титрование испытуемого нефтепродукта, см<sup>3</sup>;  $F$ -фактор раствора тиосульфата натрия 0,1 моль/дм<sup>3</sup>; 0,01269 - количество йода, эквивалентное 1 см<sup>3</sup> раствора тиосульфата натрия точно 0,1 моль/дм<sup>3</sup>;  $m$ -масса испытуемого нефтепродукта, г.

За результат определения йодного числа испытуемого нефтепродукта принимали среднее арифметическое значение двух последовательных определений, округляя его до первого десятичного знака.

### 8.3.7 Определение кислотности

Определение кислотности проводили в соответствии с требованиями ГОСТ 5985-79 «Нефтепродукты. Метод определения кислотности и кислотного числа».

Для испытания светлых нефтепродуктов отбирали от 50 до 100 см<sup>3</sup> пробы. Массу пробы для испытания определяли согласно таблице 8.2.

Таблица 8.2 – Соответствие кислотного числа массе пробы для титрования

Кислотное число, мг КОН/г	Масса пробы, г
До 0,2	20 ± 2
Св. 0,2 » 0,5	10 ± 2
» 0,5 » 1,0	5,0 ± 0,5
» 1,0	2,0 ± 0,5

В коническую колбу помещали пробу испытуемого продукта, добавляли при взбалтывании не менее 40 см<sup>3</sup> щелочного голубого бБ до полного растворения пробы. Затем, содержимое колбы титровали при легком взбалтывании спиртовым раствором гидроокиси калия до изменения голубой окраски на красную или голубого оттенка на красный.

Параллельно проводили контрольный опыт без испытуемой пробы, применяя то же количество раствора щелочного голубого бБ.

Кислотное число испытуемой пробы ( $K_1$ ) в мг КОН/г при использовании в качестве индикатора щелочного голубого вычисляли по формуле (4):

$$K = \frac{(V_3 - V_4) \cdot T}{m_1}, \quad (4)$$

где:  $V_3$  - объем 0,05 моль/дм<sup>3</sup> спиртового раствора гидроокиси калия, израсходованный на титрование, см<sup>3</sup>;  $V_4$  - объем 0,05 моль/дм<sup>3</sup> спиртового раствора гидроокиси калия, израсходованный на контрольный опыт, см<sup>3</sup>;  $T$  -

титр 0,05 моль/дм<sup>3</sup> спиртового раствора гидроокиси калия, мг/см<sup>3</sup>; m<sub>1</sub>-масса пробы, г.

За результат испытания принимали среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений.

### 8.3.8 Определение фракционного состава

Определение фракционного состава проводилось в соответствии с требованием ГОСТ 2177-99 «Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава».

Для целей испытаний использовали полуавтоматический прибор ПЭ7510 изображенный на рисунок 8.2 дополнительно оснащенный: компактной системой термостатирования, позволяющей автоматически без подключения дополнительных приборов поддерживать и изменять температуру теплоносителя в охлаждающей ванне от 0 до 60 °С, в процессе проведения перегонки; температурным контроллером, сенсорно устанавливающим необходимую температуру нагрева нефтепродукта.



Рисунок 8.2 – Прибор для определения фракционного состава нефтепродуктов

До проведения испытаний из образца, нагретого до температуры 18÷20 °С, удаляли воду, осушая его безводным сульфатом натрия, либо, прокаленной крупно кристаллической поваренной солью или прокаленным хлористым кальцием с последующими фильтрованием от солей через бумажный фильтр.

В чистую подготовленную колбу наливали 100 см<sup>3</sup> обезвоженного нефтепродукта и устанавливали в прибор.

Отводную трубку колбы подключали к трубке холодильника и помещали в горловину колбы термометр на плотно пригнанной пробке.

Включали нагрев, регулируя его так, чтобы период времени между началом нагрева и температурой начала кипения соответствовал указанной группе продуктов, следили за температурой воды в холодильнике.

После того, как была отмечена температура начала кипения, цилиндр ставили так, чтобы кончик трубки холодильника соприкасался с его внутренней стенкой, а конденсат стекал по стенке.

Продолжали регулировать нагрев с таким расчетом, чтобы скорость перегонки от 5 %-ного отгона до получения 95 см<sup>3</sup> отгона в мерный цилиндр была постоянной.

От начала кипения до конца испытания записывали все необходимые данные для расчета, включая барометрическое давление атмосферы в момент проведения испытания.

Объемы продукта в мерном цилиндре измеряли с погрешностью не более 0,5 см<sup>3</sup>, а все показания термометра- с погрешностью не более 0,5 °С до 300 °С и не более 1 °С до 370 °С.

После охлаждения колбы сливали охлажденную жидкость, оставшуюся в колбе, в маленький мерный цилиндр с ценой деления 0,1 см<sup>3</sup> и прибавляли отмеченный объем к проценту отгона, чтобы получить общий процент отгона. Вычитали общий процент отгона из 100, чтобы получить нескорректированный процент потерь. Результаты испытания записывали в соответствии с требованиями ГОСТа.

### 8.3.9 Определение наличия водорастворимых кислот и щелочей

Определение наличия водорастворимых кислот и щелочей проводилось в соответствии с требованиями ГОСТ 6307-75 «Нефтепродукты. Метод определения наличия водорастворимых кислот и щелочей».

Пробы испытываемых нефтепродукта перемешивали встряхиванием в течение 5 мин в склянке, заполненной не более чем на три четверти ее вместимости. В делительную воронку помещали 50 см<sup>3</sup> испытуемого нефтепродукта и 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, нагретой до 50÷60 °С.

Если вязкость нефтепродукта была более 75 сСт при 50 °С, то его предварительно смешивали при комнатной температуре с 50 см<sup>3</sup> бензина, затем, добавляли 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, подогретой до 50÷60 °С.

Если при смешении нефтепродукта с водой образовывалась эмульсия, то водорастворимые кислоты и щелочи экстрагировали, обрабатывая нефтепродукт спиртовым раствором (1:1), нагретым до 50÷60 °С.

В вытяжках определяли наличие водорастворимых кислот и щелочей по величине рН или с помощью индикаторов. Для определения наличия водорастворимых кислот и щелочей по величине рН в стаканчик помещали 35÷50 см<sup>3</sup> вытяжки, погружали электроды на глубину 10÷12 мм и измеряли величину рН в соответствии с требованиями инструкции по эксплуатации рН-метра.

#### 8.3.10 Определение массовой доли серы

Определение массовой доли серы определяли в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51947 «Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектromетрии». Для испытаний использовали аппарат «Спектроскан-S».

Устанавливали аппаратуру в соответствии с инструкциями изготовителя «Спектроскан-S».

Прибор находился постоянно включенным для поддержания оптимально стабильной работы.

Кюветы для образцов тщательно очищались и сушились, с заменой рентгеновской пленки на новую после каждого испытания.

Перед отбором пробы для анализа образец тщательно перемешивался. Заполняли три четверти объема кюветы испытуемым образцом, оставляя сверху свободное пространство, предусмотрев вентиляционное отверстие для

предотвращения пригибания пленки окошечка кюветы во время испытания летучих образцов.

Измеряли каждый образец в соответствии с рекомендуемым таблицей 8.3 временем счета для определенного диапазона концентрации.

Таблица 8.3 – Соответствие массовой доли серы времени счета для анализа

Диапазон массовой доли серы, %	Время счета, с
0,0000 - 0,1000	200 - 300
0,1000 - 5,0	100

Получали среднее из двух значений содержания серы в испытуемом образце. Концентрацию серы в образце рассчитывается автоматически по калибровочной кривой.

Результат записывали как общую массовую долю серы, выраженную в процентах, округляя до трех значащих цифр.

#### 8.4 Результаты исследований состава и свойств образцов сырья, керосиновой и дизельной фракций

Результаты исследований образцов нефти находящейся на складе сырья в период с января по май 2015 года приведены в таблице 8.4.

Таблица 8.4 – Результаты исследования образцов нефти

Наименование показателя	Результат испытаний					Метод испытаний по ГОСТ
	Дата испытаний					
	08. 01.15	11.02.15	12.03.15	15.04.15	13.05.15	
1.Плотность нефти при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	0,834	0,808	0,758	0,868	0,863	3900-85
2.Массовая доля воды, %	0,03	0,02	0,03	0,02	0,03	2477-65
3.Массовая концентрация хлористых солей, мг/дм <sup>3</sup>	3,72	4,76	5,58	53,94	70,68	21534-76

продолжение таблицы

4.Массовая доля механических примесей, %	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	6370-83
5.Давление насыщенных паров, кПа	118.77	179.21	231,34	97.22	102.11	1756-2000
6.Фракционный состав: Начало кипения, °С	50	41	61	56	49	2177-99
Выкипает, при:						
100°С	10%	12%	17%	8%	15%	
160°С	27%	33%	59%	19%	23%	
170°С	29%	35%	61%	22%	25%	
180°С	31%	37%	63%	24%	27%	
200°С	35%	42%	68%	27%	31%	
300°С	56%	64%	90%	42%	39%	
360°С	75%	73%	-	-	-	
Конец кипения, °С Отгон, %.	77	76	349 97	355(47) 48	320(47) 53	
8. Массовая доля серы, %	0,305	0.236	0,156	0,344	1,275	Р 51947-2002

Из различных регионов страны на предприятие поставляется сырье, отличающееся своими характеристиками и составом. При сливе и закачивании в емкостях хранения происходит смешивание и гомогенизация различных партий сырья.

Для исследования состава и свойств, определения потенциала выхода светлых нефтепродуктов из образовавшихся усредненных партий нефти (газового конденсата) отбирались пробы нефтепродуктов, результаты исследований помогли оптимизировать процесс перегонки и обеспечить получение качественных товарных нефтепродуктов.

Перегонка нефти (газового конденсата) на установке БДУ-2К позволяет получать дизельные фракции отвечающие своим показателями требованиям, предъявляемым к топливу судовому DMA ГОСТ Р54299-2010.

Состав и свойства перерабатываемой нефти (газового конденсата) влияют на выход судового топлива и его качественные показатели. В таблице 8.5 представлены результаты испытаний образцов дизельных фракций, полученных из разных партий нефти и находящихся в емкостях хранения перед компаундированием.

Таблица 8.5 – Результаты испытаний образцов дизельных фракций

Наименование показателя	Результаты испытаний					Метод испытания, ГОСТ
	Дата испытаний					
	02. 01.15	03.02.15	08.03.15	17.04.15	10.05.15	
1. Кинематическая вязкость при 40 °С, мм <sup>2</sup> /с,	2,196	2,024	2,026	1,864	2,064	3900-85
2. Плотность при 20°С, кг/м <sup>3</sup>	0,825	0,820	0,817	0,817	0,808	2477-65
3. Фракционный состав (по Энглеру): начало перегонки, °С. ;  10% перегоняется при температуре, °С;  50% перегоняется при температуре, °С;  95% перегоняется при температуре, °С.						21534-76
	183	182	180	173	170	
	242	238	232	224	220	
	354	351	348	329	325	



продолжение таблицы

4. Температура вспышки в закрытом тигле, °С,	47	45	49	45	40	6356-75
5. Содержание серы	0,261	0,271	0,193	0,160	0,164	51947-2002
Температуры, °С, : (предельная) фильтрования; помутнения; застывания.	(-10) (-6) (-17)	(-13) (-11) (-20)	(-15) (-11) (-18)	(-17) (-12) (-28)	(-9) (-3) (-19)	22254-92 5066-91 20287-91

В таблицах 6 и 7 представлены результаты испытаний образца газового конденсата Уренгойского месторождения (Ачимовский горизонт).

Таблица 6 – Результаты испытаний образца газового конденсата Уренгойского месторождения

Температура отбора фракций, °С	Выход, % масс		Температура отбора фракций, °С	Выход, % масс	
	Отдельных фракций	Суммарный		Отдельных фракций	Суммарный
Газ до С <sub>4</sub>	2,5	2,5			
НК-60	4,6	7,1			
60-70	1,6	8,7	240-250	2,1	60,9
70-80	1,9	10,6	250-260	2,5	63,4
80-90	2,7	13,3	260-270	2,3	65,7
90-100	4,0	17,3	270-280	2,3	68,0
100-110	5,5	22,8	280-290	1,8	69,8
110-120	5,7	28,5	290-300	1,9	71,7
120-130	1,2	29,7	300-310	2,0	73,7
130-140	3,5	33,2	310-320	1,7	75,4
140-150	6,4	39,6	320-330	2,2	77,6
150-160	2,7	42,3	330-340	1,1	78,7
160-170	3,1	45,4	340-350	2,8	81,5

продолжение таблицы

170-180	2,2	47,6	350-360	1,0	82,5
180-190	1,9	49,5	360-370	1,4	83,9
190-200	1,7	51,2	370-380	1,4	85,3
200-210	2,4	53,6	380-390	1,6	86,9
210-220	1,1	54,7	390-400	1,3	88,2
220-230	2,2	56,9			
230-240	1,9	58,8	Остаток>400	11,8	100,0

Таблица 7 - Результаты испытаний образца газового конденсата Уренгойского месторождения

Пределы отбора фракций, °С	Выход, % масс		Плотность при 20° С кг/м <sup>3</sup>	Кинематическая вязкость, мм <sup>2</sup> /с, при			Т застывания, °С	Содержание серы, %
	Отдельных фракций	Общий		20°	50°	100°		
				С	С	С		
Газ до С <sub>4</sub>	2,51	2,51						
1 20-60	4,63	7,14	634,9					
2 60-70	1,52	8,66	693,4					
3 70-80	1,89	10,55	709,0					
4 80-90	2,78	13,33	720,8					
5 90-100	3,98	17,31	740,0					
6 100-110	5,53	22,84	749,6					
7 110-120	5,66	28,50	758,1					
8 120-140	8,02	36,52	767,8					
9 140-150	3,07	39,59	779,0					
10 150-160	2,75	42,34	781,4	1,04			Отс.	
11 160-180	5,26	47,60	768,0	1,12			<-60	
12 180-200	3,62	51,22	795,2	1,52	1,04		-56	
13 200-220	3,50	54,72	811,0	1,81	1,22		-47	
14 220-230	2,16	56,88	817,3	2,13	1,46		-41	
15 230-240	1,90	58,78	822,2	2,62	1,59	0,93	-37	

продолжение таблицы

16	240-250	2,11	60,89	827,1	2,98	1,89	1,00	-33	0,007
17	250-260	2,52	63,41	834,6	3,37	2,18	1,09	-30	0,007
18	260-280	4,59	68,00	836,9	4,36	2,63	1,21	-21	0,009
19	280-300	3,68	71,68	840,7	5,91	3,21	1,42	-9	0,014
20	300-320	3,72	75,40	844,6	7,62	3,89	1,63	-2	0,020
21	320-340	3,29	78,69	48,8	9,85	4,75	1,98	6	0,029
22	340-350	2,84	81,53	851,9	13,0	5,86	2,27	13	0,038
23	350-360	0,99	82,52	854,2	16,2	6,49	2,45	18	0,045
24	360-380	2,73	85,25	856,3	-	7,46	2,77	22	0,047
25	380-400	2,97	88,22	857,7	-	9,59	3,22	27	0,048
26	Ост.>400	11,78	100,00	896,6	-	-	-	37	0,091
27	Потери	-	0,00						
	Итого:	-	100,00						

#### Выводы по разделу 8

Исследованы состав и свойства образцов сырья, керосиновой и дизельной фракций. Определены следующие показатели:

- плотность при 20°C
- кинематическая вязкость при 40 °C
- температура вспышки в закрытом тигле
- температура помутнения.
- температура застывания
- йодное число
- кислотность
- фракционный состав
- наличие водорастворимых кислот и щелочей
- массовой доли серы.

Настоящий раздел отчета выполнен Индустриальным партнером - Обществом с ограниченной ответственностью «Бологоенфтепродукт» по

договору о дальнейшем использовании результатов прикладных научных исследований.

## 9 Нарботка экспериментальных образцов катализаторов гидроконверсии и гидроизодепарафинизации для переработки растительного и нефтяного сырья по разработанному регламенту

Помимо полученных по ранее разработанному регламенту катализаторов NiS-WS<sub>2</sub>/Al-SBA-15 и NiS-WS<sub>2</sub>/Al-HMS были синтезированы катализаторы NiW/SBA-15\_ZSM-5, Pd/Al-SBA-15(10) и PtPd/Al-HMS(10) которые проявляют большую активность гидроконверсии и гидроизодепарафинизации. Продукт представляет собой мезопористые алюмосиликаты содержащие различные количества сульфидов никеля и вольфрама катализатора NiW/SBA-15\_ZSM-5, Pd/Al-SBA-15(10) и PtPd/Al-HMS(10).

Удельная поверхность соответствующих мезопористых материалов использованных в синтезе катализаторов оказалась довольно высокой:

- Al-HMS(10)      1030 м<sup>2</sup>/г
- Al-SBA-15(10)    667 м<sup>2</sup>/г
- SBA-15\_ZSM-5    380 м<sup>2</sup>/г

Ниже представлены микрофотографии полученных материалов подтверждающие их мезопористую структуру (рисунок 9.1).

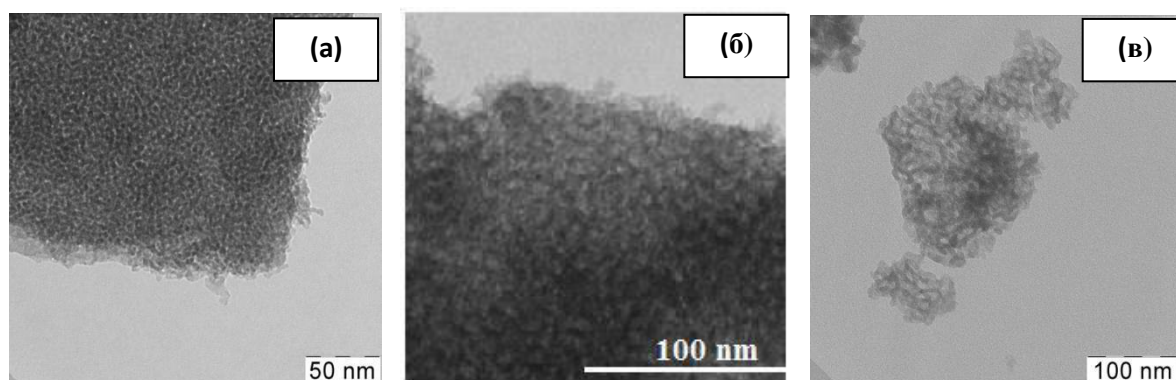


Рисунок 9.1 – Микрофотографии ТЭМ носителей катализаторов Al-HMS(10) (а); Al-SBA-15(10) (б); ТЭМ SBA-15\_ZSM-5 (в)

Кислотность полученных материалов определена методом программируемой десорбции аммиака (ТПД  $\text{NH}_3$ ), все образцы имеют близкую кислотность (рисунки 9.2 - 9.4).

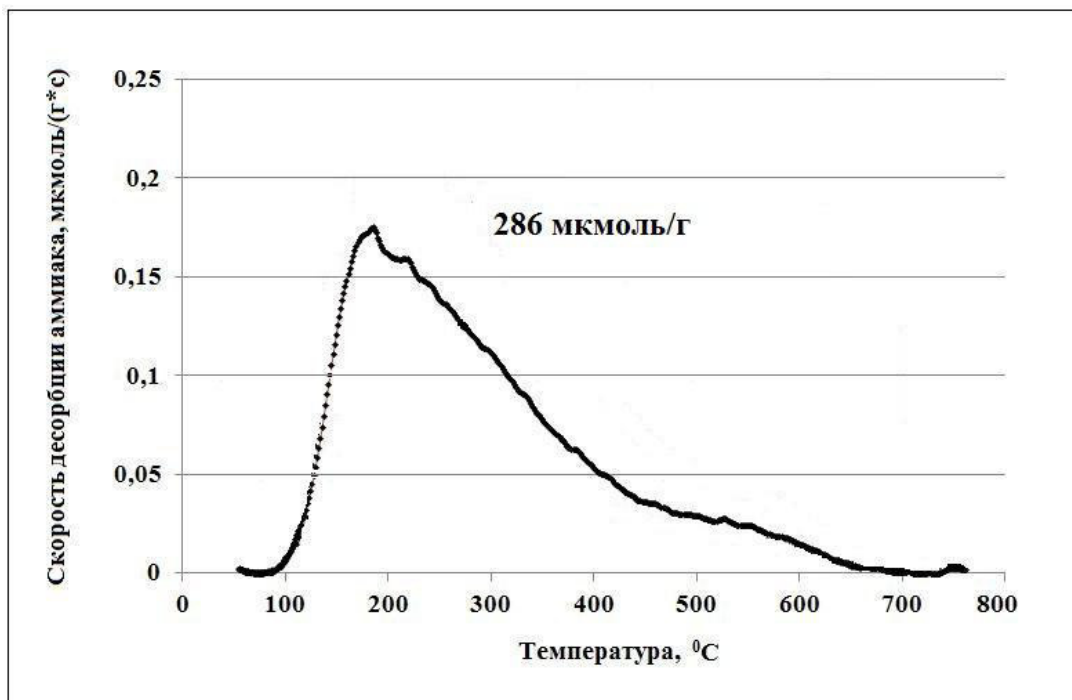


Рисунок 9.2 – Кривая ТПД  $\text{NH}_3$  для материала Al-HMS(10)

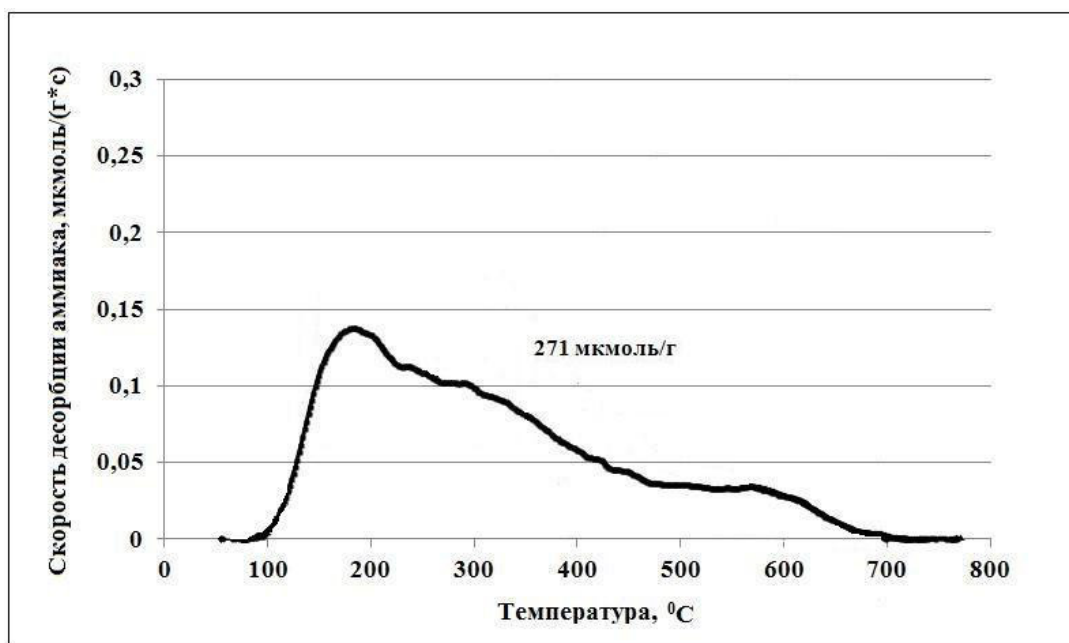


Рисунок 9.3 – Кривая ТПД  $\text{NH}_3$  для материала Al-SBA-15(10)

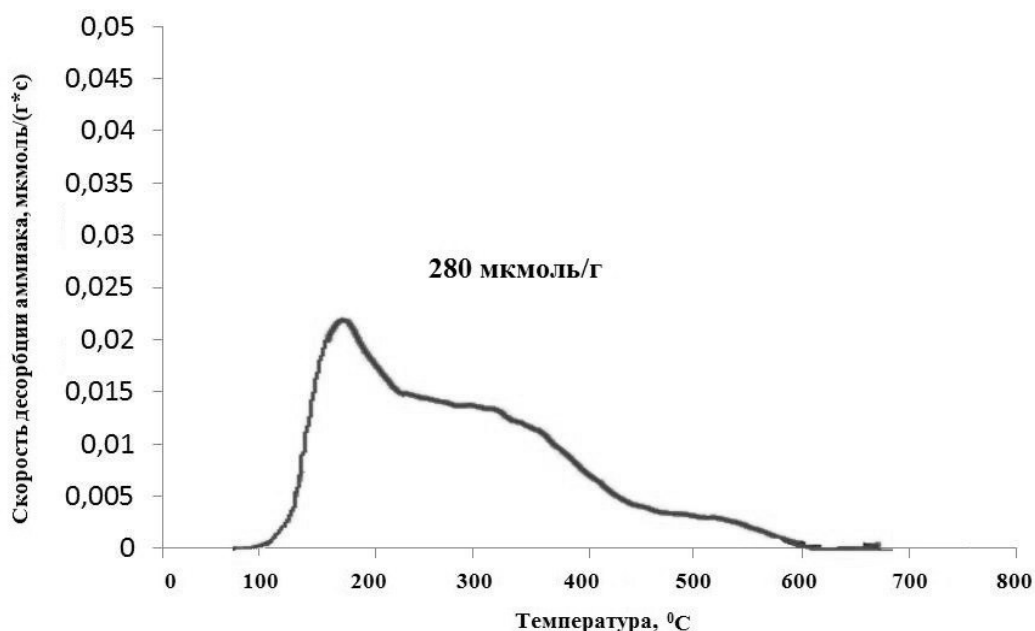


Рисунок 9.4 – Кривая ТПД NH<sub>3</sub> для материала SBA-15\_ZSM-5

В связи с вышеизложенным был разработан новый лабораторный регламент технологии синтеза катализаторов гидроконверсии и гидроизодепарафинизации для получения мезопористых катализаторов NiW/SBA-15\_ZSM-5, Pd/Al-SBA-15(10) и PtPd/Al-HMS(10).

#### Выводы по разделу 9

Осуществлена наработка экспериментальных образцов катализаторов гидроконверсии и гидроизодепарафинизации NiW/SBA-15\_ZSM-5, Pd/Al-SBA-15(10) и PtPd/Al-HMS(10) для переработки растительного и нефтяного сырья.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе работы:

- Осуществлен подбор и оптимизация процессов переработки растительного сырья для последующей гидропереработки с целью получения арктического дизельного топлива и высокоплотного авиационного керосина, в том числе - отработка процесса конверсии биомассы масличных культур в липиды грибов;
- Проведены экспериментальные исследования оптимизации условий процессов переработки нефтяного и растительного сырья для получения низкозастывающих топлив с использованием лабораторной установки мощностью до 0.02 кг/час;
- Разработана эскизная конструкторская документация на экспериментальный лабораторный стенд твердофазной ферментации.
- Разработана эскизная конструкторская документация на экспериментальную лабораторную установку получения низкозастывающих моторных топлив из растительного и нефтяного сырья мощностью 0,1 кг/час;
- Проведены экспериментальные работы по получению наиболее подходящего для переработки растительного сырья для получения низкозастывающих топлив, в том числе в процессе конверсии биомассы масличных культур в липиды грибов, на созданном лабораторном стенде;
- Изготовлена и смонтирована экспериментальная лабораторная установка получения низкозастывающих моторных топлив из растительного и нефтяного сырья;
- Изготовлен и смонтирован экспериментальный лабораторный стенд твердофазной ферментации.
- Проведены исследования состава и свойств выбранных образцов нефтяного и растительного сырья;



- Нарботаны экспериментальные образцы катализаторов гидроконверсии и гидроизодепарафинизации для переработки растительного и нефтяного сырья по разработанному регламенту.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Способ получения липидов. Патент РФ 2468077
2. Folch, I. A simple method for isolation and purification of total lipids from animal tissues / I. Folch, M. Lees, G.H.S. Sloan-Staulet // J. Biol. Chem. – 1957.– Vol. 226, № 1.– P. 491-509
3. Бриттон Г. "Биохимия природных пигментов" М.:Мир. – 1986.
4. Sasser, M. Identification of bacteria by gas chromatography of cellular fatty acids. MIDI Technical Note 101. Newark, DE: MIDI Inc., – 1990.
5. Отчет № 6536-340-2014. 2014, 62с.
6. Жосан А.А., Рыжов Ю.П., Курочкин А.А. Сравнение физико-химических свойств дизельного топлива и рапсового масла // Вестник ОрелГАУ. – 2011. – № 4. – С. 72-74
7. В. А. Марков, Н. А. Иващенко, С. Н. Девянин, С. А. Нагорнов. Использование биотоплив на основе растительных масел в дизельных двигателях. Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. "Машиностроение". – 2012. – С. 74-81.
8. Митусова Т.Н., Калинина М.В., Данилов А.М. Биодизельные топлива // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2004. – № 2. – С.16-20.
9. Каминский Е.Ф., Хавкин В.А. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты. – М.: Техника. – 2001. – 384 С.
10. И.Р. Якупов, В.В. Юрченко, А.В. Ахметов, М.У. Имашева, А.Ф. Ахметов. Оценка дистиллятов легкого газойля каталитического крекинга как сырья установки гидроочистки дизельных фракций // ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», г. Уфа //«Нефтегазовое дело». – 2014. – № 5. – С. 94-96

Приложение А  
Эскизная конструкторская документация на экспериментальный  
лабораторный стенд твердофазной ферментации

Министерство образования и науки Российской Федерации  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
"РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ НЕФТИ И ГАЗА  
ИМЕНИ И. М. ГУБКИНА"  
(РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина)



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе РГУ  
нефти и газа имени И. М. Губкина,

д.т.н., проф.

Мурадов А.В.

25 мая 2015 г.

ЭСКИЗНАЯ КОНСТРУКТОРСКАЯ ДОКУМЕНТАЦИЯ НА  
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ ЛАБОРАТОРНЫЙ СТЕНД ТВЕРДОФАЗНОЙ  
ФЕРМЕНТАЦИИ

Соглашение о предоставлении субсидии от 20.10.2014 г. № 14.607.21.0074  
по теме: «Разработка технических решений в области получения  
низкозастывающих моторных топлив для арктических условий и авиации»  
в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям  
развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы»  
Шифр темы: «2014-14-579-0158-013»

д.х.н., профессор

В.А. Винокуров

зав. лаб., к.х.н.

А.А. Новиков

с.н.с., к.т.н.

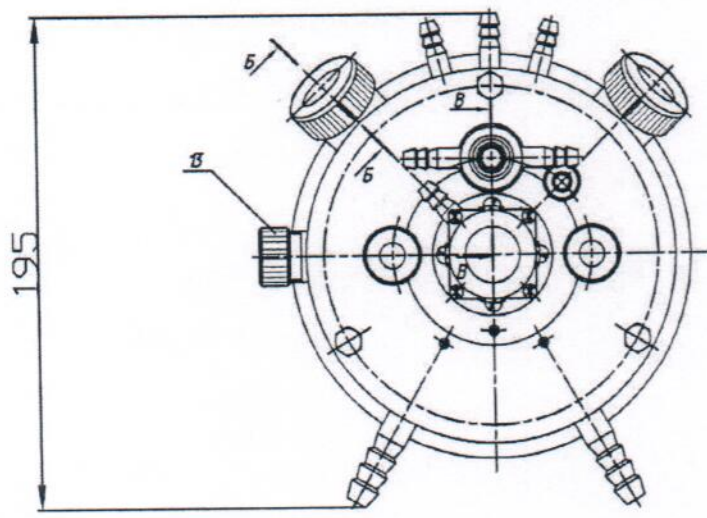
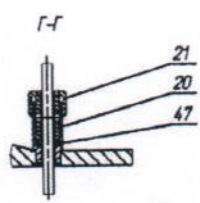
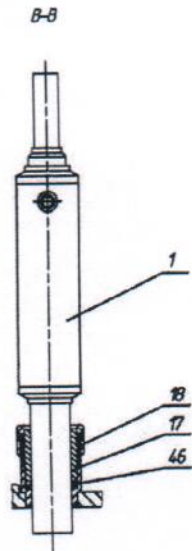
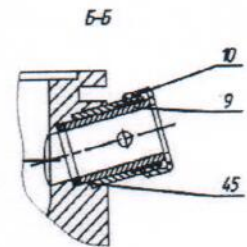
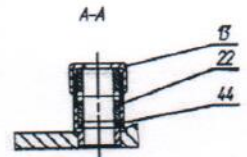
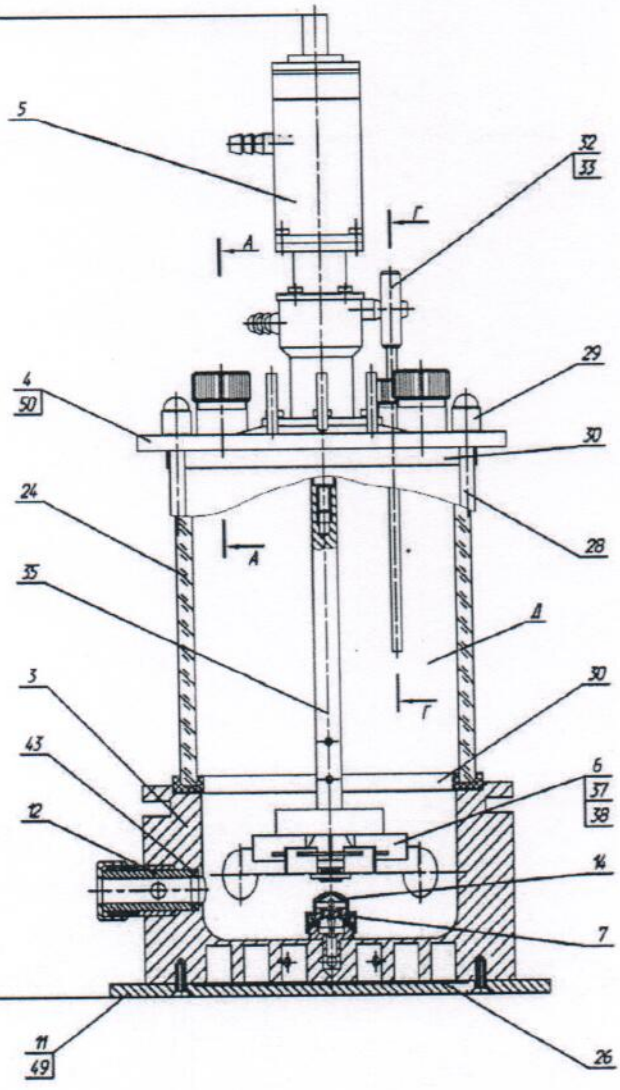
П.А. Гушин

м.н.с., к.х.н.

М.С. Котелев

Москва 2015

388



1. Размеры для справок.
2. Пыльцость  $\Delta$  проверить на герметичность давлением 0,05 МПа (0,5 кгс/см<sup>2</sup>).
3. Облице ТТ по ОСТ4ГО.07.00.05.

ПРФК-Ф1-01.00.00.СБ.		Э	1:1
БИОРЕАКТОР чертеж общего вида			



## ПОСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

### СОДЕРЖАНИЕ

	С.
Введение .....	2
1 Наименование и область применения проектируемого изделия .....	3
2 Техническая характеристика .....	4
3 Описание выбранной конструкции .....	5

					ПРФК 0074.645.00 ПЗ			
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата	Лабораторный стенд твёрдофазной ферментации	Лит.	Лист	Листов
Разраб.		ПАСУКОВ	<i>Л</i>	25.05.95			1	6
Пров.		ЛЕПЕХИН	<i>Л</i>	25.05.95				
Н. конпр.								
Утв.		ЧЕРСКИИ	<i>В</i>	25.05.95		РГУ нефти и газа имени И.М.Губкина		

## ВВЕДЕНИЕ

Данный проект разработан на основании технического задания по соглашению о предоставлении Субсидии с Минобрнауки РФ от 20.10.2014 г. № 14.607.21.0074 " Разработка технологических решений для получения низкозастывающих дизельных топлив и высокоплотных керосинов для арктических условий с использованием возобновляемого и нефтяного сырья"

					ИРФК 0074.645.00 ПЗ	Лист
Изд	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		2

# 1 НАИМЕНОВАНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ПРОЕКТИРУЕМОГО ИЗДЕЛИЯ

Наименование проектируемого изделия – «Лабораторный стенд твердофазной ферментации» (далее Лабораторный стенд).

Лабораторный стенд предназначен для проведения экспериментальных исследований по наращиванию чистых культур высших грибов на твердом субстрате и синтезу липидов в их вегетативном мицелии. Культивирование может быть проведено как твердофазным способом, так и смешанным. При смешанном способе культивирования твердый субстрат, колонизированный культурой гриба-продуцента, погружается в жидкую питательную среду, обеспечивающую необходимый минеральный фон. Лабораторный стенд позволяет реализовывать различные параметры твердофазного культивирования с поддержанием асептических условий. Конструкция Лабораторного стенда позволяет регулировать интенсивность перемешивания, температуру внутренней среды и аэрации.

					ПРФК 0074.645.00 ПЗ	Лист
Изм	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		3



## 2 ТЕХНИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Лабораторный стенд оборудован всеми предусмотренными дополнительными узлами и агрегатами, обеспечивающими его функционирование. Материалы, использованные при изготовлении Лабораторного стенда и особенности его конструкции позволяют ему иметь технические характеристики заявленные в конструкторской документации:

- рабочее давление – 20 кПа,
- рабочая температура 25-29°C,
- точность регулировки температуры  $\pm 0,2^\circ\text{C}$ ,
- рабочий объем – 8 дм<sup>3</sup>,
- скорость вращения вала мешалки 10-300 об./мин.,
- электропитание – 220 В/50 Гц,
- режим стерилизации автоклавированием – 121 °С / 1 ати.

Лабораторный стенд твердофазного культивирования грибов для получения липидосодержащего сырья способен поддерживать параметры процесса ферментации в течение длительного времени в автоматическом режиме. Лабораторный стенд может быть использован для следующих целей: наращивания биомассы вегетативного мицелия высших грибов на твердом субстрате и в жидкой среде, получения хозяйственно ценных метаболитов, включая липиды, наращивания посевного материала для дальнейшего масштабирования процесса культивирования высших грибов, получения субстрата для выращивания плодовых тел высших грибов.

					ПРФК 0074.645.00 ПЗ	Лист
Изм	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		4

### 3 ОПИСАНИЕ ВЫБРАННОЙ КОНСТРУКЦИИ

Основным элементом экспериментального лабораторного стенда твердофазной ферментации служит герметичный термостатируемый реактор, выполненный из отрезка стеклянной трубы, верхнего и нижнего фланцев, притянутых к краям трубы шпильками. Прозрачные стенки реактора позволяют визуально контролировать процессы перемешивания, аэрации и развития биомассы грибов.

Через центр верхнего фланца проходит вал мешалки. Место сочленения вала и фланца герметизировано втулкой с двумя парами подшипников скольжения. Наличие штуцера на боковой стенке корпуса втулки позволяет присоединить гибкий шланг и нагнетать стерильный воздух в зазор между парами подшипников, обеспечивая сохранность асептических условий внутренней камеры биореактора. На валу с помощью штифтов зафиксированы две шнековые мешалки. Нижний конец вала фиксируется подпятником в центре нижнего фланца. Штифтовое крепление позволяет перемещать мешалки вдоль оси мешалки или заменять их перемешивающими устройствами другой конструкции.

Верхний и нижний фланцы оборудованы всеми предусмотренными конструкторской документациями штуцерами и портами.

					ПРФК 0074.645.00 ПЗ	Лист
Изм	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		5

## ИНСТРУКЦИЯ ПО ЭКСПЛУАТАЦИИ

### СОДЕРЖАНИЕ

	С.
1 Описание и работа.....	2
2 Использование по назначению .....	3
3 Техническое обслуживание.....	5
4 Текущий ремонт .....	6
5 Хранение и транспортирование.....	7
6 Утилизация.....	8

Данный проект разработан на основании Соглашения о предоставлении субсидии 20.10.2014 г. № 14.607.21.0074.

Настоящее руководство по эксплуатации предназначено для проведения инструктажа сотрудников лаборатории биотехнологии РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина и/или приглашенных сотрудников для их ознакомления с принципами работы и техникой безопасности при работе на Лабораторном стенде твердофазной ферментации (далее Лабораторный стенд).

Обслуживающий персонал должен быть аттестован по электробезопасности и допущен к работе на электроустановках до 1000 В. Обслуживающий персонал должен быть ознакомлен с правилами безопасности при работе с сосудами, работающими при повышенном давлении.

Лабораторный стенд представляет собой техническое средство повышенной опасности. При работе стенда возможны следующие опасные воздействия: а) температурное; б) механическое; в) возникновение пожара и взрыва. Более подробно возможные опасные воздействия рассмотрены в части «Использование изделия по назначению».

ПРФК 0074.645.00 ИЭ								
Изм	Лист	№ докум.	Подп.	Дата	Лабораторный стенд твёрдофазной ферментации	Лит.	Лист	Листов
		РАЗРАБ.	<i>ЛАСУКОВ</i>	25.05.15				
		ПРОВ.	<i>ПЕПЕХИН</i>	25.05.15			1	9
		Н. контр.				РГУ нефти и газа имени И.М.Губкина		
		УТВ.	<i>ЧЕРСКИЙ</i>	25.05.15				

# 1 ОПИСАНИЕ И РАБОТА

## 1.1 Назначение изделия:

Лабораторный стенд предназначен для проведения экспериментальных исследований процесса твердофазной ферментации, ферментации смешанного типа, а также для наработки опытных партий или экспериментальных образцов липидного сырья.

## Технические характеристики:

Стенд создан на основе стеклянного биореактора с механической мешалкой. Конструкция биореактора в свою очередь обеспечивает следующие технические характеристики Лабораторного стенда:

- рабочее давление – 20 кПа,
- рабочая температура 25-29°C,
- точность регулировки температуры  $\pm 0,2^\circ\text{C}$ ,
- рабочий объем – 8 дм<sup>3</sup>,
- скорость вращения вала мешалки 10-300 об./мин.,
- электропитание – 220 В/50 Гц,
- режим стерилизации автоклавированием – 121 °С / 1 ати.

## 1.2 Устройство и работа:

Основным элементом экспериментального лабораторного стенда твердофазной ферментации служит герметичный термостатируемый реактор, выполненный из отрезка стеклянной трубы, верхнего и нижнего фланцев, притянутых к краям трубы шпильками. Прозрачные стенки реактора позволяют визуально контролировать процессы перемешивания, аэрации и развития биомассы грибов.

					ПРФК 0074.645.00 ИЭ	Лист
Изм	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		2

## 2 ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПО НАЗНАЧЕНИЮ

### 2.1 Эксплуатационные ограничения

При использовании Лабораторного стенда необходимо соблюдать следующие ограничения:

Таблице 1 – Эксплуатационные ограничения на Лабораторный стенд

Этап работы стенда	Параметр	Предельно допустимое значение	Примечания
Опрессовка стенда	Давление	0,05 МПа	Превышение давления может привести к нарушению герметичности стенда и его разрушению
Стерилизация автоклавированием	Температура	121 °С	Превышение температуры может привести к снижению герметичности биореактора, что может способствовать нарушению его стерильности во время процесса ферментации

### 2.2 Подготовка к использованию

Перед использованием стенда проводят следующие мероприятия:

- А) проверка целостности электрооборудования;
- Б) загрузка субстрата и/или питательной среды в биореактор;
- В) стерилизация биореактора;
- Г) опрессовка стенда;

Опрессовка стенда проводится с помощью сжатого воздуха. Все порты реактора, кроме портов для ввода газа, должны быть заглушены. Открывают баллон со сжатым воздухом или включают воздушный компрессор, выставляют на редукторе рабочее избыточное давление, равное рабочему давлению Лабораторного стенда 20,0 кПа. После выравнивания давления по всему стенду (для этого выжидают 3-5 минут) закрывают редуктор. Через 10 минут отмечают

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата	ПРФК 0074.645.00 ИЭ	Лист
						3

давление в системе. Если падение давления составляет менее 1 кПа, опрессовку считают успешной, Лабораторный стенд герметичным.

### 2.3 Использование стенда

Ферментация твердого растительного сырья проводится в соответствии с планом и методиками проведения эксперимента. Длительность ферментации – не ограничена.

После окончания ферментации закрывают источник сжатого воздуха, выгружают полученный постферментационный субстрат или постферментационную культуральную жидкость, отсоединяют биореактор от коммуникаций, после чего осуществляют его мойку с использованием абразивных моющих средств. Последнее необходимо из-за интенсивного образования налета высохшего субстрата на стенках биореактора, происходящее во время стерилизации.

### 2.4 Действия в экстренных ситуациях

Лабораторный стенд представляет собой техническое средство повышенной опасности. Функционирование стенда сопряжено с возможностью возникновения следующих экстремальных ситуаций: а) Взрыв стеклянного корпуса биореактора в процессе опрессовки. Действия персонала в случае возникновения экстренных ситуаций должны быть подчинены следующим правилам: 1) во время опрессовки в помещении не должно находиться постороннего персонала. Стеклянный корпус биореактора рекомендуется во время опрессовки оборачивать несколькими слоями плотной ткани или стеклоткани во избежание разлета осколков стекла.

					ПРФК 0074.645.00 ИЭ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		4

### 3 ТЕХНИЧЕСКОЕ ОБСЛУЖИВАНИЕ

#### 3.1 Общие указания

Техническое обслуживание Лабораторного стенда осуществляется в плановом режиме в рамках осмотра стенда (ОС) после завершения каждого эксперимента, а также в рамках ежемесячного планового обследования (ПО), включающего осмотр стенда, проверку герметичности воздушных коммуникаций, проверку средств измерения.

#### 3.2 Меры безопасности

При осмотре стенда необходимо соблюдать следующие меры предосторожности: 1) перед осмотром реактора убедиться, что его температура не превышает 40 °С; 2) при осмотре стенда следить за наличием надежной опоры во избежание травм.

#### 3.3 Порядок технического обслуживания стенда

Таблица 2 Порядок технического обслуживания

Пункт РЭ	Наименование объекта ТО и работы	Виды ТО		Примечание
		ОС	ПО	
1	Газовые линии, проверка герметичности обмыливанием	-	+	Проверку герметичности стенда обмыливанием проводят во время опрессовки стенда сжатым воздухом
2	Средства измерения, проверка	-	+	Проводят осмотр с целью выявления механических повреждений, загрязнений, признаков коррозии
3	Осмотр внешних поверхностей стенда	+	+	Проводят осмотр с целью выявления механических повреждений, загрязнений, признаков коррозии
4	Осмотр внутренних поверхностей стенда	+	+	Проводят осмотр с целью выявления механических повреждений, загрязнений, признаков коррозии

					ПРФК 0074.645.00 ИЭ	Лист
Изм	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		5

## 4 ТЕКУЩИЙ РЕМОНТ

### 4.1 Общие указания

Текущий ремонт стенда осуществляется в случае выявления нарушения целостности воздушных коммуникаций или биореактора в процессе опрессовки или работы. В случае разгерметизации газовых линий производится выявление конкретного места разгерметизации с помощью обмыливания и замена элементов или соединений, где обнаружена разгерметизация. После проведения текущего ремонта газовых линий проводится повторная опрессовка Лабораторного стенда. При выявлении разгерметизации биореактора проводится выявление места разгерметизации и замена уплотнения в выявленном месте.

### 4.2 Меры безопасности

При выявлении разгерметизации во время работы Лабораторного стенда действуют согласно пункту 2.3 настоящей Инструкции.

					ПРФК 0074.645.00 ИЭ	Лист
Изм	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		6



## 5 ХРАНЕНИЕ И ТРАНСПОРТИРОВАНИЕ

### 5.1 Правила постановки Лабораторного стенда на хранение и снятия с хранения

Постановка на хранение осуществляется после проведения ПО. Постановка на хранение осуществляется без перемещения стенда, хранение осуществляется в рабочем помещении. Перед постановкой на хранение проводят демонтаж средств измерения, средства измерения хранят отдельно. Перед постановкой на хранение проводят сушку реактора при продувке воздухом при расходе 1...2 л/мин и включенном термостатировании до температуры 60 °С в течение 30 минут. При постановке на хранение заглушают все порты биореактора, укрывают биореактор безворсовой тканью или стретч-пленкой.

### 5.2 Транспортирование

Лабораторный стенд транспортированию не подлежит.

## 6 УТИЛИЗАЦИЯ

### 6.1 Меры безопасности

Утилизация Лабораторного стенда может проводиться только при условии полного извлечения субстрата из реактора.

### 6.2 Перечень утилизируемых составных частей

К утилизируемым составным частям Лабораторного стенда относится реактор, изготовленный из нержавеющей стали. Предельный срок службы биореактора как сосуда, работающего при повышенном давлении, составляет 40 лет. Утилизация биореактора до достижения срока службы допускается при нецелесообразности проведения ремонта биореактора при выявленных неполадках. Утилизация проводится по решению технической комиссии.

					ПРФК 0074.645.00 ИЭ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		7

Приложение Б. Эскизная конструкторская документация на экспериментальную лабораторную установку получения низкозастывающих моторных топлив

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора  
ФГБУН ИНХС РАН им.А.В.Топчиева



С.В.Антонов

«М» » Июня 2015 г.

Экспериментальная лабораторная установка получения  
низкозастывающих моторных топлив

РУКОВОДСТВО ПО ЭКСПЛУАТАЦИИ

ЭЛУПМТ.0000.000 РЭ

1. Общие данные.

Установка предназначена для переработки углеводородного, растительного и смесового сырья с получением углеводородных топливных фракций. На установке возможно осуществление процесса гидроконверсии различных типов сырья в следующих условиях:

- давление до 10МПа;
- температуры 200-400 °С;
- объемная скорость подачи сырья – от 0,1 до 3,0 ч<sup>-1</sup>;
- соотношение водорода к сырью до 2500 нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> сырья.

2. Технические данные установки.

Среда в реакторе гидроконверсии:

Газ: Водород, метан, этан, этилен, пропан, пропилен, бутан, изобутан, пентан и его изомеры, вода, аммиак, сероводород, «голова» бензиновой фракции.

Жидкость: Бензиновая, дизельная, газойлевая фракции, вода.

Твёрдое: гетерогенный катализатор.

Класс опасности по ГОСТ 12.1.007-76 : 2 класс

Взрыво-пожароопасность по ГОСТ 51330.11-99 : среды в аппарате : II А-Т3

Группа аппарата по ГОСТ Р 52630-2012 : 1 группа

Давление – рабочее кг/см<sup>2</sup> : до 100, расчётное, до 160 кг/см<sup>2</sup> рабочего пространства

Температура, °С: рабочая максимальная (в реакционной зоне) - 400, расчётная - 500;

Режим работы: непрерывный

Срок службы, в годах : 3 года

Материал корпуса: сталь 10Х18Н10Т

ЭЛУПМТ.0000.000 РЭ

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата				
Разраб.		Кубрин Н.А.	<i>[Подпись]</i>	21.05.15	Экспериментальная лабораторная установка получения моторных топлив Руководство по эксплуатации	Лит.	Лист	Листов
Провер.		Самойлов В.О.	<i>[Подпись]</i>	21.05.15			2	8
ГИП		Куликов А.Б.	<i>[Подпись]</i>	21.05.15		ФГБУН ИНХС РАН им А.В.Топчиева		
Н. Контр.		Топольюк Ю.А.	<i>[Подпись]</i>	21.05.15				
Утверд.		Максимов А.Л.	<i>[Подпись]</i>	21.05.15				

Среда в сепараторе высокого давления:

Газ: Водород, метан, этан, этилен, пропан, пропилен, бутан, изобутан, пентан и его изомеры, вода, аммиак, сероводород, «голова» бензиновой фракции.

Жидкость: Бензиновая, дизельная, газойлевая фракции, вода.

Класс опасности по ГОСТ 12.1.007-76 : 2 класс

Взрыво-пожароопасность по ГОСТ 51330.11-99 : среды в аппарате : II А-Т3

Группа аппарата по ГОСТ Р 52630-2012 : 1 группа

Давление – рабочее кг/см<sup>2</sup> : до 100, расчётное, до 160 кг/см<sup>2</sup> рабочего пространства

Температура, °С: рабочая максимальная - 150, расчётная - 200;

Режим работы: непрерывный

Срок службы, в годах : 3 года

Материал корпуса: сталь 10Х18Н10Т

### 3. Состав установки.

- Баллон с водородом 40 л
- Рама установки в сборе
- Реактор гидроконверсии
- Сепаратор
- Насос плунжерный Eldex
- Лабораторные автотрансформаторы до 3кВт (TDGC2-3К 3kVA)
- Регулятор давления «после себя» 082 серии из нержавеющей стали от 15 до 140 бар «082S-2000-1S», РДПС-1
- Манометр от 0 до 160бар «G32-S-4N-63A-160bar»
- Регулятор давления "до себя" «BP66-1D»
- Фильтр газовый
- Вентили Ну-Lok серии HV
- Обратный клапан Ну-Lok серии CV
- Тройник смешения Ну-Lok серии «СТА»
- Крестовина смешения Ну-Lok серии «СХА»
- Регулятор расхода газа Bronkhorst EI-flow
- Газовые часы SHINAGAWA, модель DC-1C-M

					ЭЛУПИМТ руководство по эксплуатации	Лист
						2
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

- Преобразователи термоэлектрические ТП-0198
- Абсорбер - склянка Дрекслея ( с водным раствором щёлочи,500 мл.)
- Щит управления в сборе
- Обвязка – труба 1/8' S316

4. Основные агрегаты установки и их назначение

-Реактор гидроконверсии стальной разборный со съёмным кожухом с электрообмоткой для нагрева и карманом для ввода термопары регулятора режима работы печи;

Назначение: проведение реакции гидроконверсии в реакторе с неподвижным слоем катализатора при температуре до 400°C и давлении до 10 МПа.

-Сепаратор предназначен для разделения продуктов реакции процесса гидроконверсии на водородсодержащий газ (ВСГ) и фракцию жидких углеводородов;

Назначение: разделение парожидкостной смеси продуктов гидроконверсии при температуре до 150°C и давлении до 10 МПа.

5. Описание технологического процесса

Процесс состоит из трех стадий:

- Дозирование и подача реагентов
- Реакция гидроконверсии
- Разделение катализата

Дозирование и подача реагентов включает дозирование и подачу водорода и жидкого сырья гидроконверсии. Водород на установку подается из баллона; для регулирования давления в системе служит регулятор давления РДПС-1. Дозирование водорода (регулирование подачи) осуществляется регулятором расхода газа РРГ-1. Водород перед РРГ-1 проходит через газовый фильтр Ф-1. В целях безопасности на линии подачи водорода предусмотрен обратный клапан ОК-1.

Для дозирования жидкого сырья предусмотрен плунжерный насос высокого давления Eldex. В целях безопасности на линии подачи водорода предусмотрен обратный клапан ОК-1.

Конечной операцией данной стадии является смешение жидкого сырья и водорода в крестовине смешения Кр-1. Контроль давления в крестовине смешения реагентов осуществляется по манометру М-1.

					ЭЛУПМТ руководство по эксплуатации	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		3

Температура на входе в реактор 200-400°C, перепад температуры по высоте реактора не более 10°C. Давление в реакторе - до 10 МПа. Температура измеряется в двух точках: внутри реактора и на его стенке. Для электрообогрева реактора служит регулятор тока РТ-1.

Смесь жидкого сырья и водорода проходит через неподвижный слой твердого катализатора, находящийся в реакторе гидроконверсии, в процессе чего происходит химическое превращение компонентов сырья.

Парожидкостной поток выхода из реактора, состоящий из углеводородных газов, аммиака, воды, сероводорода, бензиновой, дизельной и газойлевой фракций, поступает в сепаратор, где разделяется на газовый поток, который состоит из углеводородных газов, аммиака, сероводорода и воды, и на жидкостной поток, который состоит из остальных (бензин, дизель, газойль) фракций.

Давление в сепараторе регулируется при помощи регулятора РДДС-1. Контроль осуществляется по манометру М-2.

Отходящий водородсодержащий газ (ВСГ) непрерывно дросселируется до давления, близкого к атмосферному, на выходе из РДДС-1, после чего уходит в абсорбер, где происходит отмывка газа от кислых компонентов (в частности, сероводорода). Абсорбер представляет собой склянку Дрекселя, заполненную раствором щелочи. Отмытый газ поступает на газосчетчик ГЧ-1, измеряющий объемный расход отходящего ВСГ.

Жидкий катализат из сепаратора отбирается периодически путем открытия вентиля В-3.

На установке также предусмотрена байпасная линия газа, открываемая вентилем В-1. Байпасная линия служит для включения потока водорода в обход реактора, что необходимо для сохранения стабильного режима в реакторе во время отбора жидких проб из сепаратора.

#### 6. Проведение процесса.

##### 6.1 Подготовка к работе

- Надеть защитную одежду
- Включить вентиляцию
- Включить подачу электроэнергии на стенд
- Включить аналитическое оборудование на прогрев
- Проверить герметичность установки
- Наполнить абсорбер А-1 10% раствором щелочи
- Проверить содержание водорода в баллоне
- Подготовить жидкое сырье установки

##### 6.2 Пуск установки

- Включить подачу жидкого сырья на установку (насос Н-1);
- Включить подачу водорода на установку; установить расход свежего водорода по РРГ-1;

					ЭЛУПМТ руководство по эксплуатации	Лист
						4
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

-Включить электрообогрев реактора; задать уставку температуры;

### 6.3 Рекомендации по ведению процесса

Водород на установку поступает из баллона. Давление газа в системе поддерживается регулятором РДПС-1 и РДДС-1, расход регулируется регулятором РРГ-1. Необходимая скорость подачи сырья в реактор задается режимом работы сырьевого насоса Н-1.

Рекомендуется отбирать пробы на анализ лишь после стабилизации технологического режима в реакторе. Для стабилизации режима через реактор должен пройти 6-7 кратный объем жидкого сырья.

Пробы из сепаратора рекомендуется отбирать ежечасно. Для отбора пробы следует закрыть вентиль В-2, отобрать жидкую пробу из сепаратора (вентиль В-3), после чего плавным открытием вентиля В-1 уравнивать давление в С-1 и Тр-1. Открыть вентиль В-2.

### 6.4 Остановка лабораторного стенда

Для остановки стенда отключают обогрев установки. По достижении температуры в реакторе на уровне 100-120°C отключают подачу сырья и подачу водорода (выключить РРГ-1). Затем при помощи РДПС-1 отключают давление водорода на входе в установку; после чего при помощи регулятора РДДС-1 постепенно сбрасывают давление в линиях и аппаратах до атмосферного: при этом происходит сброс ВСГ в санитарную линию через А-1 и ГЧ-1. По окончании сброса давления вновь закрывают регулятор РДДС-1.

### 6.5 Контроль и управление технологическим процессом

Позиция на схеме	Контролируемый параметр	Частота контроля	Норма	Средства контроля
1	2	3	4	5
Н-1	Скорость подачи сырья	Постоянно	100-150мл/час	Блок управления насоса
РДПС-1	Давление водорода в системе	Постоянно	7,0-10,0 МПа	Манометр

					ЭЛУПМТБ руководство по эксплуатации	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		5

РРГ-1	Расход водорода на реакцию	Постоянно	100-150л/час	Расходомер
РДДС-1	Давление в системе	Постоянно	7,0-10,0 МПа	Манометр
Реактор Р-1	Температура	Постоянно	200-400°С	ТП-0198. ТМ «Овен»
Сепаратор С-1	Температура	Постоянно	30-100°С	ТП-0198. ТМ «Овен»
ГЧ-1	Расход газов гидроконверсии	Постоянно	до 200л/час	SHINAGAWA, model: DC-1C-M

#### 7.0 Аварийные ситуации, способы ликвидации.

Неполадки	Возможные причины возникновения неполадок	Способы устранения неполадок
Повышение давление до реактора	Загрязнение реактора	Остановка установки с последующей очисткой реактора
Рост температуры в реакторе.	Загрязнение реактора. Перегрев печи.	Остановка установки с последующей очисткой реактора. Проверка работы термопары.
Остановка подачи водорода	Утечка водорода на газовой линии.	Найти и устранить утечку. Проверить наличие водорода в баллоне, при необходимости заменить баллон на заправленный.
Остановка ГЧ-1	Попадание жидкости	Проверить уровень раствора в А-1.
Запах сероводорода от установки	Негерметичность линий; срыв технологического режима отмывки газа.	Загрузить свежий раствор щелочи в А-1. Проверить герметичность обвязки и аппаратов.
Падение давления в системе	Разгерметизация установки	Остановка установки с последующей инспекцией и опрессовкой
Остановка подачи сырья	Попадание воздуха в головку насоса	Проверить всасывающую линию насоса; отсоединить насос и прокачать головку сырьем.

					ЭЛУПМТ <sup>144</sup> руководство по эксплуатации	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		6



## 8.0 Техника безопасности и охрана труда.

К работе на лабораторной установке допускаются лица, достигшие 18-ти летнего возраста, прошедшие медицинское освидетельствование, обучение безопасным методам работы, прошедшие вводный инструктаж и инструктаж для соответствующих категорий сотрудников лаборатории, сдавшие экзамен по охране труда квалификационной комиссии на допуск к самостоятельной работе, имеющие 1 группу по электробезопасности и право на обслуживание баллонов.

Все работы проводить при наличии в помещении не менее 2-х человек, один из которых ИТР.

Периодическая проверка знаний по охране труда для научных сотрудников и ИТР проводится 1 раз в три года.

Не реже одного раза в 6 месяцев с сотрудниками проводится повторный инструктаж в объеме обязательных инструкций в соответствии с Перечнем, действующим в лаборатории, с записью в журнале регистрации инструктажа на рабочем месте.

Все работы проводятся в вытяжном шкафу при работающей приточно-вытяжной вентиляции.

Скорость движения воздуха в нормально открытых створках (0,2 м) вытяжного шкафа не менее 1,2 м/сек.

По взрывоопасности зона вытяжного шкафа в соответствии с ПУЭ относится к классу В-1б, что характеризует возможность образования локальных взрывных концентраций. В вытяжном шкафу установлены светильники закрытого типа.

ЛВЖ, применяемые при проведении работ, находятся в помещении лаборатории, в металлическом ящике, выложенном асбестовым полотном, в склянках емкостью 1 литр с четкими этикетками в количестве, не превышающем нормы хранения.

Баллоны со сжатыми газами размещаются в помещении лаборатории.

Обо всех аварийных ситуациях, несчастных случаях, неполадках и остановках процесса необходимо ставить в известность начальника лаборатории и руководителя работы.

Все работающие на лабораторной установке должны:

- знать свойства применяемых и получаемых веществ и правила обращения с ними;
- знать назначение и уметь пользоваться индивидуальными средствами защиты и средствами пожаротушения (огнетушитель ОУ-2, песок, кошма);

					ЭЛУПМТ руководство по эксплуатации	Лист
						7
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

- следить за точным соблюдением параметров технологического процесса с записью в лабораторном журнале;
- работу проводить в индивидуальных средствах защиты: спецодежде, резиновых перчатках, защитных очках или маске, фартуке с нарукавниками, в аварийной ситуации – противогаз с коробкой марки БКФ;
- избегать попадания продуктов синтеза на кожу и в глаза;
- ежедневно, перед началом работы, визуально проверять, чтобы электрооборудование было заземлено, к заземляющим шинам был свободный доступ для наружного осмотра;
- на установке производить влажную уборку, поддерживать чистоту рабочего места;
- по окончании работы вынести на склад ЛВЖ и другие горючие и опасные вещества;
- стирку спецодежды проводить 1 раз в неделю;

- Операции с кислотами и щелочами проводить в защитных очках и перчатках.

- При работе на установке необходимо иметь в положении «наготове» проверенный противогаз.

- В случае нарушения герметичности установки неполадки устранять в противогазе.

Установка должна быть немедленно остановлена в случаях, предусмотренных инструкцией по режиму работы и безопасному обслуживанию, в частности:

-если давление на установке поднялось выше разрешенного и не снижается, несмотря на меры, принятые персоналом;

-при выявлении неисправности предохранительных устройств от повышенного давления;

-при обнаружении на установке и ее элементах, работающих под давлением, неплотностей, выпучин, разрыва прокладок;

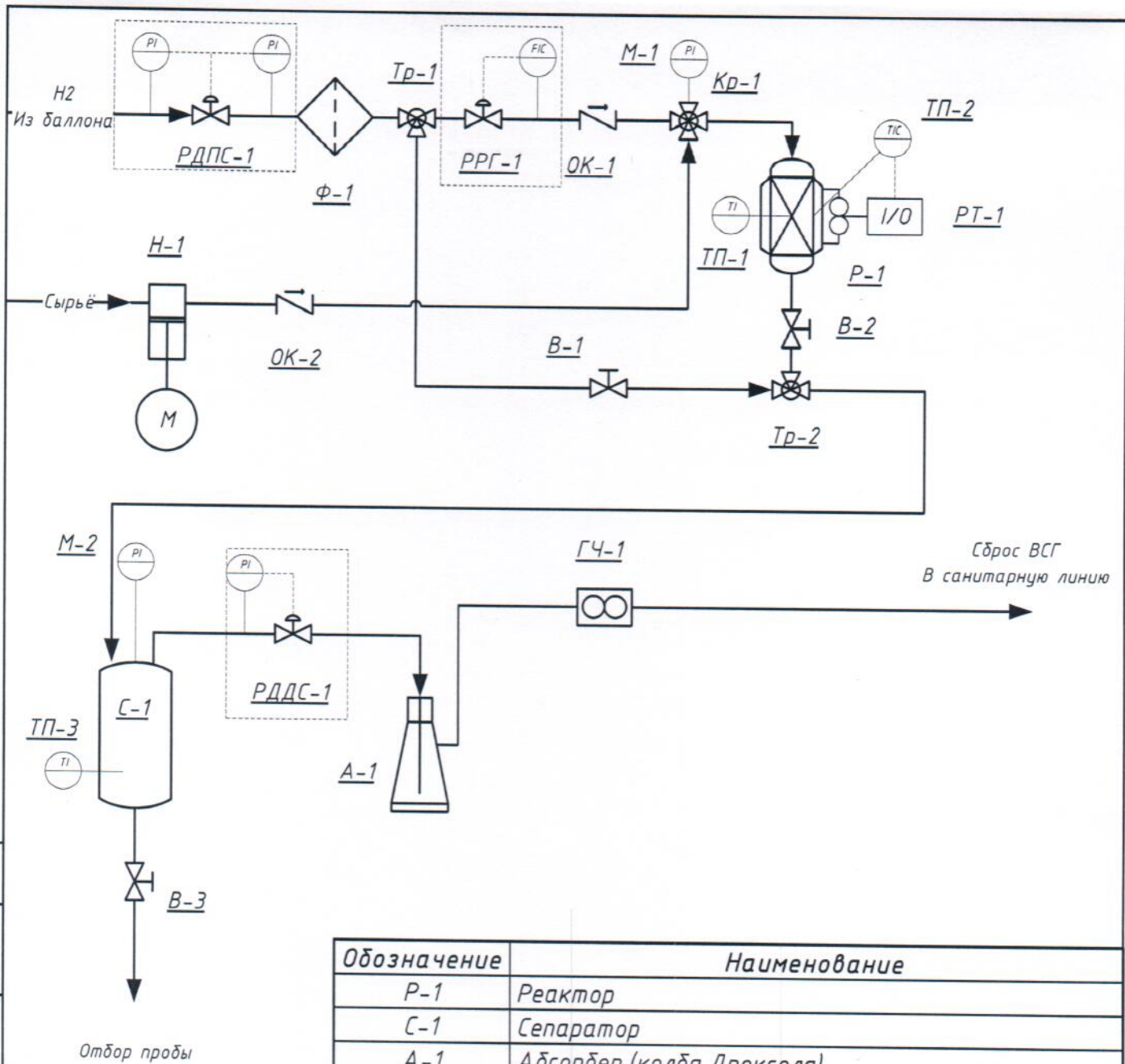
-при неисправности манометра и невозможности определить давление по другим приборам;

-при неисправности предохранительных блокировочных устройств;

-при выявлении нарушений электроизоляции приборов или при обнаружении напряжения на раме и аппаратах установки;

-при возникновении пожара, непосредственно угрожающего сосуду, находящемуся под давлением.

					ЭЛУПМТ Руководство по эксплуатации	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		8



Обозначение	Наименование
Р-1	Реактор
С-1	Сепаратор
А-1	Абсорбер (колба Дрекслея)
Ф-1	Фильтр газовый
Н-1	Насос сырьевой
РТ-1	Регулятор тока
М-1, М-2	Манометр
ТП-1 ÷ ТП-3	Термоэлектрический преобразователь
ГЧ-1	Газовые часы
РРГ-1	Регулятор расхода газа
РДПС-1	Регулятор давления "после себя"
РДДС-1	Регулятор давления "до себя"
Кр-1	Крестовина смешения
Тр-1, Тр-2	Тройник смешения
ОК-1, ОК-2	Обратный клапан
В-1 ÷ В-3	Вентиль

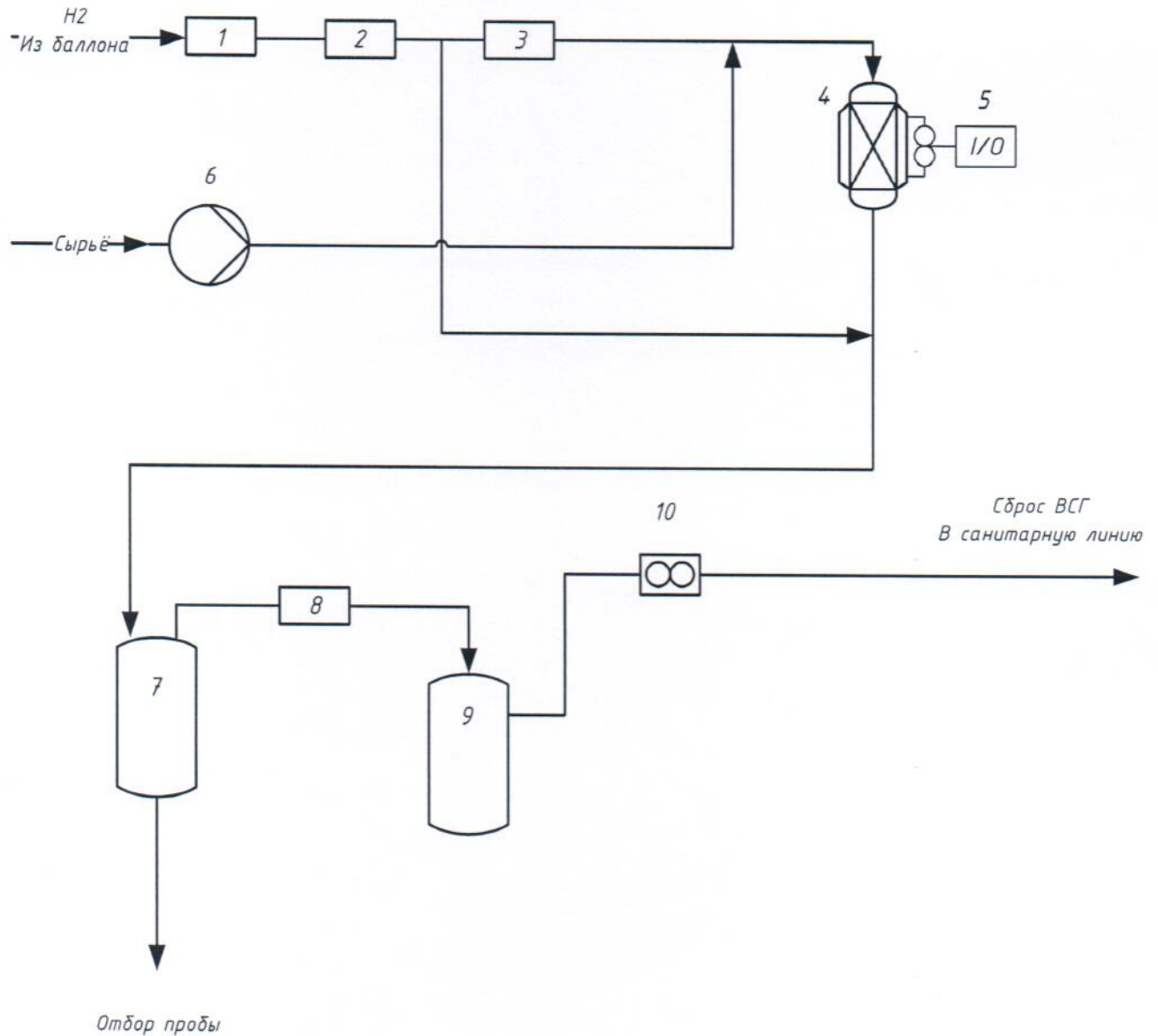
ЭЛУПМТ 0000.000 С1

Изм.	Кол.	Лист	№ док.	Подпись	Дата
Разработал		Кубрин Н.А.		<i>Кубрин</i>	21.05.15
Проверил		Самойлов В.О.		<i>Самойлов</i>	21.05.15
ГИП		Куликов А.Б.		<i>Куликов</i>	21.05.15
Н.контр.		Тополюк Ю.А.		<i>Тополюк</i>	21.05.15
Утвердил		Максимов А.Л.		<i>Максимов</i>	21.05.15

Экспериментальная лабораторная установка получения низкозастиывающих моторных топлив.  
Схема структурная

Стадия	Лист	Листов
Э		1

ФГБУН ИНХС РАН  
им.А.В.Топчиева



№ п/п	Наименование
1	Регулятор давления "после себя"
2	Фильтр газовый
3	Регулятор расхода газа
4	Реактор
5	Регулятор тока
6	Насос сырьевой
7	Сепаратор
8	Регулятор давления "до себя"
9	Абсорбер
10	Газовые часы

ЭЛУМПТ 0000.000 С2

Изм.	Кол.	Лист	№ док.	Подпись	Дата
Разработал		Кубрин Н.А.		<i>[Signature]</i>	21.05.15
Проверил		Самойлов В.О.		<i>[Signature]</i>	21.05.15
ГИП		Куликов А.Б.		<i>[Signature]</i>	21.05.15
Н.контр.		Тополюк Ю.А.		<i>[Signature]</i>	21.05.15
Утвердил		Максимов А.П.		<i>[Signature]</i>	21.05.15

Экспериментальная лабораторная установка получения низкозастывающих моторных топлив .  
 Схема функциональная

Стадия	Лист	Листов
Э		1

ФГБУН ИНХС РАН  
 им.А.В.Топчиева

Согласовано:

Взам. инв. №

Подп. и дата

Инв. № подл.

ЭЛМПТ 0000.000 В01

Перв. примен.

Справ. №

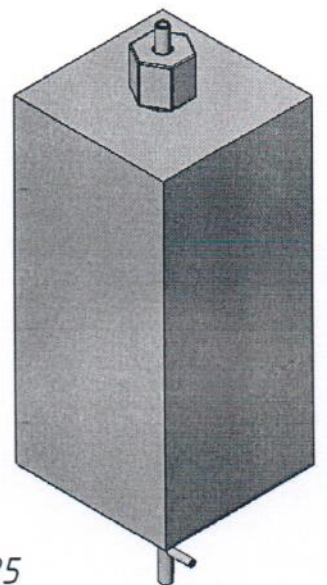
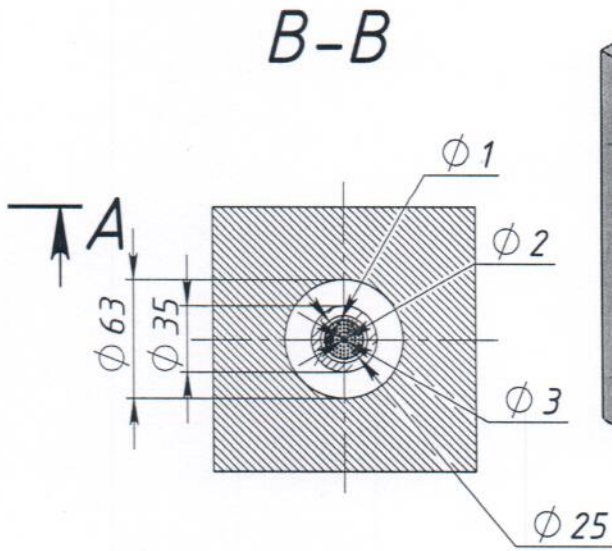
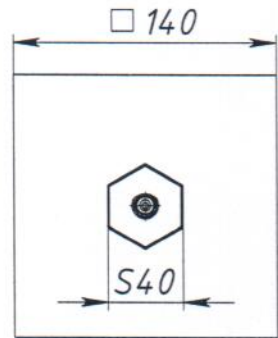
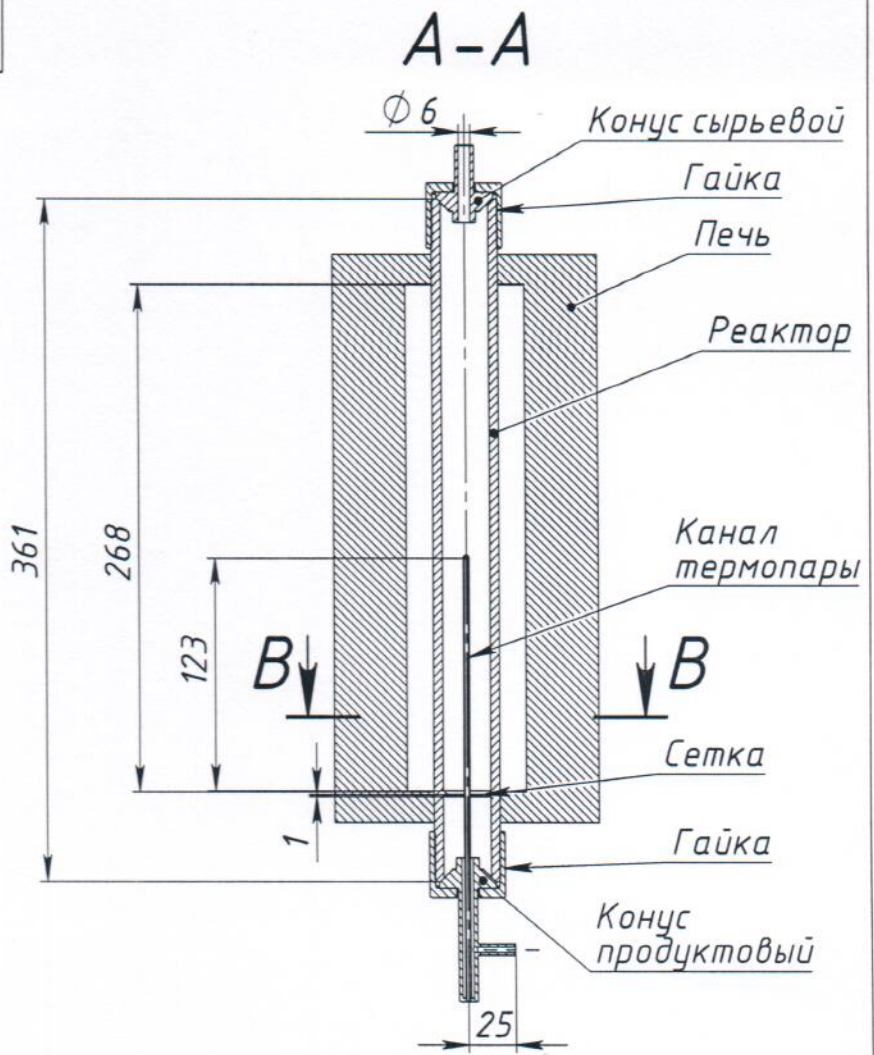
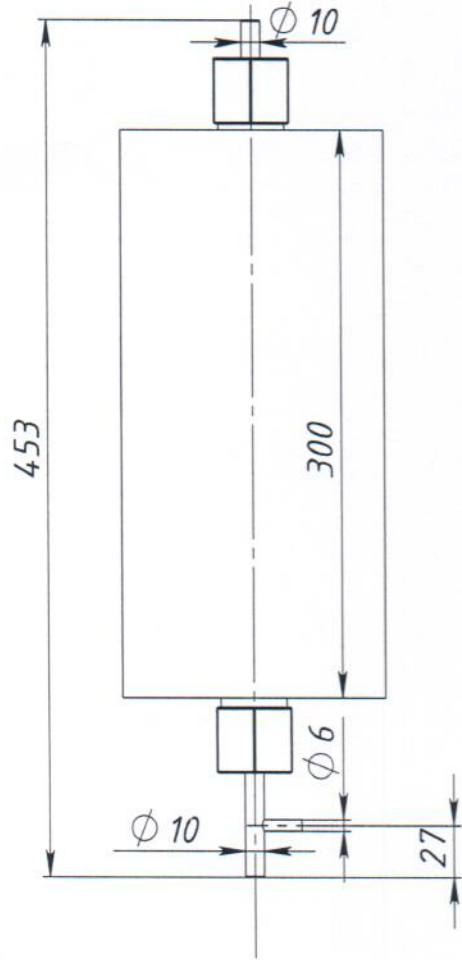
Подп. и дата

Инв. № дубл.

Взам. инв. №

Подп. и дата

Инв. № подл.



ЭЛМПТ 0000.000 В01

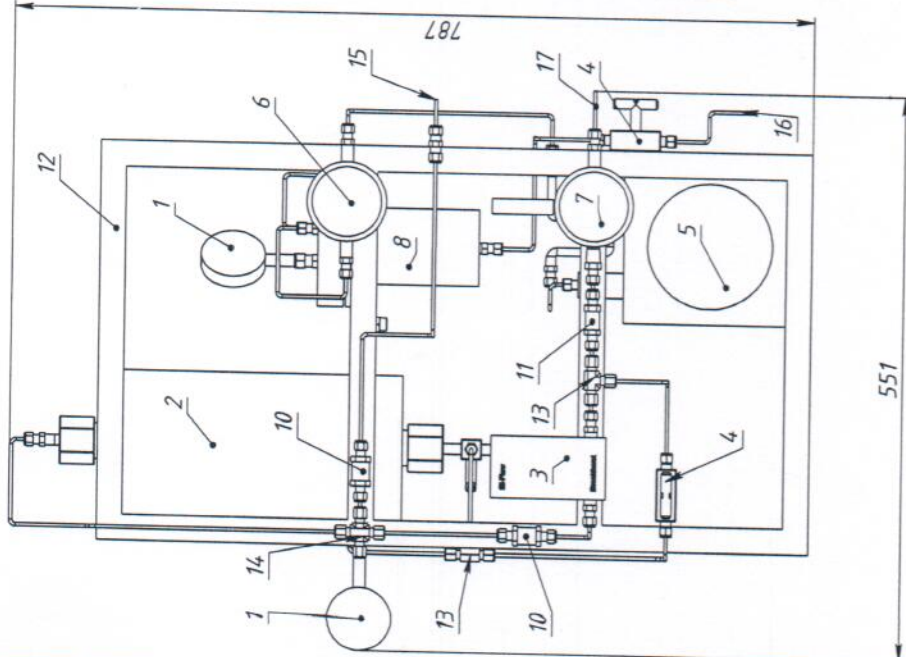
Реактор Р-1  
Чертеж общего вида

Лит.	Масса	Масштаб
Э		1:4
Лист 1		Листов 1

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата
Разраб.		Кубрин Н.А.	<i>Кубрин</i>	21.05.15
Пров.		Самойлов В.О.	<i>Самойлов</i>	21.05.15
Т. контр.		Самойлов В.О.	<i>Самойлов</i>	21.05.15
Н. контр.		Тополук Ю.А.	<i>Тополук</i>	21.05.15
Утв.		Максимов А.Л.	<i>Максимов</i>	21.05.15

ФГБУН ИНХС  
им.А.В.Топчиева

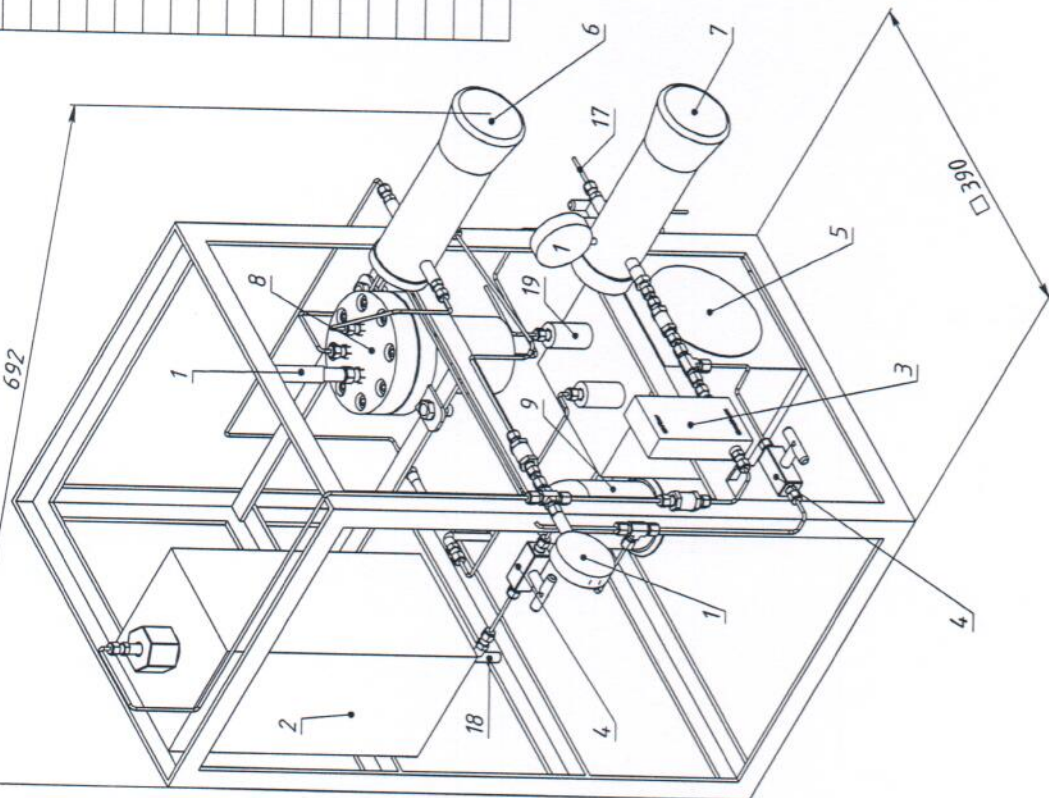
ЭЛПМТ 0000.000 ВОЗ



Примечание:

- 1) Щит управления, сырьевой насос и баллон с водородом размещаются отдельно согласно требованиям безопасности
- 2) Все соединения выполнены трубой 1/8" ANSI SS 316

Позиция	Наименование
1	Манометр
2	Реактор в сборе
3	Регулятор расхода газа
4	Вентиль
5	Газовые часы
6	Регулятор давления "до себя"
7	Регулятор давления "после себя"
8	Сепаратор в сборе
9	Абсорбер (склянка Дрекселя)
10	Обратный клапан
11	Фильтр газовый
12	Рама установка
13	Тройник смешения
14	Крепежная смесь
15	Вход сырья от сырьевого насоса
16	Отбор пробы
17	Вход газа от баллона водорода
18	Ввод термометры реактора
19	Сброс ВГ в санитарную линию



ЭЛПМТ 0000.000 ВОЗ

Экспериментальная лабораторная установка получения моторных топлив. Чертеж общего вида

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата
	Разраб.	Кудрин Н.А.	<i>[Signature]</i>	21.05.15
	Проб.	Самойлов В.О.	<i>[Signature]</i>	21.05.15
	Г. контр.	Самойлов В.О.	<i>[Signature]</i>	21.05.15
	Н. контр.	Тополяк Ю.А.	<i>[Signature]</i>	21.05.15
	Утв.	Максимов А.Л.	<i>[Signature]</i>	21.05.15

Лит.	Масса	Масштаб
Э		1:5
Лист 1		Листов 1

ФГБУН ИХС РАН  
им.А.В.Топчиева

Копировал

Формат А3

Экспериментальная лабораторная установка получения моторных топлив

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

					ЭЛУПМТ.0000.000 ПЗ			
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	Экспериментальная лабораторная установка получения моторных топлив Пояснительная записка	Лит.	Лист	Листов
Разраб.		Кубрин Н.А.	<i>[Signature]</i>	21.05.15			151	5
Провер.		Самойлов В.О.	<i>[Signature]</i>	21.05.15				
ГИП		Куликов А.Б.	<i>[Signature]</i>	21.05.15				
Н. Контр.		Тополук Ю.А.	<i>[Signature]</i>	21.05.15				
Утверд.		Максимов А.Л.	<i>[Signature]</i>	21.05.15				
						ФГБУН ИНХС РАН им А.В.Топчиева		

## Введение

Основанием для проведения прикладных научных исследований (ПНИ) является Договор бюджетного учреждения на выполнение прикладных научных исследований от 19 декабря 2014 г. № 0980-2014 г. между МГУ им. М.В.Ломоносова и ИНХС РАН, заключенный в рамках Соглашения о предоставлении субсидии № 14.607.21.0074 от 20.10.2014 г. между Министерством образования и науки Российской Федерации и МГУ им. М.В.Ломоносова по теме: «Разработка технических решений для получения низкозастывающих дизельных топлив и высокоплотных керосинов для арктических условий с использованием возобновляемого и нефтяного сырья» в целях реализации федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы», утвержденными постановлением Правительства Российской Федерации от 28 ноября 2013 г. № 1096.

Разрабатываемая технология предназначена для комплексной переработки минерального и растительного сырья в жидкие энергоносители с помощью процессов гидроконверсии, обеспечивающих получение авиационных керосинов и дизельных топлив с пониженной температурой застывания, предназначенных для эксплуатации в арктических условиях.

Научно-технические результаты, полученные в ходе работы, обеспечат создание научно-технического задела для разработки технологий переработки различных видов растительного, углеводородного и сырьевого сырья с получением низкозастывающих топливных фракций. Реализация данного процесса позволит расширить сырьевую базу для получения низкозастывающих моторных и авиационных топлив мирового стандарта за счёт вовлечения в переработку возобновляемого растительного сырья.

### Технические характеристики

Разрабатываемый технологический процесс должен соответствовать техническим характеристикам, приведенным в таблице 1.

Таблица 1

Наименование стадии (операции)	Параметры технологического процесса					
	Наименование	Значение				
		Технологическая норма		Предельно-безопасное (критическое)	Предельно-допустимое	Критическое
Мин.	Макс.					
Реакция гидроконверсии	Температура в реакторе гидроконверсии, °C	200	400	430	450	500
Реакция гидроконверсии	Давление в реакторе гидроконверсии, МПа	2,0	10,0	12,0	14,0	15,0

					<b>ЭЛЭЭИМТ Пояснительная записка</b>	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		2



Разрабатываемый технологический процесс должен обеспечивать следующие показатели качества при получении моторных топлив:

для низкозастывающих авиакеросинов:

- содержание ароматических соединений не более 5,0 % об.;
- кинематическая вязкость при минус 40°C не более 16 мм<sup>2</sup>/с.
- содержание серы не более 0,001% мас.;
- высота некопящего пламени, не менее 20 мм;
- температура начала кристаллизации не выше минус 60 °С;
- температура вспышки не ниже 45°C;
- плотность — не ниже 0.81 г/мл;
- теплота сгорания — не ниже 42900 кДж/кг.

для низкозастывающих дизельных топлив:

- содержание ароматических соединений не более 5,0 % об.;
- кинематическая вязкость при 20°C не более 4 мм /с;
- содержание серы не более 0,001% мас.;
- цетановое число не менее 50;
- предельная температура фильтруемости не выше минус 50°C;
- температура помутнения не выше минус 40°C;
- температура вспышки не ниже 30°C.

Описание технологической схемы переработки растительного, углеводородного и смесового сырья в низкозастывающие моторные топлива при давлениях до 10 МПа.

1. Принципиальная технологическая схема лабораторного стенда представлена на рисунке

					ЭЛУРПМТ <sup>153</sup> пояснительная записка	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		3

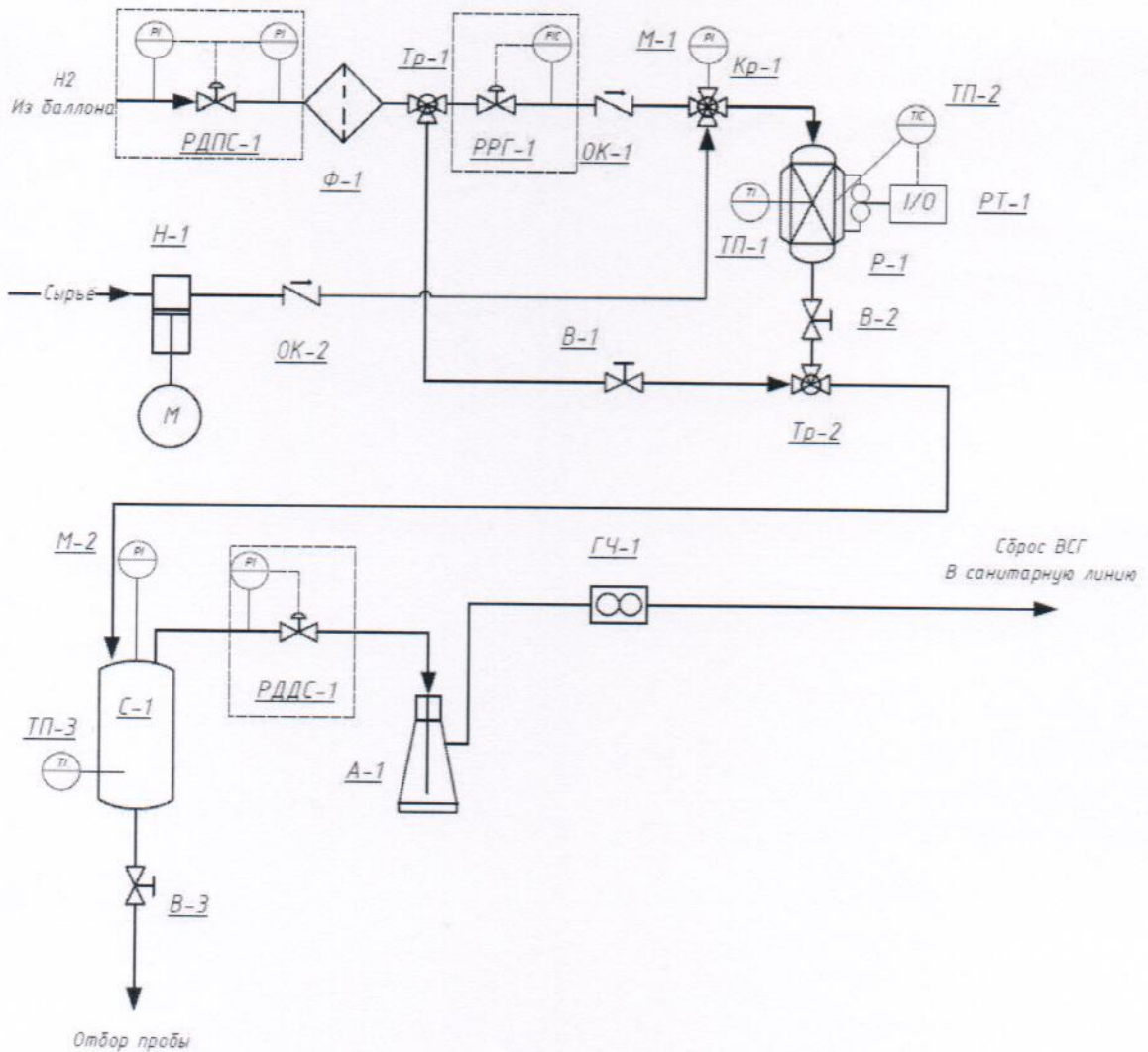


Рисунок 1

### Гидроконверсия сырья

Водород на стенд подается с баллонов высокого давления и поступает на регулятор давления «после себя» РДПС-1. Водород в систему дозируется регулятором расхода водорода РРГ-1, обеспечивающим подачу газа с точностью до 1 мл/мин после РДПС-1, который, в свою очередь, обеспечивает заданное давление в системе до

реактора с точностью до 0,1 МПа. Реакционный водород перед регулятором расхода РРГ-1 проходит фильтр Ф-1, который служит затвором, исключающим попадание жидких продуктов и растворителей, после промывки установки, в линию водорода высокого давления.

Сырье процесса насосом Н-1 под давлением до 10 МПа подается в крестовину смешения (Кр-1), где встречается с потоком водорода и направляется на вход реактора.

Реактор гидроконверсии Р-1 представляет собой пустотелый аппарат, выполненный из коррозионностойкой стали. Обогрев реактора осуществляется электрической печью, расположенной по длине реактора, обеспечивающей перепад температур по высоте реактора не более 10 °С. Термометра ТП-1 установлена вдоль одной линии внутри реактора в специальном

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

ЭЛМАТ пояснительная записка

Лист

4

кармане. Измеряющий спай термомпары находится в геометрическом центре слоя катализатора. Температуру на внешней стенке реактора контролирует термомпара ТП-2. Регулирование температурного режима в реакторе осуществляется по показаниям наружной термомпары с учетом показаний внутренней термомпары.

#### *Узел разделения продуктов.*

Продукты гидроконверсии, выходящие из реактора Р-1 поступают в сепаратор С-1. В сепараторе происходит разделение газов гидроконверсии и жидких продуктов. Сепаратор С-1 представляет собой стальной аппарат с воздушным охлаждением.

Жидкие продукты гидроконверсии периодически отбираются на анализ через вентиль В-3.

Отходящий из С-1 водородсодержащий газ (ВСГ) поступает на регулятор давления РДДС-1, где непрерывно дросселируется до давления, близкого к атмосферному, после чего уходит в абсорбер, где происходит отмывка газа от кислых компонентов (в частности, сероводорода). РДДС-1 необходим для поддержания давления в системе высокого давления заданного условиями опыта давления, а так же для снижения давления до атмосферного в узле абсорбции. Абсорбер представляет собой склянку Дрекселя, заполненную раствором щелочи. Отмытый газ поступает на газосчетчик ГЧ-1, измеряющий объемный расход отходящего ВСГ.

На установке также предусмотрена байпасная линия газа, открываемая вентилем В-1. Байпасная линия служит для включения потока водорода в обход реактора, что необходимо для сохранения стабильного режима в реакторе во время отбора жидких проб из сепаратора.

После газовых часов газы гидроконверсии могут быть направлены на свечу, в санитарную линию или на анализ.

#### **Ожидаемые технико-экономические показатели**

Разрабатываемая технология переработки растительного, углеводородного и смесового сырья путем гидроконверсии на гетерогенном катализаторе, как ожидается, позволит значительно расширить ресурсную базу производства высококачественных среднестиллятных моторных топлив. Расширение ресурсной базы частично снимает зависимость энергетической безопасности от конъюнктуры нефтяного рынка.

					155	Лист
					ЭЛУПМТ пояснительная записка	5
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

Приложение В. Акт изготовления и монтажа экспериментальной лабораторной установки получения низкозастывающих моторных топлив из растительного и нефтяного сырья

СОГЛАСОВАНО

Декан Химического факультета  
Московского государственного  
университета имени М.В.Ломоносова  
академик РАН

  
В.В. Лунин  
«10» июня 2015 г.



АКТ

изготовления и монтажа  
экспериментальной лабораторной установки получения низкозастывающих  
моторных топлив из растительного и нефтяного сырья

«10» июня 2015 г.

г. Москва

Комиссия в составе:

Председатель	Заместитель директора	Антонов Сергей Вячеславович
Члены комиссии	Заведующий лабораторией	Кипнис Михаил Аронович
	Главный научный сотрудник	Колесниченко Наталья Васильевна
	старший научный сотрудник	Букина Зарета Муратовна

действующая на основании приказа по ИНХС РАН от 29 января 2015 г. № 6а, составила настоящий акт о нижеследующем:

1. Комиссии представлены экспериментальная лабораторная установка получения низкозастывающих моторных топлив из растительного и нефтяного сырья, созданная в соответствии с договором с МГУ им. М.В.Ломоносова № 0980-2014 от 19.12.2014 г., заключенного в рамках Соглашения о предоставлении субсидии № 14.607.21.0074 от 20.10.2014 г., техническое задание и техническая документация.

2. Комиссией установлено:

2.1. Состав и комплектность документации на экспериментальную лабораторную установку получения низкозастывающих моторных топлив из растительного и нефтяного сырья (далее – Лабораторная установка) соответствуют требованиям Технического задания (ТЗ).

2.2. Состав и комплектность Лабораторной установки соответствуют технической документации.

2.3. В основе Лабораторной установки лежит изделие ЭЛУПМТ.0000.000, которое предназначено для переработки углеводородного, растительного и смесового сырья с получением углеводородных топливных фракций.

2.4. Материалы, использованные при изготовлении Лабораторной установки и особенности её конструкции обеспечивают соответствие технических характеристик, заявленных в конструкторской документации:

- обеспечиваемая температура проведения процесса – от 200 до 400°C;
- количество сырья, перерабатываемое за один запуск установки в непрерывном режиме – от 0,05 до 0,12 кг;
- рабочее давление процесса – от 2 до 10 МПа.

2.5. Лабораторная установка полностью укомплектована, работоспособна и готова к эксплуатации.

3. Выводы.

3.1. В соответствии требованиями технического задания к Соглашению о предоставлении субсидии от 20.10.2014 г. № 14.607.21.0074 и согласно разработанному Эскизному проекту ЭЛУПМТ.0000.000 изготовлена и смонтирована в помещении 309 главного здания ИНХС РАН экспериментальная лабораторная установка получения низкозастывающих моторных топлив из растительного и нефтяного сырья.

3.2. Лабораторная установка готова для проведения работ по получению низкозастывающих моторных топлив из растительного и нефтяного сырья.

Председатель комиссии



С.В.Антонов

Члены комиссии



М.А.Кипнис



Н.В.Колесниченко



З.М.Букина

## Приложение Г

Акт изготовления экспериментального лабораторного стенда  
твердофазного культивирования



УТВЕРЖДАЮ  
Проректор по научной работе  
газа имени И.М. Губкина

А.В. Мурадов

«25» мая 2015 г.

АКТ № 0074/382-01

изготовления экспериментального лабораторного стенда твердофазного  
культивирования

Соглашение о предоставлении субсидии от 20.10.2014 г. № 14.607.21.0074

Шифр: 2014-14-579-0158-013

«25» мая 2015 г.

г. Москва

Комиссия в составе:

Председатель  
научный руководитель НИР

В.А. Винокуров

члены комиссии:

зам.зав.кафедрой по научной работе, с.н.с.

Е.В. Иванов

н.с.

А.П. Семенов

зав.лаб.

А.А. Новиков

секретарь комиссии

с.н.с.

П.А. Гуцин

назначенная приказом проректора по научной работе РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина №32/1 от 02 февраля 2012 г., составила настоящий акт о нижеследующем:

1. Комиссией установлено:

1.1. Состав и комплектность документации на Лабораторный стенд твердофазного культивирования (далее Лабораторный стенд) грибов для получения липидосодержащего сырья соответствуют требованиям Технического задания (ТЗ).

1.2. Состав и комплектности Лабораторного стенда твердофазного культивирования грибов для получения липидосодержащего сырья соответствуют технической документации.

1.2.1. В основе Лабораторного стенда лежит изделие ПРФК-Ф-03.02.00, которое представляет собой биореактор твердофазного культивирования для получения липидсодержащего сырья на основе высших грибов.

1.2.2. Биореактор предназначен для проведения экспериментальных исследований по наращиванию чистых культур высших грибов на твердом субстрате и синтезу липидов в их вегетативном мицелии. Биореактор позволяет реализовывать различные параметры твердофазного культивирования с поддержанием асептических условий. Конструкция биореактора позволяет регулировать интенсивность перемешивания, температуру внутренней среды и уровень аэрации.

1.2.3. Биореактор представляет собой цилиндрический сосуд, состоящий из корпуса и фланцев. Корпус выполнен из отрезка стеклянной трубы. Верхний и нижний фланцы выполнены из нержавеющей стали и стянуты между собой тремя шпильками. Между металлическими фланцами и стеклянным корпусом установлены кольцевые эластичные прокладки. Геометрические размеры узлов и деталей биореактора соответствуют эскизной конструкторской документации.

Через центр верхнего фланца проходит вал мешалки. Место сочленения вала и фланца герметизировано втулкой с двумя парами подшипников скольжения. Наличие штуцера на боковой стенке корпуса втулки позволяет присоединить гибкий шланг и нагнетать стерильный воздух в зазор между парами подшипников, обеспечивая сохранность асептических условий внутренней камеры РТК. На валу с помощью штифтов зафиксированы две шнековые мешалки. Нижний конец вала фиксируется подпятником в центре нижнего фланца. Штифтовое крепление позволяет перемещать мешалки вдоль оси мешалки или заменять их перемешивающими устройствами другой конструкции.

Верхний и нижний фланцы оборудованы всеми предусмотренными конструкторской документацией штуцерами и портами.



Лабораторный стенд оборудован всеми предусмотренными дополнительными узлами и агрегатами, обеспечивающими его функционирование.

1.2.4. Материалы, использованные при изготовлении биореактора и особенности его конструкции обеспечивают соответствие технических характеристик Лабораторного стенда, заявленным в конструкторской документации:

- рабочее давление – 20 кПа,
- рабочая температура 25-29 °С,
- точность регулировки температуры  $\pm 0,2$  °С,
- рабочий объем – 8 дм<sup>3</sup>,
- скорость вращения вала мешалки 10-300 об./мин.,
- электропитание – 220 В/50 Гц,
- режим стерилизации автоклавированием – 121 °С / 1 атм.

1.3. Лабораторный стенд твердофазной ферментации для получения липидосодержащего сырья полностью работоспособен.

Лабораторный стенд может быть использован для следующих целей:

- наращивания биомассы вегетативного мицелия высших грибов на твердом субстрате и в жидкой среде,
- получения хозяйственно ценных метаболитов, включая липиды,
- наращивания посевного материала для дальнейшего масштабирования процесса культивирования высших грибов,
- получения субстрата для выращивания плодовых тел высших грибов.

## 2. Замечания и дополнения

2.1. В конструкторской документации и описании Лабораторного стенда следует отметить, что изделие ПРФК-Ф-03.02.00 выполнено в конструктивном варианте без несущей пространственной рамы для фиксации корпуса и дополнительных узлов.

2.2. Предлагается ввести в название изделия термин «универсальный», т.к. конструктивные особенности реактора позволяют использовать его не

только для твердофазного, но и для смешанного (гибридного) культивирования грибов на твердых субстратах.

### 3. Выводы



3.1. В соответствии требованиями технического задания к Соглашению о предоставлении субсидии от 20.10.2014 г. № 14.607.21.0074, изготовлен Лабораторный стенд твердофазного культивирования грибов для получения липидосодержащего сырья.

3.2. Лабораторный стенд готов для проведения процессов твердофазного культивирования в рамках экспериментальных работ по переработке растительного сырья в жидкие низкозастывающие топлива.

Председатель комиссии

 В.А. Винокуров

Члены комиссии

 Е.В. Иванов  
 А.П. Семенов

А.А. Новиков

Секретарь комиссии

 П.А. Гушин

Приложение Д. Аттестат Аккредитации и Область Аккредитации  
испытательной лаборатории

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ



№ 006266

АТТЕСТАТ АККРЕДИТАЦИИ ИСПЫТАТЕЛЬНОЙ ЛАБОРАТОРИИ (ЦЕНТРА)

№ **РОСС RU.0001.22НТ50**

номер аттестата аккредитации

ОБЩЕСТВУ С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ

«БОЛОГОЕНЕФТЕПРОДУКТ»  
наименование и ОГРН (ОГРНИП) заявителя  
ОГРН 1036904002387

171072, Тверская область, город Бологое-2, улица Молодежная, дом 1

адрес заявителя

ИСПЫТАТЕЛЬНАЯ ЛАБОРАТОРИЯ

наименование испытательной лаборатории (центра)

171072, Тверская область, город Бологое-2, улица Молодежная, дом 1

ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025-2006 (ИСО/МЭК 17025:2005)  
адрес испытательной лаборатории (центра)

СООТВЕТСТВУЕТ ТРЕБОВАНИЯМ

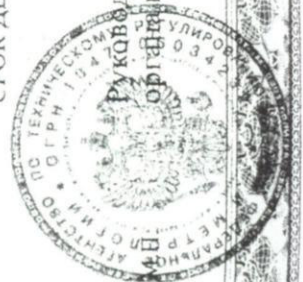
ТЕХНИЧЕСКУЮ КОМПЕТЕНТНОСТЬ

техническую компетентность / техническую компетентность и независимость

АККРЕДИТОВАН(А) НА

ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ ПО ИСПЫТАНИЯМ В СООТВЕТСТВИИ С ОБЛАСТЬЮ АККРЕДИТАЦИИ.  
ОБЛАСТЬ АККРЕДИТАЦИИ ОПРЕДЕЛЕНА В ПРИЛОЖЕНИИ К НАСТОЯЩЕМУ АТТЕСТАТУ И ЯВЛЯЕТСЯ ЕГО НЕОТЪЕМЛЕМОЙ ЧАСТЬЮ.

СРОК ДЕЙСТВИЯ АТТЕСТАТА АККРЕДИТАЦИИ с **21 июня 2011 г.** по **21 июня 2016 г.**



Руководитель (заместитель Руководителя)  
органа по аккредитации

**Е.Р. Петросян**

инициалы, фамилия

подпись

## ПРИЛОЖЕНИЕ А


  
**А. П. Верещаго**  
 Заместитель руководителя Федерального агентства  
 по техническому регулированию и метрологии  
 Е.Р. Петросян  
 Приложение  
 к аттестату аккредитации испытательной лаборатории  
 № РОСС RU.0001.22НП50-01 «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2011 г.

### ОБЛАСТЬ АККРЕДИТАЦИИ испытательной лаборатории Общества с ограниченной ответственностью «Бологоенфепродукт»

**Раздел 1** Испытания нефтепродуктов на соответствие требованиям Технического регламента  
 «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и  
 топочному мазуту», утвержденном постановлением Правительства РФ от 27.02.2008 г. № 118

Номер п/п	Наименование испытываемой продукции	Код ОКП Код ТН ВЭД	Наименование испытаний и (или) определяемых характеристик (параметров) продукции	Технические регламенты и нормативные документы, устанавливающие требования к продукции	Нормативные документы, содержащие правила и методы исследований (испытаний) и измерений для определения соответствия продукции установленным требованиям
1	2	3	4	5	6
1	Бензины автомобильные	02 5101; 02 5112 02 5115 02 5116		Приложение № 1 ТР ГОСТ Р 51105 ГОСТ Р 51866	

1	2	3	4	5	6
		02 5117 02 5119 2710 11 410 0 2710 11 450 0 2710 11 490 0	Октановое число: по исследовательскому методу  по моторному методу  Концентрация свинца  Массовая доля серы  Объёмная доля бензола  Концентрация железа  Концентрация марганца  Объёмная доля углеводородов  Объёмная доля оксигенатов  Массовая доля кислорода  Давление паров		ГОСТ 8226  ГОСТ 511  ГОСТ Р 51942 ГОСТ Р ЕН 237 ГОСТ Р 51947  ГОСТ Р 52714  ГОСТ Р 52530  ГОСТ Р 51925  ГОСТ Р 52714  ГОСТ Р 52256 ГОСТ Р ЕН 13132  ГОСТ Р ЕН 13132  ГОСТ 1756

1	2	3	4	5	6
2	Топливо дизельное	02 5102: 02 5130 02 5150 02 5160 02 5170 02 5180 2710 19 410 0 2710 19 450 0	Цетановое число Фракционный состав Массовая доля серы Температура вспышки в закрытом тигле Массовая доля полициклических ароматических углеводородов Предельная температура фильтруемости Смазывающая способность	Приложение № 2 ТР ГОСТ 305 ГОСТ Р 52368	ГОСТ 3122 ГОСТ 2177 ГОСТ Р 51947 ГОСТ 6356 ГОСТ Р ЕН 12916 ГОСТ 22254 ГОСТ Р ИСО 12156-1
3	Топочный мазут	02 5211 02 5213 2710 19 610 2710 19 630 2710 19 650 2710 19 690		Приложение № 3 ТР ГОСТ 10585	

1	2	3	4	5	6
			<p>Массовая доля серы</p> <p>Температура вспышки в открытом тигле</p> <p>Содержание сероводорода и летучих меркаптанов</p>		<p>ГОСТ Р 51947</p> <p>ГОСТ 4333</p> <p>ГОСТ 10585 п. 7.4</p>
4	Топливо судовое	<p>02 5130</p> <p>02 5210</p> <p>02 5220</p> <p>2710 19 610</p> <p>2710 19 630</p> <p>2710 19 650</p> <p>2710 19 690</p>	<p>Массовая доля серы</p> <p>Температура вспышки в закрытом тигле</p>	<p><b>Приложение № 6 ТР</b></p> <p>ГОСТ 1667</p> <p>ГОСТ 10433</p> <p>ГОСТ 305</p> <p>ГОСТ 10585</p>	<p>ГОСТ Р 51947</p> <p>ГОСТ 1437</p> <p>ГОСТ 6356</p>

Раздел 2 Нефтепродукты

Номер п/п	Наименование испытуемой продукции	Код ОКП Код ТН ВЭД	Наименование испытаний и (или) определяемых характеристик (параметров) продукции	Технические регламенты и нормативные документы, устанавливающие требования к продукции	Нормативные документы, содержащие правила и методы исследований (испытаний) и измерений для определения соответствия продукции установленным требованиям
1	2	3	4	5	6
1	Нефть	02 4000 02 4300 02 4400 02 4500 2709 00	Плотность Выход фракций Массовая концентрация хлористых солей Массовая доля механических примесей Давление насыщенных паров Массовая доля воды Массовая доля серы	ГОСТ Р 51858 ГОСТ 9965	ГОСТ 3900 ГОСТ Р 51069 ГОСТ 2177 ГОСТ 21534 ГОСТ 6370 ГОСТ 1756 ГОСТ 2477 ГОСТ Р 51947
2	Бензины: - растворители - для химической промышленности	02 5113 02 5114 2710 11 250 0 2710 11 900 0		ГОСТ 8505 ТУ 38.401-58-208-97 ТУ 38.401-58-250-99 и другая документация на продукцию	



1	2	3	4	5	6
			Плотность Фракционный состав Массовая доля серы Йодное число Содержание водорастворимых кислот и щелочей Кислотность Содержание фактических смол Испытание на медной пластинке Содержание механических примесей и воды Испытание на образование масляного пятна		ГОСТ 3900 ГОСТ 2177 ГОСТ Р 51947, ГОСТ 1912 ГОСТ 2070 ГОСТ 6307 ГОСТ 5985 ГОСТ 1567, ГОСТ 8489 ГОСТ 6321 ГОСТ 8505 п.4.2 ГОСТ 8505 п.4.3
3	Бензины автомобильные	02 5101: 02 5112 02 5115 02 5116 02 5117 02 5119 2710 11 410 0 2710 11 450 0 2710 11 490 0 2710 11 490 0		ГОСТ Р 51105 ГОСТ Р 51866 СТО изготовителей и другая документация на продукцию	
			Октановое число: - по исследовательскому методу - по моторному методу		ГОСТ 8226 ГОСТ 511

1	2	2	3	4	5
			<p>Индекс испаряемости Концентрация свинца</p> <p>Фракционный состав</p> <p>Массовая доля серы Объемная доля бензола</p> <p>Концентрация марганца Концентрация железа Испытание на медной пластинке</p> <p>Содержание водорастворимых кислот и щелочей Объемная доля оксигенатов</p> <p>Массовая доля кислорода</p> <p>Давление насыщенных паров Внешний вид</p> <p>Плотность</p> <p>Максимальный индекс паровой пробки Концентрация фактических смол Кислотность Объемная доля углеводородов</p>		<p>ГОСТ Р 51105 п. 7.4 ГОСТ 28828 ГОСТ Р 51942 ГОСТ Р ЕН 237 ГОСТ 2177 ГОСТ Р 53707 ГОСТ Р ЕН ИСО 3405 ГОСТ Р 51947 ГОСТ Р 51930 ГОСТ Р ЕН 12177 ГОСТ 29040 ГОСТ Р 51925 ГОСТ Р 52530 ГОСТ 6321</p> <p>ГОСТ 6307</p> <p>ГОСТ Р 52256 ГОСТ Р ЕН 13132 ГОСТ Р 52256 ГОСТ Р ЕН 13132 ГОСТ 1756 ГОСТ Р 51105 п. 7.3 ГОСТ Р 51866 ГОСТ 3900 ГОСТ Р 51069 ГОСТ Р 51105 п.7.4 ГОСТ Р 51866 ГОСТ 1567</p> <p>ГОСТ 5985 ГОСТ Р 52714</p>

1	2	3	4	5	6
4	Керосины - осветительные - прочие	02 5122 02 5129 2710 19 250 0 2710 19 290 0	Плотность Фракционный состав Кислотность Зольность Концентрация фактических смол Массовая доля серы Испытание на медной пластинке Содержание водорастворимых кислот и щелочей Содержание механических примесей Содержание воды Температура вспышки в закрытом тигле	СТО 11605031-010-2007 и другая документация на продукцию	ГОСТ 3900 ГОСТ 2177 ГОСТ 5985 ГОСТ 1461 ГОСТ 1567 ГОСТ Р 51947 ГОСТ 6321 ГОСТ 6307 СТО 11605031-010-2007 п.9.2 ГОСТ 2477 ГОСТ 6356
5	Топливо дизельное	02 5102: 02 5130 02 5150 02 5160 02 5170 02 5180 2710 19 410 0 2710 19 450 0 2710 19 490 0	Фракционный состав	ГОСТ 305 ГОСТ Р 52368 СТО изготовителей и другая документация на продукцию	ГОСТ 2177 ГОСТ Р 53707

1	2	3	4	5	6
			Цетановое число Массовая доля серы  Плотность  Содержание сероводорода  Температура вспышки в закрытом тигле Предельная температура фильтруемости Вязкость кинематическая  Содержание механических примесей Содержание воды Температура застывания Температура помутнения Кислотность Зольность Испытания на медной пластинке  Содержание водорастворимых кислот и щелочей Концентрация фактических смола Коксуемость Йодное число Массовая доля полициклических ароматических углеводородов		ГОСТ 3122 ГОСТ Р 51947 АСТМ Д 4294 ГОСТ 3900 ГОСТ Р 51069 ГОСТ 10585 п. 7.4 ГОСТ Р 53716 ГОСТ 6356  ГОСТ 22254  ГОСТ 33 ГОСТ Р 53708 ГОСТ 6370  ГОСТ 2477 ГОСТ 20287 ГОСТ 5066 ГОСТ 5985 ГОСТ 1461 ГОСТ 6321  ГОСТ 6307  ГОСТ 8489  ГОСТ 19932 ГОСТ 2070 ГОСТ Р ЕН 12916

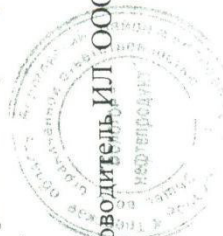
1	2	3	4	5	6
			Смазывающая способность		ГОСТ Р ИСО 12156-1
6	Нефтепродукты светлые: -топливо печное бытовое; -фракции керосино- газойлевые; -топливо газотурбинное	02 5190: 02 5192 02 5193 02 5196 2710 19 410 0 2710 19 450 0	Фракционный состав Плотность Массовая доля серы Содержание фактических смол Испытание на медной пластинке Давление насыщенных паров Вязкость кинематическая Температура застывания Температура вспышки в закрытом тигле Содержание водорастворимых кислот и щелочей Кислотность Зольность Содержание воды Йодное число Температура текучести Содержание механических примесей	ГОСТ 10433 ТУ 38.301-04-52-96 ТУ 0251-014-59916028-07 ТУ 38.101656-2005 ТУ 38.001361-99 ТУ 38.101567-2000 СТО изготовителей и другая документация на продукцию	ГОСТ 2177 ГОСТ 3900 ГОСТ Р 51947 ГОСТ 1567, ГОСТ 8489 ГОСТ 6321 ГОСТ 1756 ГОСТ 33 ГОСТ 20287 ГОСТ 6356 ГОСТ 6307 ГОСТ 6307 ГОСТ 5985 ГОСТ 1461 ГОСТ 2477 ГОСТ 2070 ГОСТ 20287 ГОСТ 6370

1	2	3	4	5	6
7	Топливо нефтяное. Мазут	02 5210 2710 19 610 2710 19 630 2710 19 650 2710 19 690	<p>Вязкость условная Вязкость динамическая Вязкость кинематическая Зольность Массовая доля механических примесей Массовая доля воды Содержание водорастворимых кислот и щелочей Массовая доля серы</p> <p>Коксуемость Содержание сероводорода Температура вспышки в открытом тигле Температура вспышки в закрытом тигле Температура застывания Плотность Содержание сероводорода и летучих меркаптанов</p>	ГОСТ 10585 СТО изготовителей и другая документация на продукцию	<p>ГОСТ 6258 ГОСТ 1929 ГОСТ 33 ГОСТ 1461 ГОСТ 6370</p> <p>ГОСТ 2477 ГОСТ 6307</p> <p>ГОСТ Р 51947 ГОСТ 1437 ГОСТ 19932 ГОСТ 10585 п. 7.2 ГОСТ 4333</p> <p>ГОСТ 6356</p> <p>ГОСТ 20287 ГОСТ 3900 ГОСТ 10585 п. 7.4</p>

1	2	3	4	5	6
8	Нефтепродукты разные	02 5800 2710 19 910 0	<p>Внешний вид            Вязкость кинематическая            Кислотное число            Содержание серы            Температура помутнения            Водородный показатель            Содержание воды            Коррозионная агрессивность            Массовая доля механических примесей            Температура вспышки в закрытом тигле            Зольность            Плотность</p> <p><b>Фракционный состав</b></p>	ГОСТ 22898 ТУ 38.301-29-106-99 ТУ 38.301-29-88-97 и другая документация на продукцию	<p>ГОСТ 6243            ГОСТ 33            ГОСТ 11362, ГОСТ 5985            ГОСТ Р 51947            ГОСТ 5066            ГОСТ 6243            ГОСТ 2477            ГОСТ 6243 п. 2.2.            ГОСТ 6370</p> <p>ГОСТ 6356, АСТМ Д 93</p> <p>ГОСТ 22692            ГОСТ 22898 п.4.4, ГОСТ Р 51069, АСТМ Д 1298,            АСТМ Д 4052            ГОСТ 2177, АСТМ Д 86,            ЕН ИСО 3405</p>
9	Газовый конденсат	02 7131 02 7132 02 4101 2709 00 100 0 2709 00 900 0	Плотность	ОСТ 51.65-80 и другая документация на продукцию	ГОСТ 3900

1	2	3	4	5	6
			Фракционный состав Массовая концентрация хлористых солей Массовая доля механических примесей Давление насыщенных паров Массовая доля воды Массовая доля общей серы		ГОСТ 2177 ГОСТ 21534 ГОСТ 6370 ГОСТ 1756 ГОСТ 2477 ГОСТ Р 51947 ГОСТ 19121

Генеральный директор ООО «Бологоенфепродукт»  
М.П.



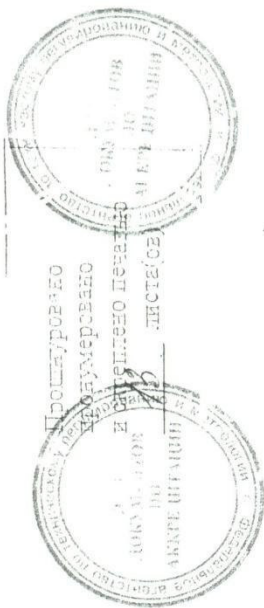
Руководитель ИЛ ООО «Бологоенфепродукт»

*(Handwritten signatures)*

Орехова С.А.

Девятых В.В.





Председатель комиссии:

ведущий инженер отдела нефтепродуктов ФГУП «ВНИЦСМВ»,  
эксперт по аккредитации испытательных лабораторий,  
сертификат № РОСС RU.0001.34014963

  
А.И. Апрегова

Члены комиссии:

метролог, заместитель директора по метрологии ФГУ «Тверской ЦСМ»



В.А. Крапивина

Руководитель Испытательного центра нефтепродуктов  
ООО «Научно-производственное предприятие Нефтестест».



М.Г. Полякова

ПРИЛОЖЕНИЕ Е

ОСНАЩЕННОСТЬ ИСПЫТАТЕЛЬНЫМ ОБОРУДОВАНИЕМ (ИО)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Наименование испытываемой продукции (объекта)	Наименование исследований (или) определяемых характеристик (параметров), процедур, объектов	Наименование испытательного оборудования (ИО), тип (марка), заводской номер, инвентарный номер	Изготовитель (страна, предприятие, адрес, год выпуска)	Основные технические характеристики	Год ввода в эксплуатацию	Дата и номер документа об аттестации ИО	Примечание	
1	Бензины автомобильные, топливо дизельное	Фракционный состав	Аппарат для разгонки нефтепродуктов АРНС-1Э зак. № 5709.	г. Белгород «Нефтепродуктомашина», 2007 г.	Разгонка нефтепродуктов от +35 °С до +70°С Погрешность объема остатка 0,1мл Погрешность объема дистиллята 0,5мл	Аттестат № 2205 от 30.11.10 г. 1 раз в год ФГУ «Гверской ЦСМ»		
2	Бензины автомобильные, топливо дизельное	Фракционный состав	Аппарат для разгонки нефтепродуктов АРНС-1Э зак. № 5734	г. Белгород «Нефтепродуктомашина», 2005 г.	Разгонка нефтепродуктов от +35 °С до +70°С Погрешность объема остатка 0,1мл Погрешность объема дистиллята 0,5мл	Аттестат № 1715 от 10.11.10 г. 1 раз в год ФГУ «Гверской ЦСМ»		
3	Бензины автомобильные, топливо дизельное	Фракционный состав	Аппарат для разгонки нефтепродуктов ПЭ 7510	Группа компаний ЭКОС, ООО «Эколайн», Россия, г. Санкт-Петербург, 2009	Автоматический контроль в результате температуры охлаждающей жидкости в интервале (-10-60)°С, точность подкачки температуры 0,5°С	Аттестат № 1725 от 9.11.10 г. 1 раз в год ФГУ «Гверской ЦСМ»		

№	Испытание	Концентрация фактических смол	Установки для определения фактических смол ТЭС-1 зав №0160	Имя предприятия	Сметительные температурные режимы испарения: 160 °С, 180 °С, 225 °С, 250 °С Погрешность установки температуры термоблока не более, ±3 °С для 160 °С и 180 °С ±5 °С для 225 °С и 250 °С Погрешность поддержания температуры термоблока не более, ±1 °С для 160 °С и 180 °С ±1,5 °С для 225 °С и 250 °С	2007г	Аттестат № 40 от 08.02.10 г. 1 раз в год ФГУ «Тверской ЦСМ»
5.	Бензин автомобильный	Октановые числа	Установка одноцилиндровая универсальная для определения октановых чисел топлив УИП-65, зав. № 215	ОАО «СМЗ» Савёловский 1979 г.	Диапазон определения октановых чисел от 40 до 110	2006г	Протокол №1 от 13.10 2010 г. 1 раз в год комиссия предприятия и ФГУ «Тверской ЦСМ»
6.	Бензин автомобильный	Давление насыщенных паров	Термостат жидкостный для исследования нефтепродуктов «VT-R-01» Зав. № 176012	ООО «Термэкс» 2006г	Диапазон регулирования температуры от +20 °С до +100 °С	2006г	Аттестат № 170/5 от 10.11.10 г. 1 раз в 2 года ФГУ «Тверской ЦСМ»
7.	Бензин автомобильный, топливо дизельное	Испытание на медной пластинке	Термостат ТМП зав №650	гМосква АОЗТ «Русар» 2007г	Максимальная температура термостагирования +150 °С	2007г	Аттестат № 41 от 8.02.10 г. 1 раз в год ФГУ «Тверской ЦСМ»
8.	Топливо дизельное, мазут	Кинематическая вязкость	Термостат ТКВ-2 Зав № 637	АОЗТ «Русар» г.Москва 2006г.	Температура термостагирования от +15° С до +100 °С погрешность +0,01°С	2006г	Аттестат № 149/5 от 1.09.10 г. 1 раз в год ФГУ «Тверской ЦСМ»

9.	Топливо дизельное, мазут	Кинематическая вязкость	Лабораторный вискозиметрический термостат LOIP LT-910	ЗАО «Лабораторное Оборудование и Приборы», г. Санкт-Петербург, 2009	<p>диапазон измеряемых температур от <math>T_0</math> до <math>150^{\circ}\text{C}</math></p> <p>Предел допускаемой погрешности установления заданной температуры в диапазоне от <math>+10^{\circ}\text{C}</math> до <math>+100^{\circ}\text{C}</math>, не более <math>\pm 0,02^{\circ}\text{C}</math>;</p> <p>Предел допускаемой погрешности установления заданной температуры за пределами диапазона от <math>+10^{\circ}\text{C}</math> до <math>+100^{\circ}\text{C}</math>, не более <math>\pm 0,04^{\circ}\text{C}</math>;</p> <p>Погрешность поддержания температуры в диапазоне от <math>+10^{\circ}\text{C}</math> до <math>+100^{\circ}\text{C}</math>, не более <math>\pm 0,01^{\circ}\text{C}</math>;</p> <p>Погрешность поддержания температуры за пределами диапазона от <math>+10^{\circ}\text{C}</math> до <math>+100^{\circ}\text{C}</math>, не более <math>\pm 0,03^{\circ}\text{C}</math>;</p>	2009г	Аттестат № 42 от 8.02.10 г. 1 раз в год ФГУ «Тверской ЦСМ»
10.	Нефть, газовый конденсат	Содержание хлористых солей	Экстрактор ПЭ-8110 зав №1771	г. С-Петербург АООТ «ЭКРОСН» 2007 г.	Точность поддержания скорости вращения вала во всем диапазоне 20 об/мин	2007г	Аттестат № 106/5 от 9.06.10 г. 1 раз в год ФГУ «Тверской ЦСМ»
11.	Топливо дизельное, мазут	Температура вспышки в закрытом тигле	Аппарат для определения температуры вспышки в закрытом тигле ТВЗ зав №4016	г.Белгород НПО «Нефтехимавто матика» 2006 г.	Температура вспышки $+360^{\circ}\text{C}$	2006г	Аттестат № 135/5 от 1.09.2010г 1 раз в год ФГУ «Тверской ЦСМ»
12.	Топливо дизельное, мазут	Температура вспышки в закрытом тигле	Аппарат для определения температуры вспышки в закрытом тигле ТВЗ зав №3824	г.Белгород НПО «Нефтехимавто матика» 2006 г.	Температура вспышки $+360^{\circ}\text{C}$	2006г	Аттестат № 136/5 от 1.09.2010г 1 раз в год ФГУ «Тверской ЦСМ»
13.	Мазут	Температура вспышки в открытом тигле	Аппарат для определения температуры вспышки в открытом тигле	г.Белгород НПО «Нефтехимавто матика» 2006 г.	Максимальная температура вспышки $170^{\circ}\text{C}$	2006г	Аттестат № 134/5 от 30.07.2010 г. 1 раз в год ФГУ «Тверской ЦСМ»

		11 зав. №3220							
14.	Бензин автомобильный, топливо дизельное, газовый конденсат, нефть	Механические примеси	Электрошкаф СНОЛ-3,5,3,5,3,5,3,5-И*М зав. №4147	г. Москва НПЦ «НАВИГ АТОР» 14.08.2006 г.	Температура 105 °С, точность поддержания температуры ± 2°С	2006г	Аттестат № 108/5 от 9.06.2010 г. 1 раз в год ФГУ «Гверской ЦСМ»		
15.	Бензин автомобильный, топливо, мазут	Концентрация фактических смол Коксуемость Зольность	Электродпечь сопротивления камерная, лабораторная СНОЛ 3/10 №313	г. Истра-2 Московская обл., ООО «Технотерм» 14.07.2007 г.	Максимальная температура 1050 °С Номинальная температура 1000°С Максимальная мощность, 1,8кВт	2007г	Аттестат № 107/5 от 9.06.2010 г. 1 раз в год ФГУ «Гверской ЦСМ»		
16.	топливо дизельное мазут	Коксуемость	Аппарат для определения коксуемости по конрадсону ТЛ-ИВИТ зав. № 83	ООО «Нефтехиманалит» 7.10.2006		2006г	Не аттестовывается		
17.	Бензин автомобильный	Объемная доля ароматических и олефиновых углеводородов*	Двухколочный адсорбционный аппарат Seta 14060-0 Зав. № 001015	Англия, фирма «Stahore-Seta», 2005г	220В, 50 Гц, 100Вт, внутренний диаметр колонки – 1,6мм, диапазон измерения: АРУВ-от 5 до 99% ОУВ- от 0,3 до 55%	2006г	Аттестат № 448/13887 от 10.12.2008г 1раз в 2 года		
18.	Топливо дизельное	Цетановое число *	Установка ИДТ-69. Зав. № 79	РФ, АО «САВМА», 2002г	Мощность 7кВт Степень сжатия 7-23 Частота вращения 1500±	1983	Протокол периодической аттестации № 3/16-0901.2009 1раз в 2года		
19	Топливо дизельное	Предельная температура фильтруемости*	Аппарат автоматический СРР97-2	Франция, ISL, Trademark, 2006г	Рабочий диапазон регулирования температуры: от минус 88 °С до 50 °С. Стабильность поддержания температуры: 0,1 °С	2006г	Аттестат №448/013881 1 раз в год		

20.	Топливо дизельное	Смазывающая* способность	Схема 151511У HFRR II зав.№ D851	ГОС Instruments, Велико- британия 2006г	Длина 1000мм	№448/013883 1 раз в год	
21.	Мазут	Теплота сгорания **	Калориметр бомбовый ИКА С 5000 зав.№ 01/732771				
22.	Мазут	Динамическая вязкость **					

**Примечание:** \* на основании договора-субподряда с ГУП «государственный природоохранный центр» от 12 октября 2009г. № ИЛ-1  
 \*\* на основании договора-субподряда с ФАУ «25Г осНИИ химмотологии Министерства обороны» от 15 февраля 2010г. № 25хи/15-10

## Оснащённость стандартными образцами (СО)

## ПРИЛОЖЕНИЕ Ж

№ п/п	Наименование, тип, номер и категория СО (ГО, ОСС, СОИ)	Разработчик СО	Назначение (градуировка, контроль точности и др.)	Метрологические характеристики		Нормативный документ(ИД), порядок и условия применения	Срок годности	Дата выпуска экземпляра СО	Примечание
				Назначение и состояние заглавия	Диапазон и шаг				
1	ГОСВ117-2002 Государственный стандартный образец температуры вставки и извлечения в масле и воздухе тигля	ООО «Эксперт»	Для контроля погрешности МВН и средств измерений температуры вставки в зёрнах тигля	ТБТ-38-ЭК 35°С	2 МСО 0399-2 003	ГОСТ 6356-75 ASTM D 95, инструкция по применению ГСО ТБТ	2 года	Ноябрь 2010	
2	ГОСВ114-2002 Государственный стандартный образец температуры вставки и извлечения в масле и зёрнах тигля	ООО «Эксперт»	Для контроля погрешности МВН и средств измерений температуры вставки в зёрнах тигля	ТБТ-48-ЭК 54°С	2 МСО 0600-2 003	ГОСТ 6356-75 ASTM D 95, инструкция по применению ГСО ТБТ	2 года	Ноябрь 2010	
3	ГОСВ115-2002 Государственный стандартный образец температуры вставки и извлечения в масле и зёрнах тигля	ООО «Эксперт»	Для контроля погрешности МВН и средств измерений температуры вставки в зёрнах тигля	ТБТ-40-ЭК 85°С	2 МСО 0601-2 003	ГОСТ 6356-75 ASTM D 95, инструкция по применению ГСО ТБТ	2 года	Ноябрь 2010	
4	ГОСВ116-2002 Государственный стандартный образец температуры вставки и извлечения в масле и зёрнах тигля	ООО «Эксперт»	Для контроля погрешности МВН и средств измерений температуры вставки в зёрнах тигля	ТБТ-110-ЭК 110°С	3 МСО 0900-2 2003	ГОСТ 6356-75 ASTM D 95, инструкция по применению ГСО ТБТ	2 года	Ноябрь 2010	
5	ГОСВ117-2002 Государственный стандартный образец температуры вставки и извлечения в масле и зёрнах тигля	ООО «Эксперт»	Для контроля погрешности МВН и средств измерений температуры вставки в зёрнах тигля	ТБТ-140-ЭК 141°С	3 МСО 0603-2 003	ГОСТ 6356-75 ASTM D 95, инструкция по применению ГСО ТБТ	2 года	май 2010	
6	ГОСВ118-2002 Государственный	ООО «Эксперт»	Для контроля погрешности МВН и средств измерений температуры	ТБТ-160-ЭК 160°С	3 МСО 0604-2	ГОСТ 6356-75 ASTM D 95,	2 года	Ноябрь 2010	





	стандартный образец давления насыщенных паров нефти и нефтепродуктов при 37,8°С	ООО «Экохим»	Для контроля погрешностей МВИ давления насыщенных паров нефти и нефтепродуктов по ГОСТ 1756- 2000,	ДНП-40-ЭК 44,9(кПа)	1,0	МСО 1096:2 004	ГОСТ 1756-2000 ASTM D 323, инструкция по применению ГСО	3 года	Июль 2010	применению ГСО
14	ГСО8526-2004 Государственный стандартный образец давления насыщенных паров нефти и нефтепродуктов при 37,8°С	ООО «Экохим»	Для контроля погрешностей МВИ давления насыщенных паров нефти и нефтепродуктов по ГОСТ 1756- 2000,	ДНП-50-ЭК 51,6(кПа)	1,1	МСО 1097:2 004	ГОСТ 1756-2000 ASTM D 323, инструкция по применению ГСО	3 года	Сентябрь 2010	
15	ГСО8527-2004 Государственный стандартный образец давления насыщенных паров нефти и нефтепродуктов при 37,8°С	ООО «Экохим»	Для контроля погрешностей МВИ давления насыщенных паров нефти и нефтепродуктов по ГОСТ 1756- 2000,	ДНП-60-ЭК 64,7(кПа)	1,1	МСО 1098:2 004	ГОСТ 1756-2000 ASTM D 323, инструкция по применению ГСО	3 года	август 2010	
16	ГСО8528-2004 Государственный стандартный образец давления насыщенных паров нефти и нефтепродуктов при 37,8°С	ООО «Экохим»	Для контроля погрешностей МВИ давления насыщенных паров нефти и нефтепродуктов по ГОСТ 1756- 2000,	РЭВ-5-ЭК Кинематическая вязкость мм <sup>2</sup> /с-4,925  Динамическая вязкость мПа·с-4,182	± 0,300  ± 0,300	КВ измерена на рабочем эталоне Iго разряда	ГОСТ 33-2000 ASTM D 445, инструкция по применению ГСО	12 месяцев	октябрь 2010	
17	ГСО9499-2009 Государственный стандартный образец вязкости жидкости (температура измерения вязкости 20,00±0,02°С	ООО «Экохим»	Для поверки, градуировки и калибровки СИ вязкости жидкостей, а также для контроля метрологических характеристик при проведений их испытаний, в том числе с целью утверждения типа; метрологической аттестации МВИ вязкости жидкостей; контроля погрешностей МВИ вязкости жидкостей	РЭВ-20-ЭК Кинематическая вязкость мм <sup>2</sup> /с 20,00±0,02°С -22,09	± 0,30	КВ измерена на рабочем эталоне	ГОСТ 33-2000 ASTM D 445, инструкция по применению ГСО	12 месяцев	август 2010	
18	ГСО9501-2009 Государственный стандартный образец вязкости жидкости	ООО «Экохим»	Для поверки, градуировки и калибровки СИ вязкости жидкостей, а также для контроля метрологических характеристик при проведений их испытаний, в том числе с целью утверждения типа;							

19	ГСО9502-2009 Государственный стандартный образец вязкости жидкости (температура измерения вязкости)	ООО «Экохим»	Для поверки, градуировки и калибровки СИ вязкости жидкостей, а также для контроля метрологических характеристик при проведений их испытаний, в том числе с целью утверждения типа; метрологической аттестации МВИ вязкости жидкостей; контроля погрешностей МВИ вязкости жидкостей	10,14 50.00±0,02 <sup>0</sup> С	0,30 ±	разряд а	ГСОСТ 33-2000 ASTM D 445, инструкция по применению ГСО	12 месяце в	октябрь 2010
				7,434	0,300				
20	ГСО9503-2009 Государственный стандартный образец вязкости жидкости (температура измерения вязкости)	ООО «Экохим»	Для поверки, градуировки и калибровки СИ вязкости жидкостей, а также для контроля метрологических характеристик при проведений их испытаний, в том числе с целью утверждения типа; метрологической аттестации МВИ вязкости жидкостей; контроля погрешностей МВИ вязкости жидкостей	100.00±0,02 <sup>0</sup>	±	КВ измер ена на рабоч ем эталон е Iго разряд а	ГСОСТ 33-2000 ASTM D 445, инструкция по применению ГСО	12 месяце в	октябрь 2010
				С-2,540	0,300				
				Динамическа я вязкость МПа·с 20.00±0,02 <sup>0</sup> С -4,182	0,30				
				РЭВ-30-ЭК Кинематичес кая вязкость мм <sup>2</sup> /с 20.00±0,02 <sup>0</sup> С -30,78	± 0,300				
20	ГСО9503-2009 Государственный стандартный образец вязкости жидкости (температура измерения вязкости)	ООО «Экохим»	Для поверки, градуировки и калибровки СИ вязкости жидкостей, а также для контроля метрологических характеристик при проведений их испытаний, в том числе с целью утверждения типа; метрологической аттестации МВИ вязкости жидкостей; контроля погрешностей МВИ вязкости жидкостей	50.00±0,02 <sup>0</sup> С 9,566	± 0,300	КВ измер ена на рабоч ем эталон е Iго разряд а	ГСОСТ 33-2000 ASTM D 445, инструкция по применению ГСО	12 месяце в	октябрь 2010
				Динамическа я вязкость МПа·с 20.00±0,02 <sup>0</sup> С -26,95	± 0,30				
				РЭВ-60-ЭК Кинематичес кая вязкость мм <sup>2</sup> /с 20.00±0,02 <sup>0</sup> С -59,88	± 0,30				
				40.00±0,02 <sup>0</sup> С 22,84	± 0,30				
20	ГСО9503-2009 Государственный стандартный образец вязкости жидкости (температура измерения вязкости)	ООО «Экохим»	Для поверки, градуировки и калибровки СИ вязкости жидкостей, а также для контроля метрологических характеристик при проведений их испытаний, в том числе с целью утверждения типа; метрологической аттестации МВИ вязкости жидкостей; контроля погрешностей МВИ вязкости жидкостей	Динамическа я вязкость МПа·с 20.00±0,02 <sup>0</sup> С -53,11	± 0,30	КВ измер ена на рабоч ем эталон е Iго разряд а	ГСОСТ 33-2000 ASTM D 445, инструкция по применению ГСО	12 месяце в	октябрь 2010
				Динамическа я вязкость МПа·с 20.00±0,02 <sup>0</sup> С -53,11	± 0,30				

ГСО 9507-2009	ООО «Экохим»	Для поверки, градуировки и калибровки СИ вязкости жидкостей, а также для контроля метрологических характеристик при проведении их испытаний, в том числе с целью утверждения типа; метрологической аттестации МВИ вязкости жидкостей; контроля погрешностей МВИ вязкости жидкостей	РЭВ-100-ЭК Кинематическая вязкость мм <sup>2</sup> /с 20.00±0,02 <sup>0</sup> С -91,53 50.00±0,02 <sup>0</sup> С 21,88	0,30 ± 0,30	КВ измерена на рабочем эталоне 1го разряда	ГОСТ 33-2000 ASTM D 445, инструкция по применению ГСО	12 месяце в	октябрь 2010
21	Государственный стандартный образец вязкости жидкости (температура измерения вязкости)	ООО «Экохим»	Динамическая вязкость МПа·с 20.00±0,02 <sup>0</sup> С -80,85	± 0,30	КВ измерена на рабочем эталоне 1го разряда	ГОСТ 33-2000 ASTM D 445, инструкция по применению ГСО	12 месяце в	октябрь 2010
22	ГСО 9507-2009 Государственный стандартный образец вязкости жидкости (температура измерения вязкости)	ООО «Экохим»	РЭВ-300-ЭК Кинематическая вязкость мм <sup>2</sup> /с 20.00±0,02 <sup>0</sup> С -278,5 50.00±0,02 <sup>0</sup> С 51,77 100.00±0,02 <sup>0</sup> С-9,807 Динамическая вязкость МПа·с 20.00±0,02 <sup>0</sup> С -246,39	± 0,3 ± 0,300 ± 0,3	КВ измерена на рабочем эталоне 1го разряда	ГОСТ 33-2000 ASTM D 445, инструкция по применению ГСО	12 месяце в	октябрь 2010
23	ГСО 8614-2004 Государственный стандартный образец плотности жидкости	ООО «Экохим»	ПЛ-690-ЭК (кг/м <sup>3</sup> ) 20.00±0,01 <sup>0</sup> С- 691,9 15.00±0,01 <sup>0</sup> С- 696,0	0,1 0,1	МСО 1171: 2005	ГОСТ 3900-85, ГОСТ Р 51069-97 ASTM D 1298, инструкция по применению ГСО	3 года	Июнь 2010

24	ГСО 8615-2004 Государственный стандартный образец плотности жидкости	ООО «ЭКОХИМ»	Для проверки и калибровки СИ плотности жидкостей, а также для контроля метрологических характеристик при проведении испытаний, в том числе утверждения типа. Для метрологической аттестации МВИ плотности жидкостей; Для контроля погрешностей МВИ плотностей жидкостей основанных на методах определения плотности по ГОСТ 3900-85, ГОСТ Р 51069-97	ПЛ-730-ЭК (кг/м <sup>3</sup> ) 20.00±0,01 <sup>0</sup> С- 730,2  15.00±0,01 <sup>0</sup> С- 734,0	0,1	МСО 1172:2 005	ГОСТ 3900-85, ГСТ Р 51069-97 ASTM D 1298, инструкция по применению ГСО	3 года	Июль 2010
25	ГСО 8616-2004 Государственный стандартный образец плотности жидкости	ООО «ЭКОХИМ»	Для проверки и калибровки СИ плотности жидкостей, а также для контроля метрологических характеристик при проведении испытаний, в том числе утверждения типа. Для метрологической аттестации МВИ плотности жидкостей; Для контроля погрешностей МВИ плотностей жидкостей основанных на методах определения плотности по ГОСТ 3900-85, ГОСТ Р 51069-97	ПЛ-750-ЭК (кг/м <sup>3</sup> ) 20.00±0,01 <sup>0</sup> С- 749,0  15.00±0,01 <sup>0</sup> С- 752,6	0,1	МСО 1173:2 005	ГОСТ 3900-85, ГСТ Р 51069-97 ASTM D 1298, инструкция по применению ГСО	3 года	Июнь 2010
26	ГСО 8618-2004 Государственный стандартный образец плотности жидкости	ООО «ЭКОХИМ»	Для проверки и калибровки СИ плотности жидкостей, а также для контроля метрологических характеристик при проведении испытаний, в том числе утверждения типа. Для метрологической аттестации МВИ плотности жидкостей; Для контроля погрешностей МВИ плотностей жидкостей основанных на методах определения плотности по ГОСТ 3900-85, ГОСТ Р 51069-97	ПЛ-810-ЭК (кг/м <sup>3</sup> ) 20.00±0,01 <sup>0</sup> С- 809,8  15.00±0,01 <sup>0</sup> С- 813,6	0,1	МСО 1175:2 005	ГОСТ 3900-85, ГСТ Р 51069-97 ASTM D 1298, инструкция по применению ГСО	3 года	сентябрь 2010
27	ГСО 8619-2004 Государственный стандартный образец плотности жидкости	ООО «ЭКОХИМ»	Для проверки и калибровки СИ плотности жидкостей, а также для контроля метрологических характеристик при проведении испытаний, в том числе утверждения типа. Для метрологической аттестации МВИ плотности жидкостей; Для контроля погрешностей МВИ плотностей жидкостей основанных на методах определения плотности по ГОСТ 3900-85, ГОСТ Р 51069-97	ПЛ-850-ЭК (кг/м <sup>3</sup> ) 20.00±0,01 <sup>0</sup> С- 843,2  15.00±0,01 <sup>0</sup> С- 849,3	0,1	МСО 1176:2 005	ГОСТ 3900-85, ГСТ Р 51069-97 ASTM D 1298, инструкция по применению ГСО	3 года	сентябрь 2010
28	ГСО 8620-2004 Государственный стандартный образец плотности жидкости	ООО «ЭКОХИМ»	Для проверки и калибровки СИ плотности жидкостей, а также для контроля метрологических характеристик при проведении испытаний, в том числе утверждения типа. Для метрологической аттестации МВИ плотности жидкостей; Для контроля погрешностей МВИ плотностей жидкостей основанных на методах определения плотности по ГОСТ 3900-85, ГОСТ Р 51069-97	ПЛ-870-ЭК (кг/м <sup>3</sup> ) 20.00±0,01 <sup>0</sup> С- 865,7  15.00±0,01 <sup>0</sup> С- 870,3	0,1	МСО 1177: 2005	ГОСТ 3900-85, ГСТ Р 51069-97 ASTM D 1298, инструкция по применению ГСО	3 года	сентябрь 2010

29	ГСО 8622-2004 Государственный стандартный образец плотности жидкости	ООО «Экохим»	Для проверки и калибровки СИ плотности жидкостей, а также для контроля метрологических характеристик при проведении испытаний, в том числе утверждения типа; Для метрологической аттестации МВИ плотностей жидкостей; Для контроля погрешностей МВИ плотностей жидкостей основанных на методах определения плотности по ГОСТ 3900-85, ГОСТ Р 51069-97	ПД-900-ЭК (кг/м <sup>3</sup> ) 20,00±0,01°С- 900,3  15,00±0,01°С- 906,3	0,1	МСО 1179: 2005	ГОСТ 3900-85, ГОСТ Р 51069-97 ASTM D 1298, инструкция по применению ГСО	2 года	сентябрь 2010
30	ГСО8926-2008 Государственный стандартный образец температур текучести и застывания нефтепродуктов	ООО «Экохим»	Для аттестации и контроля погрешностей МВИ температур текучести и застывания нефтепродуктов по ГОСТ 20287-91	ТТЗ-10-ЭК Текучести -11,0 Застывания-14,0	±1,0 ±1,0		ГОСТ 20287-91 ASTM D 97-96, инструкция по применению ГСО	2 года	Апрель 2010
31	ГСО8927-2008 Государственный стандартный образец температур текучести и застывания нефтепродуктов	ООО «Экохим»	Для аттестации и контроля погрешностей МВИ температур текучести и застывания нефтепродуктов по ГОСТ 20287-91	ТТЗ-20-ЭК Текучести20,0 Застывания-23,0	±1,0 ±1,0		ГОСТ 20287-91 ASTM D 97-96, инструкция по применению ГСО	2 года	Апрель 2010
32	ГСО8928-2008 Государственный стандартный образец температур текучести и застывания нефтепродуктов	ООО «Экохим»	Для аттестации и контроля погрешностей МВИ температур текучести и застывания нефтепродуктов по ГОСТ 20287-91	ТТЗ-30-ЭК Текучести -29,0 Застывания-32,0	±1,0 ±1,0		ГОСТ 20287-91 ASTM D 97-96, инструкция по применению ГСО	2 года	май 2010
33	ГСО8930-2008 Государственный стандартный образец температур текучести и застывания нефтепродуктов	ООО «Экохим»	Для аттестации и контроля погрешностей МВИ температур текучести и застывания нефтепродуктов по ГОСТ 20287-91	ТТЗ-50-ЭК Текучести -45,0 Застывания-48,0	±1,5 ±1,5		ГОСТ 20287-91 ASTM D 97-96, инструкция по применению ГСО	2 года	май 2010

ГСО 8791-2006	Адрес ООО «ИНТЕР-СО»	Для чего используется МВИ	ТТМТ (-2)	ГМТ 76-2004	Элет	04.06 г.
34	Государственный стандартный образец Температуры помутнения моторных топлив		Минус 30оС ± 1 оС			
35	ГСО 8785-2006 Государственный стандартный Образец фракционного состава нефтепродуктов	Для аттестации МВИ и контроля погрешностей методик выполнения измерений фракционного состава бензинов по ГОСТ 2177-99(метод А)	ФС-Б-ЭК Начало кипения -41,0 10%оттона-64,0 50%оттона-116,0 90%оттона-192,0 Конец кипения-194,0	МСО 1475: 2008	ГОСТ 2177-99(метод А) ASTM D 86, инструкция по применению ГСО	2 года Июль 2010
36	ГСО 8786-2006 Государственный стандартный Образец фракционного состава нефтепродуктов	Для аттестации МВИ и контроля погрешностей методик выполнения измерений фракционного состава дизельных топлив по ГОСТ 2177-99(метод А)	ФС-ДТ-ЭК Начало кипения -183,0 10%оттона-201,5 50%оттона-251,0 90%оттона-302,0 96%оттона -346,0	МСО 1476: 2008	ГОСТ 2177-99 (метод А) ASTM D 86, инструкция по применению ГСО	2 года август 2010
37	ГСО 8787-2006 Государственный стандартный Образец фракционного состава нефтепродуктов	Для аттестации МВИ и контроля погрешностей методик выполнения измерений фракционного состава реактивных топлив по ГОСТ 2177-99(метод А)	ФС-РТ-ЭК Начало кипения -138,0 10%оттона-157,0 50%оттона-183,0 90%оттона-241,0 -Конец кипения 248,0	МСО 1476:2 008	ГОСТ 2177-99 (метод А) ASTM D 86, инструкция по применению ГСО	2 года август 2010

38	ГСО 8700-2005(МСО1438:2007) Государственный стандартный образец фракционного состава нефти	ООО «ИНТЕГРС О»	Для контроля погрешности метода испытания нефти по национальному стандарту РФ ГОСТ 2177-99(метод Б)	ФС ПН-1 200°С-26,3% 300°С-46,9% 350°С-58,8%	±0,7 ±0,7 ±0,7	МСО 1438:2 007	ГОСТ 2177-99 (метод А) инструкция по применению ГСО	2009г
39	ГСО 7928-2001 Государственный стандартный образец массовой доли воды в нефти и нефтепродуктах	ООО «Экохим»	Для метрологической аттестации и контроля погрешностей МВИ массовой доли воды в нефти и нефтепродуктах	ВН-0,1-ЭК 0,10%	20	МСО 0319:2 002	ГОСТ 2477-65, инструкция по применению ГСО	2 года Октябрь 2010
40	ГСО 7929-2001 Государственный стандартный образец массовой доли воды в нефти и нефтепродуктах	ООО «Экохим»	Для метрологической аттестации и контроля погрешностей МВИ массовой доли воды в нефти и нефтепродуктах	ВН-0,5-ЭК 0,50%	10	МСО 0320:2 002	ГОСТ 2477-65, инструкция по применению ГСО	2 года Октябрь 2010
41	ГСО 7930-2001 Государственный стандартный образец массовой доли воды в нефти и нефтепродуктах	ООО «Экохим»	Для метрологической аттестации и контроля погрешностей МВИ массовой доли воды в нефти и нефтепродуктах	ВН-1,0-ЭК 1,00%	5	МСО 0320:2 002	ГОСТ 2477-65, инструкция по применению ГСО	2 года сентябрь 2010
42	ГСО 8866-2007 Государственный стандартный образец йодного числа нефтепродуктов	НПО «Экрос»	Для аттестации МВИ йодного числа нефтепродуктов и контроля погрешностей МВИ йодного числа нефтепродуктов по ГОСТ 2070-82	ИЧ-3-ЭК г <sub>2</sub> /100г НП 2,80	±3		ГОСТ 2070-82, инструкция по применению ГСО	2 года Май 2009
43	ГСО 8406-2003 Государственный стандартный образец кислотности нефтепродуктов	НПО «Экрос»	Для аттестации и контроля погрешностей МВИ кислотности в светлых нефтепродуктах методом кислотно-основного титрования в неводных средах по ГОСТ 5985-79, ГОСТ 11362-96, ИСО 6619-88	К-0,5-ЭК мгКОН/100с м <sup>3</sup> -0,51	13	МСО 1077:2 004	ГОСТ 5985-79, ГОСТ 11362-96, ИСО 6619-88, инструкция по применению ГСО	2 года Май 2009
44	ГСО 8409-2003 Государственный стандартный образец кислотности нефтепродуктов	ООО «Экохим»	Для аттестации и контроля погрешностей МВИ кислотности в светлых нефтепродуктах методом кислотно-основного титрования в неводных средах по ГОСТ 5985-79, ГОСТ 11362-96, ИСО 6619-88	К-5,0-ЭК мгКОН/100с м <sup>3</sup> -4,67	3	МСО 1077:2 004	ГОСТ 5985-79, ГОСТ 11362-96, ИСО 6619-88, инструкция по применению ГСО	2 года август 2009
45	ГСО 8504-2003 Государственный стандартный образец кислотного числа нефтепродуктов	ООО «Экохим»	Для аттестации и контроля погрешностей МВИ кислотности в светлых нефтепродуктах методом кислотно-основного титрования в неводных средах по ГОСТ 5985-79, ГОСТ 11362-96, ИСО 6619-88	КЧ-1,0-ЭК мгКОН/г-0,97	3	МСО 1062:2 004	ГОСТ 5985-79, ГОСТ 11362-96, ИСО 6619-88, инструкция по применению ГСО	2 года июнь 2010

	ГОСТ 8504-2003	ООО «Экохим»	Для аттестации и контроля	КСЧ-0,05-ЭК мгКОН/г- 0,048	МСО	ГОСТ 5985-79, ГОСТ 11362-96, ИСО 6619-88, инструкция по применению ГСО	3 года	2010
46	Государственный стандартный образец кислотного числа нефтепродуктов	ООО «Экохим»	Для аттестации и контроля светлых нефтепродуктов методом кислотно-основного титрования в неводных средах по ГОСТ 5985-79, ГОСТ 11362-96, ИСО 6619-88	МПКОН/г- 0,048	1088:2 004	ГОСТ 11362-96, ИСО 6619-88, инструкция по применению ГСО	3 года	2010
47	ГСО 7855-2000 Государственный стандартный образец массовой доли механических примесей в нефти и нефтепродуктах	ООО «Экохим»С -Петербург	Для контроля погрешностей МВИ массовой доли механических примесей по ГОСТ 6370-83	МПН-0,005- ЭК 0,0050 %	МСО 0308:2 002	ГОСТ 6370-83 инструкция по применению ГСО	3 года	Август 2010.
48	ГСО 7856-2000 Государственный стандартный образец массовой доли механических примесей в нефти и нефтепродуктах	ООО «Экохим»С -Петербург	Для контроля погрешностей МВИ массовой доли механических примесей по ГОСТ 6370-83	МПН-0,015- ЭК 0,0150 %	МСО 0309:2 002	ГОСТ 6370-83 инструкция по применению ГСО	3 года	Октябрь 2010.
49	ГСО 7857-2000 Государственный стандартный образец массовой доли механических примесей в нефти и нефтепродуктах	ООО «Экохим»С -Петербург	Для контроля погрешностей МВИ массовой доли механических примесей по ГОСТ 6370-83	МПН-0,05- ЭК 0,0500 %	МСО 0310:2 002	ГОСТ 6370-83 инструкция по применению ГСО	3 года	Октябрь 2010.
50	ГСО 7858-2000 Государственный стандартный образец массовой доли механических примесей в нефти и нефтепродуктах	ООО «Экохим»С -Петербург	Для контроля погрешностей МВИ массовой доли механических примесей по ГОСТ 6370-83	МПН-0,25- ЭК 0,250 %	МСО 0311:2 002	ГОСТ 6370-83 инструкция по применению ГСО	3 года	Август 2010.
51	ГСО 7859-2000 Государственный стандартный образец массовой доли механических примесей в нефти и нефтепродуктах	ООО «Экохим»С -Петербург	Для контроля погрешностей МВИ массовой доли механических примесей по ГОСТ 6370-83	МПН-1,000- ЭК 1,00 %	МСО 0311:2 002	ГОСТ 6370-83 инструкция по применению ГСО	3 года	Июль 2010.
52	ГСО 9407-2009 Государственный стандартный образец массовой доли серы в минеральном масле	ООО «Нефть-Стандарт»	Для аттестации и контроля погрешностей МВИ массовой доли серы в нефти и нефтепродуктах Для градуировки рентгенфлуоресцентных анализаторов нефти и нефтепродуктов	СН-0,100-НС 0,100%	2	ГОСТ Р 51947, ГОСТ Р 52660, ASTM D 2622, ASTM D 4294 инструкция по применению ГСО	2 года	Апрель 2010



	ГОСТ 9404-2009	ООО «Нефть-Стандарт»	Для аттестации и контроля погрешностей МВИ массовой доли серы в нефти и нефтепродуктах рентгенофлуоресцентным методом Для градуировки рентгенофлуоресцентных анализаторов нефти и нефтепродуктов	СН-0,010-НС	0,010%	ГОСТ Р 51947, ГОСТ Р 52660, ASTM D 2622, ASTM D 4294 инструкция по применению ГСО	2 года	апрель 2010	
53	Государственный стандартный образец массовой доли серы в минеральном масле	ООО «Нефть-Стандарт»	Для аттестации и контроля погрешностей МВИ массовой доли серы в нефти и нефтепродуктах рентгенофлуоресцентным методом Для градуировки рентгенофлуоресцентных анализаторов нефти и нефтепродуктов	СН-5,000-НС	5,000%	ГОСТ Р 51947, ГОСТ Р 52660, ASTM D 2622, ASTM D 4294 инструкция по применению ГСО	2 года	апрель 2010	
54	Государственный стандартный образец массовой доли серы в минеральном масле	ООО «Нефть-Стандарт»	Для аттестации и контроля погрешностей МВИ массовой доли серы в нефти и нефтепродуктах рентгенофлуоресцентным методом Для градуировки рентгенофлуоресцентных анализаторов нефти и нефтепродуктов	СН-0,005-НС	0,005%	ГОСТ Р 51947, ГОСТ Р 52660, ASTM D 2622, ASTM D 4294 инструкция по применению ГСО	2 года	апрель 2010	
55	Государственный стандартный образец массовой доли серы в минеральном масле	ООО «Нефть-Стандарт»	Для аттестации и контроля погрешностей МВИ массовой доли серы в нефти и нефтепродуктах рентгенофлуоресцентным методом Для градуировки рентгенофлуоресцентных анализаторов нефти и нефтепродуктов	ССН-0,00-ЭК	<0,002%	ГОСТ Р 50442 ASTM D 4294 инструкция по применению ГСО	2 года	Июль 2010	
56	Государственный стандартный образец массовой доли серы в декане	ООО «Экохим»С-Петербург	Для аттестации и контроля погрешностей МВИ массовой доли серы в светлых нефтепродуктах рентгенофлуоресцентным методом Для градуировки рентгенофлуоресцентных анализаторов нефти и нефтепродуктов	ССН-0,02-ЭК	0,023%	ГОСТ Р 19121-73 ГОСТ Р 50442 ASTM D 4294 инструкция по применению ГСО	2 года	Июнь 2010	
57	Государственный стандартный образец массовой доли серы в декане	ООО «Экохим»С-Петербург	Для аттестации и контроля погрешностей МВИ массовой доли серы в светлых нефтепродуктах рентгенофлуоресцентным методом Для градуировки рентгенофлуоресцентных анализаторов нефти и нефтепродуктов	ССН-0,05-ЭК	0,050%	ГОСТ Р 19121-73 ГОСТ Р 50442 ASTM D 4294 инструкция по применению ГСО	2 года	август 2010	
58	Государственный стандартный образец массовой доли серы в декане	ООО «Экохим»С-Петербург	Для аттестации и контроля погрешностей МВИ массовой доли серы в светлых нефтепродуктах рентгенофлуоресцентным методом Для градуировки рентгенофлуоресцентных анализаторов нефти и нефтепродуктов						

59	Государственный стандартный образец массовой доли серы в декане	«Экрос» С-Петербург	погрешностей МВИ массовой доли серы в светлых нефтепродуктах Для градуировки ренгтенфлуоресцентных анализаторов нефти и нефтепродуктов	0,50%		0598:2 003	ГОСТ Р 50442 ASTM D 4294 инструкция по применению ГСО	2009	
60	ГСО7901-2001 Государственный стандартный образец содержания хлористых солей в нефти и нефтепродуктах	ООО «Экохим»С-Петербург	Для контроля погрешности МВИ, для метрологической аттестации МВИ массовой концентрации хлористых солей в нефти и нефтепродуктах	ХСН-300-ЭК 300,0 Мг/дм <sup>3</sup>	2,0 %	МСО 0317:2 002	ГОСТ 21534-76 инструкция по применению ГСО	2 года	Февраль 2010
61	ГСО7900-2001 Государственный стандартный образец содержания хлористых солей в нефти и нефтепродуктах	ООО «Экохим»С-Петербург	Для контроля погрешности МВИ, для метрологической аттестации МВИ массовой концентрации хлористых солей в нефти и нефтепродуктах	ХСН-100-ЭК 102,2 Мг/дм <sup>3</sup>	2,0 %	МСО 0316:2 002	ГОСТ 21534-76 инструкция по применению ГСО	2 года	октябрь 2010
62	ГСО7897-2001 Государственный стандартный образец содержания хлористых солей в нефти и нефтепродуктах	ООО «Экохим»С-Петербург	Для контроля погрешности МВИ, для метрологической аттестации МВИ массовой концентрации хлористых солей в нефти и нефтепродуктах	ХСН-5-ЭК 4,98 Мг/дм <sup>3</sup>	13 %	МСО 0313:2 002	ГОСТ 21534-76 инструкция по применению ГСО	2 года	июнь 2010
63	ГСО7898-2001 Государственный стандартный образец содержания хлористых солей в нефти и нефтепродуктах	ООО «Экохим»С-Петербург	Для контроля погрешности МВИ, для метрологической аттестации МВИ массовой концентрации хлористых солей в нефти и нефтепродуктах	ХСН-10-ЭК 10,5 Мг/дм <sup>3</sup>	5 %	МСО 0314:2 002	ГОСТ 21534-76 инструкция по применению ГСО	2 года	июль 2010
64	ГСО7899-2001 Государственный стандартный образец содержания хлористых солей в нефти и нефтепродуктах	ООО «Экохим»С-Петербург	Для контроля погрешности МВИ, для метрологической аттестации МВИ массовой концентрации хлористых солей в нефти и нефтепродуктах	ХСН-50-ЭК 50,2 Мг/дм <sup>3</sup>	3 %	МСО 0315:2 002	ГОСТ 21534-76 инструкция по применению ГСО	2 года	август 2010
65	ГСО 8802-2006 (МСО 1354:2007) стандартный образец предельной температуры фильтруемости ДТ на холодном фильтре	ООО «ИНТЕГРС О»	Для контроля точности результатов определений предельной температуры фильтруемости ДТ на холодном фильтре	ПТФ ДТ-1 Минус 12°С	±1	МСО 1354:2 007	ГОСТ 22254-92 инструкция по применению ГСО	5 лет	Апрель 2009

№ п/п	ГОСТ 8573-2004	ООО «ИНТЕГРС О»	Для контроля зольности нефти и нефтепродуктов по ГОСТ 1461-75(ИСО 6245-82)	0,0059%	3	1410:2 007	(ИСО 6245-82) инструкция по применению ГСО	2007
66	ГОСТ 8573-2004 (МСО 1410:2007) зольности нефти и нефтепродуктов	«ИНТЕГРС О»	результатов испытаний зольности нефти и нефтепродуктов по ГОСТ 1461-75(ИСО 6245-82)	0,0059%	3	1410:2 007	(ИСО 6245-82) инструкция по применению ГСО	2007
67	ГОСТ 8638-2004 (МСО 1437:2007) стандартный образец рН водной вытяжки	ООО «ИНТЕГРС О»	Для контроля погрешности результатов испытаний нефтепродуктов на наличие ВКЩ методом измерения рН водной вытяжки по ГОСТ 6307-75	ВКЩ-1 7,0рН	±0,4	МСО 1437:2 007	ГОСТ 6307-75 инструкция по применению ГСО	Октябрь 2008
68	ГОСТ 8069-94 (МСО 1378:2007) стандартный образец коксуемости	ООО «ИНТЕГРС О»	Для контроля погрешности результатов испытаний коксуемости нефтепродуктов по ГОСТ 19932-99(ИСО 6615-93)	КК-1 0,028%	±0,001	МСО 1378:2 007	ГОСТ 19932-99 ИСО 6615-93) инструкция по применению ГСО	Октябрь 2008
69	ГОСТ 8543-2004 (МСО 1406:2007) стандартный образец условной вязкости	ООО «ИНТЕГРС О»	Для контроля погрешности результатов испытаний условной вязкости нефтепродуктов по ГОСТ 6258-85	ВУ <sub>1</sub> 80±0,5 <sup>0</sup> С - 11,4 100±0,5 <sup>0</sup> С - 5,1	±0,2	МСО 1406:2 007	ГОСТ 6258-85 инструкция по применению ГСО	Август 2007
70	ГОСТ 8518-2004(МСО1403:2007) стандартный образец детанационной стойкости бензинов(октанового числа): (ОЧ-1(М))	ООО «ИНТЕГРС О»	Для контроля погрешности результатов испытаний детанационной стойкости бензинов по национальному стандарту РФ ГОСТ 511-82	ОЧ-1(М) 76,3	±0,2	МСО 1403:2 007	ГОСТ 511-82 Инструкция по применению ГСО	Октябрь 2008г
71	ГОСТ 8519-2004(МСО1404:2007) стандартный образец детанационной стойкости бензинов(октанового числа): (ОЧ-2(И))	ООО «ИНТЕГРС О»	Для контроля погрешности результатов испытаний детанационной стойкости бензинов по национальному стандарту РФ ГОСТ 8226-82	ОЧ-2(И) 92,3	±0,2	МСО 1404:2 007	ГОСТ 8226-82 Инструкция по применению ГСО	Октябрь 2008г
72	ГОСТ 8520-2004(МСО1405:2007) стандартный образец детанационной стойкости бензинов(октанового числа): (ОЧ-1(М))	ООО «ИНТЕГРС О»	Для контроля погрешности результатов испытаний детанационной стойкости бензинов по национальному стандарту РФ ГОСТ 82261-82	ОЧ-3(И) 95,4		МСО 1405:2 007	ГОСТ 8226-82 Инструкция по применению ГСО	Октябрь 2008г

73	<p>ГСО 8644-2005 (МСО 1415:2007) стандартный образец массовой концентрации фактических смол в бензинах авиационных топливах(КФСА)</p>	<p>ООО «ИНТЕГРС О»</p>	<p>Для контроля точности(прецизионности) результатов определения массовой концентрации фактических смол в бензинах и авиационных топливах по национальному стандарту РФ ГОСТ 1567-97(ИСО 6246-95), ASTM D381</p>	<p>концентрация фактических смол (температура термостагирования бани в интервале (от 165 до 175) ±5°C) Мг/100см<sup>3</sup> 2,5 Мг/ см<sup>3</sup> 0,025</p>	<p>±0,2 ±0,002</p>	<p>МСО 1415:2 007</p>	<p>ГОСТ 1567-97(ИСО 6246-95), ASTM D381 Инструкция по применению ГСО</p>	<p>5лет</p>	<p>Октябрь 2008г</p>
----	---	------------------------	--	--	------------------------	-----------------------	--	-------------	----------------------

## ПРИЛОЖЕНИЕ И

Акт наработки катализаторов гидроконверсии и  
гидроизодепарафинизации

УТВЕРЖДАЮ:  
Декан химического факультета МГУ  
Академик РАН

  
М.П.  В.В.Лунин.  
2015 г.

АКТ № 1

наработки катализатора № 1 для гидроконверсии

Соглашение о предоставлении субсидии от №14.607.21.0074 от «20» октября 2014 г.

04 ноября 2015 г.

г. Москва

Комиссия в составе:

Председателя

Зам.декана химического факультета  
по научной работе

В.И.Тишков

и членов комиссии

Начальник научного отдела.

Е.В.Якубович

Руководитель ПНИ, зав. кафедрой  
химии нефти и  
органического катализа  
Инженер

Э.А.Караханов

Н.П.Проценко

назначенная приказом по Химическому факультету МГУ от 10 ноября 2014 г. № 802 ,  
составила настоящий акт о нижеследующем.

**1. Комиссии предъявлены:**

1.1. Катализатор для гидроконверсии растительных масел в количестве 15 г.

1.2. Лабораторная методика синтеза катализатора №1.

**2. В результате проверки установлено:**

2.1. Объект испытаний изготовлен на кафедре химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ в период с «01» января 2015 г. по «30» июня 2015 г. в соответствии с Лабораторной методикой синтеза катализатора гидроконверсии № 1.

**3. Вывод**

Объект испытаний пригоден для проведения испытаний для проведения процесса гидроконверсии.

Председатель комиссии



В.И.Тишков

Члены комиссии



Е.В.Якубович



Э.А.Караханов



Н.П.Проценко

УТВЕРЖДАЮ:  
Декан химического факультета МГУ  
Академик РАН



В.В.Лунин.

04 марта 2015 г.

АКТ № 2

изготовления катализатора № 2 для гидроконверсии

Соглашение о предоставлении субсидии от №14.607.21.0074 от «20» октября 2014 г.  
04 марта 2015 г г. Москва

Комиссия в составе:

Председателя

Зам.декана химического факультета  
по научной работе

В.И.Тишков

и членов комисси

Начальник научного отдела.

Е.В.Якубович

Руководитель ПНИ, зав. кафедрой  
химии нефти и  
органического катализа

Э.А.Караханов

Инженер

Н.П.Проценко

назначенная приказом по Химическому факультету МГУ от 10 ноября 2014 г. № 802,  
составила настоящий акт о нижеследующем.

**1. Комиссии предъявлены:**

1.1. Катализатор для гидроконверсии в количестве 65 г.

1.2. Лабораторная методика синтеза катализатора.

**2. В результате проверки установлено:**

2.1. Объект испытаний изготовлен на кафедре химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ в период с «01» января 2015 г. по «30» июня 2015 г. в соответствии с Лабораторной методикой синтеза катализатора гидроконверсии № 2.

**3. Вывод**

Объект испытаний пригоден для проведения испытаний для проведения процесса гидроконверсии.

Председатель комиссии

04 марта  
В.И.Тишков

Члены комиссии

Е.В.Якубович /  
Э.А.Караханов  
Н.П.Проценко /

УТВЕРЖДАЮ  
Декан химического факультета МГУ  
Академик РАН



В.В.Лунин.

06.03.2015 2015 г.

АКТ №3

наработки катализатора № 3 для гидроизодепарафинизации

Соглашение о предоставлении субсидии от 8 августа 2014 г.. № 14.607.21.0051

06.03.2015 2015 г.

г. Москва

Комиссия в составе:

Председателя

Зам.декана химического факультета  
по научной работе

В.И. Тишков

и членов комиссии

Начальник научного отдела.

Е.В.Якубович

Руководитель ПНИ, зав. кафедрой  
химии нефти и  
органического катализа

Э.А.Караханов

Инженер

Н.П.Проценко

назначенная приказом по Химическому факультету МГУ от 10 ноября 2014 г. № 802  
составила настоящий акт о нижеследующем.

**1. Комиссии предъявлены:**

1.1. Водорастворимый катализатор для гидроизодепарафинизации в количестве  
65 г.

1.2. Лабораторная методика синтеза катализатора №3.

**2. В результате проверки установлено:**

2.1. Объект испытаний изготовлен на кафедре химии нефти и органического  
катализа химического факультета МГУ в период с «01» января 2015 г. по «30» июня 2015  
г. в соответствии с Лабораторной методикой синтеза катализатора  
гидроизодепарафинизации № 3.

**3. Вывод**

Объект испытаний пригоден для проведения процесса гидроизодепарафинизации.

Председатель комиссии

Члены комиссии

*В.И. Тишков*  
В.И.Тишков

*Е.В. Якубович*  
Е.В.Якубович

*Э.А. Караханов*  
Э.А.Караханов

*Н.П. Проценко*  
Н.П.Проценко



Приложение **К**. Лабораторный регламент синтеза катализаторов гидроконверсии и гидроизодепарафинизации для переработки растительного и нефтяного сырья

Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования  
Московский Государственный университет имени М.В. Ломоносова.  
химический факультет

«Утверждаю»

Декан химического факультета МГУ  
имени М.В.Ломоносова



*[Handwritten signature]*  
В.В.Лунин

*[Handwritten date]*  
14 февраля 2015

Лабораторный регламент синтеза катализаторов гидроконверсии и гидроизодепарафинизации для переработки растительного и нефтяного сырья

Москва - 2015

## Содержание

1. Введение.....	203
2. Характеристика конечной продукции.....	203
3. Описание технологической схемы .....	5
4. Технологическая схема производства.....	8
5. Аппаратурная схема производства и спецификация оборудования.....	9
6. Переработка и обезвреживание отходов производства .....	10
7. Техника безопасности, пожарная безопасность и производственная санитария.....	10
8. Охрана окружающей среды .....	12
9. Перечень производственных инструкций .....	12

## 1. Введение

Настоящий регламент составлен для приготовления никельвольфрамсульфидных катализаторов гидроконверсии и гидроизодепарафинизации на основе мезопористых алюмосиликатов.

## 2. Характеристика конечной продукции

Продуктом синтеза являются мезопористые катализаторы гидроконверсии и гидроизодепарафинизации.

### 2.1 Состав продукта

Продукт представляет собой мезопористые алюмосиликаты содержащие различные количества сульфидов никеля и вольфрама или палладия и платины: NiW/SBA-15\_ZSM-5, Pd/Al-SBA-15(10) и PtPd/Al-HMS(10).

При синтезе мезопористых алюмосиликатов в качестве источника кремния использовали тетраэтоксисилан  $(\text{EtO})_4\text{Si}$  фирмы “Merck” с температурой кипения  $T_{\text{кип.}} = 168\text{ }^\circ\text{C}$ , относительной плотностью  $d_4^{20} = 0,934$ , показателем преломления  $n_D^{20} = 1,382$ , содержанием основного вещества не менее 98%. В качестве источника алюминия использовали вторичный буюксид алюминия  $(\text{sec-BuO})_3\text{Al}$  фирмы “Merck” с температурой кипения  $T_{\text{кип.}} = 206\text{ }^\circ\text{C}$ , относительной плотностью  $d_4^{20} = 0,967$  и  $(i\text{-PrO})_3\text{Al}$  фирмы Acros Organics.

В качестве структурирующих агентов при синтезе алюмосиликатов Al-SBA-15 использовали триблоксополимер полиэтилен- и полипропиленоксида Pluronic P<sub>123</sub> ( $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ ), молекулярная масса 5800, Aldrich), при синтезе Al-HMS – гексадециламин (HDA,  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}_2$ ),  $T_{\text{кип.}} = 330\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{пл.}} = 43\text{-}45\text{ }^\circ\text{C}$ , Acros Organics).

При формовке носителей катализаторов в виде экструдатов в качестве связующего использовали псевдобемит  $\text{Al}_2\text{O}_3 \times 1,5 \text{ H}_2\text{O}$  зернением менее 56 мкм (90 масс. %). Характеристики псевдобемита: насыпная плотность 500 г/дм<sup>3</sup>; влажность 15 масс. %; потери при прокаливании при 300°C – 12,5

масс. %, при 800°C – 26,8 масс. %; удельная поверхность 281 м<sup>2</sup>/г, примеси оксида натрия 0,03 масс. %; примеси оксида железа 0,05 масс. %. Сырье и продукты охарактеризованы в Таблице 1.

Таблица Ж1 – Характеристики сырья и продуктов

№ п/п	Наименование сырья, продукта	ГОСТ, ОСТ, СТП, ТУ, регламент или методика на подготовку	Регламентируемый показатель	Значение показателя
1	$(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot \text{H}_2\text{O}$	х.ч.		
2	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	х.ч.		
3	Вода дистиллированная	х.ч.		
4	$(\text{COOH})_2$	х.ч.		
5	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}$	х.ч.		
6	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	х.ч.		
7	кислота соляная	х.ч.	содержание	35%
8	кислота азотная	х.ч.	содержание	65%
9	кислота уксусная	х.ч.		
10	<i>n</i> -гексадекан	х.ч.		
11	<i>n</i> -додекан	х.ч.		
12	дибензотиофен	х.ч.		
13	- этанол	х.ч.		
14	- изопропанол	х.ч.		
15	$\text{NaAlO}_2$	х.ч.		
16	тетрапропиламмоний гидроксид	х.ч.		
17	$\text{H}_2\text{PdCl}_4$	х.ч.		
18	$\text{H}_2\text{PtCl}_6$	х.ч.		

### 3. Описание технологической схемы

Схема включает в себя следующие стадии:

Стадия ТП.1. *Получение катализатора NiW/SBA-15\_ZSM-5.*

Стадия ТП.2. *Получение катализатора Pd/Al-SBA-15(10).*

Стадия ТП.3. *Получение катализатора PtPd/Al-HMS(10).*

#### 3.1 Изложение технологического процесса

##### Синтез NiW/SBA-15\_ZSM-5

Силикат SBA-15 синтезируется аналогично алюмосиликату Al-SBA-15, но без добавления вторбутоксид алюминия.

Микро/мезопористый носитель SBA-15/ZSM-5 готовили методом кристаллизации цеолита в аморфных стенках мезопористого материала В качестве источника кремния использовались тетраэтоксисилан  $(EtO)_4Si$  фирмы “Aldrich” и кремний, входящий в состав мезопористого материала SBA-15, в качестве источника алюминия – алюминат натрия  $NaAlO_2$  фирмы “Aldrich”, в качестве микроструктурирующего агента – тетрапропиламмоний гидроксид ТРАОН (20% раствор в воде).

В полипропиленовую колбу объемом 50 мл добавляли 35 г ТРАОН и 19,5 г ТЭОС, раствор оставляли перемешиваться. В другом стакане готовили раствор 0,216 г алюмината натрия в 25 мл дистиллированной воды. Полученный раствор переливали в полипропиленовую колбу, плотно закрывали и оставляли перемешиваться в течение 24 часов. После перемешивания раствор разбавляли дистиллированной водой до 600 мл. Затем к нему добавляли 20 г прокаленного мезопористого материала SBA-15, перемешивали 1 ч. Полученный осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили при 80°C. Полученное твердое вещество было суспендировано в 50 мл глицерина и термостатировалось в автоклаве при 130°C в течение 24 ч. Далее смесь

отфильтровывали, осадок промывали дистиллированной водой, сушили при 80°C и затем прокаливали в муфельной печи при 550°C.

Приготовление экструдатов. В фарфоровую ступку поместили 9,0 г SBA-15/ZSM-5 и 5,2 г бемита фирмы «Sasol» (массовая доля  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в катализаторе после прокаливания составляет 30%), тщательно растерли в течение 20 минут. При перемешивании постепенно прибавили раствор 1% раствор азотной кислоты в 42 мл воды, растирали в течение 30 минут. Далее растирали в течение 20 минут, нагревая смесь на горячей водяной бане. После того как смесь стала вязкой и пластичной, она была продавлена через фильеры. В результате получили экструдаты диаметром 1,0 мм. Экструдаты оставили сушиться на ночь, разделили на части длиной 4-5 мм, сушили при циркуляции воздуха 2 часа при 60°C, затем 2 часа при 80°C, 2 часа при 110°C, затем при 140°C в течение 2 часов. Прокаливали в муфельной печи в токе воздуха при 550°C в течение 3 часов.

Синтезированный носитель был использован в приготовлении Ni-W катализатора с массовым содержанием металлов в пересчете на оксиды 23,0 масс. %  $\text{WO}_3$  и 2,6% NiO соответственно. Нанесение металлов осуществляли в одну стадию пропиткой по влагеёмкости. В качестве источника металлов использовали метавольфрамат аммония  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}\cdot\text{H}_2\text{O}$  и нитрат никеля  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Прокаленные экструдаты в количестве 12,0 г помещали в бюкс и при перемешивании шпателем прибавляли к нему 3,3 г метавольфрамата аммония и 1,55 г нитрата никеля в 0,5 М растворе щавелевой кислоты. Смесь тщательно перемешивали в течение 30 минут, бюкс закрывали крышкой и оставляли на ночь. Открытый бюкс с образцом помещали в сушильный шкаф и сушили с циркуляцией воздуха в течение 3 ч при 90°C, периодически перемешивая смесь шпателем. После этого сушили при температуре 120°C в течение 3 ч. Образец переносили в фарфоровую чашку и прокаливали в муфельной печи при 550°C в течение 4 ч.

### Синтез Pd/Al-SBA-15(10)

В фарфоровую чашку помещали 50,0 г материала Al-SBA-15(10) и 28,89 г бемита фирмы «Sasol» (массовая доля  $Al_2O_3$  в носителе после прокаливания составляет 30%), тщательно растерли в течение 20 минут. При перемешивании постепенно прибавили раствор 1% раствор азотной кислоты в 100 мл воды, растирали в течение 30 минут. Далее растирали в течение 20 минут, нагревая смесь на горячей водяной бане. После того как смесь стала вязкой и пластичной, она была продавлена через фильеры. В результате получили экструдаты диаметром 1,0 мм. Экструдаты оставили сушиться на ночь, разделили на части длиной 2-3 мм, сушили при циркуляции воздуха 2 часа при  $60^{\circ}C$ , затем 2 часа при  $80^{\circ}C$ , 2 часа при  $110^{\circ}C$ , затем при  $140^{\circ}C$  в течение 2 часов. Прокаливали в муфельной печи в токе воздуха при  $550^{\circ}C$  в течение 3 часов.

Синтезированный носитель был использован в приготовлении Pd катализатора с массовым содержанием металла 3,0 %. Нанесения металла осуществляли пропиткой носителя раствором  $H_2PdCl_4$ . Раствор  $H_2PdCl_4$  готовился растворением 3,35 г хлорида палладия (II) в 150 мл 0,2М HCl. Прокаленные экструдаты в количестве 65 г помещали в химический стакан и прибавили к нему раствор  $H_2PdCl_4$ . Смесь тщательно перемешивали в течение 30 минут, бюкс закрывали крышкой и оставляли на ночь. Открытый бюкс с образцом помещали в сушильный шкаф и сушили с циркуляцией воздуха в течение 3 ч при  $90^{\circ}C$ , периодически перемешивая смесь шпателем. После этого сушили при температуре  $120^{\circ}C$  в течение 3 ч.

### Синтез PtPd/Al-HMS(10)

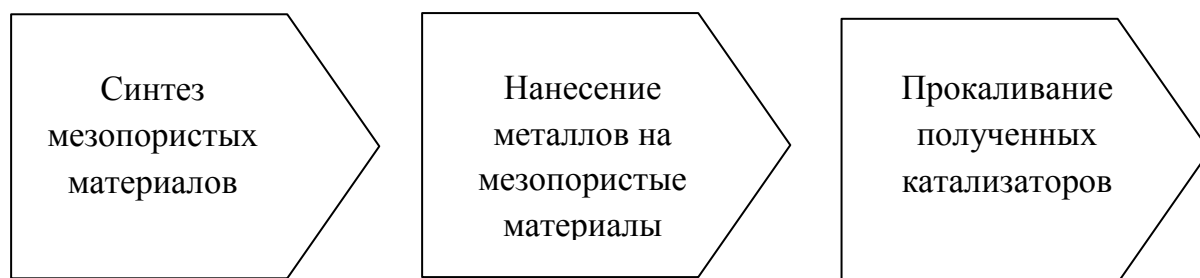
В фарфоровую чашку помещали 50,0 г материала Al-HMS(10) и 28,89 г бемита фирмы «Sasol» (массовая доля  $Al_2O_3$  в носителе после прокаливания составляет 30%), тщательно растерли в течение 20 минут. При перемешивании постепенно прибавили раствор 1% раствор азотной кислоты в 100 мл воды, растирали в течение 30 минут. Далее растирали в течение 20 минут, нагревая смесь на горячей водяной бане. После того как смесь стала

вязкой и пластичной, она была продавлена через фильеры. В результате получили экструдаты диаметром 1,0 мм. Экструдаты оставили сушиться на ночь, разделили на части длиной 2-3 мм, сушили при циркуляции воздуха 2 часа при 60°C, затем 2 часа при 80°C, 2 часа при 110°C, затем при 140°C в течение 2 часов. Прокаливали в муфельной печи в токе воздуха при 550°C в течение 3 часов.

Синтезированный носитель был использован в приготовлении PtPd катализатора с массовым содержанием металлов 0,79 % Pd и 0,72 % Pt. Нанесение металлов осуществляли в одну стадию пропиткой носителя раствором солей  $H_2PdCl_4$  и  $H_2PtCl_6$ . Раствор  $H_2PtCl_6$  и  $H_2PdCl_4$  готовился растворением 0,87 г хлорида палладия (II) и 1,26 г  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  в 150 мл 0,2М HCl. Прокаленные экструдаты в количестве 65 г помещали в химический стакан и прибавили к нему раствор солей  $H_2PtCl_6 + H_2PdCl_4$ . Смесь тщательно перемешивали в течение 30 минут, бюкс закрывали крышкой и оставляли на ночь. Открытый бюкс с образцом помещали в сушильный шкаф и сушили с циркуляцией воздуха в течение 3 ч при 90°C, периодически перемешивая смесь шпателем. После этого сушили при температуре 120°C в течение 3 ч.

#### 4. Технологическая схема производства

На блок-схеме ниже представлена принципиальная схема технологии окислительного обессеривания





## 5. Аппаратурная схема производства и спецификация оборудования

Для проведения синтеза катализаторов необходимо следующее лабораторное оборудование:

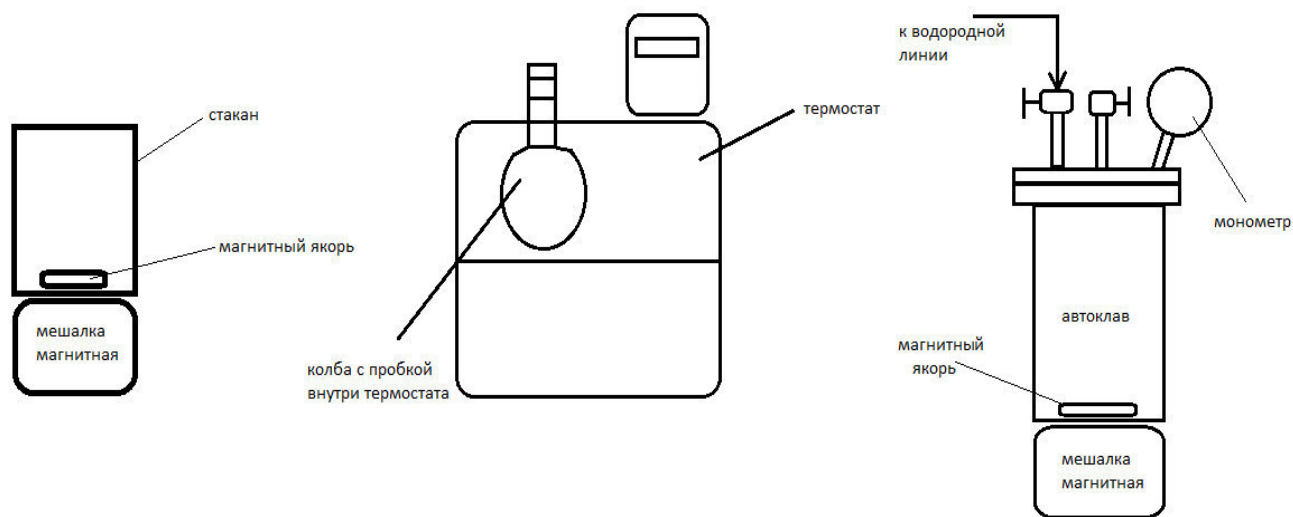


Рисунок Ж1 – Аппаратура для получения катализаторов

Спецификация оборудования, представлена в таблице 2.

Таблица Ж 2 – Спецификация оборудования

Наименование оборудования	Материал рабочей зоны	Количество единиц	Техническая характеристика	Категория взрывоопасности аппарата, регистрационный номер
1	2	3	4	5
Стакан	Стекло пирекс	1		Отс.
Воронка химическая	Стекло	1		Отс.
Колба коническая НШ 29	Стекло "пирекс"	1		Отс.
Колба коническая	Полиэтилен	1		Отс.
Бюкс	Стекло	5		Отс.
Фарфоровая чашка	Фарфор	1		Отс.
Мешалка магнитная с обогревом		1		Отс.

Магнитный якорь	Тефлон	1		Отс.
Ареометр		1	Шк. 900-960 кг/м <sup>3</sup> ГОСТ 18481-81	Отс.
Термометры Технические условия	Стекло	1	Шк.0-150°С ГОСТ 400-80	Отс.
Цилиндры	Стекло	2	Шк.0-100мл ГОСТ 18481-81	Отс.
Весы аналитические		1	Диапазон определения 0-150г ГОСТ 6356-75	Отс.
Воронка делительная	Стекло	1	.	Отс.
Воронка Бюхнера	Стекло	1		Отс.
Муфельная печь		1	Температура 600 °С минимум	Отс.
Сушильный шкаф		1	Температура 200 °С минимум	Отс.
Термостат		1	Температура 20 - 100 °С	Отс.

## 6. Переработка и обезвреживание отходов производства

### 6.1 Стадии по переработке используемых отходов «ПО»

Отходом синтеза катализаторов являются водная фаза, содержащая соединения алюминия и кремния, ПАВ и соляной кислоты, которая, собирается от серии опытов и отправляется на утилизацию.

### 6.2 Стадии обезвреживания отходов «ОБО».5

Стадии по переработке используемых отходов «ОБО» в данном регламенте отсутствуют.

### 6.3 Жидкие отходы органического происхождения

Жидкие отходы органического происхождения в данном регламенте отсутствуют.

## 6.4 Вентиляционные выбросы

Вентиляционные выбросы содержат газы CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub> концентрационные значения которой находятся в пределах ПДК, поэтому стадии обезвреживания вентиляционных выбросов «ОБВ» в настоящем регламенте не предусмотрены.

## 7. Техника безопасности, пожарная безопасность и производственная санитария

### 7.1. Техника безопасности производства

При осуществлении технологических операций необходимо выполнять требования техники безопасности при работе в химических лабораториях. Все работы необходимо проводить в вытяжном шкафу, пользоваться при этом резиновыми перчатками, защитными очками, т.к. используемые реактивы могут действовать раздражающе на дыхательные пути, кожу и глаза. На всех стадиях следует пользоваться термостойкой химической посудой, руководствоваться инструкциями по технике безопасности по работе с электрическими приборами и установками напряжением до 1000 В и по работе с легковоспламеняющимися и горючими жидкостями. При фильтровании осадков на всех стадиях следует соблюдать правила работы с вакуумными приборами. Рабочий персонал должен соблюдать все требования Инструкции о мерах пожарной безопасности в помещении, экземпляр которой должен находиться на видном месте, уметь правильно действовать в аварийной ситуации и пользоваться первичными средствами пожаротушения (огнетушитель углекислотный ОУ-5, асбестовая кошма, песок). Рабочие помещения должны быть оборудованы датчиками пожарной сигнализации типа ИП-105 и датчиками типа ДТЛ, на видном месте вешены телефоны пожарных служб и план эвакуации людей, документации и оборудования.

### 7.3. Производственная санитария

Санитарная характеристика производственных процессов приводится в соответствии с СНиП 2.09.04.87:

- водоснабжение холодное и горячее;
- канализация хозяйственно-фекальная;
- отопление центральное городское;
- вентиляция общеобменная приточно-вытяжная и местная вытяжная от шкафов;
- освещение естественное и люминисцентное;
- производственные комнаты оборудованы раковинами для мытья рук и посуды.

Санитарно-бытовые помещения, комната для приема пищи, спецодежда и дезинфицирующие средства имеются.

Планировка, набор основных и вспомогательных помещений профилю объекта соответствуют.

Условий, препятствующих соблюдению санитарно-гигиенических и противоэпидемиологических режимов, нет.

Средства индивидуальной защиты работающих в соответствии с РД-00001910-5-92 "Классификация веществ на группы по степени опасности для выбора средств индивидуальной защиты в производстве лекарственных препаратов и парфюмерно-косметических изделий" представлены в таблице

#### *8. Охрана окружающей среды*

В процессе синтеза катализаторов происходит незначительный выброс вредных газов  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ . Жидкие отходы органического происхождения собирают в специальные сборники, которые утилизируются в централизованном порядке. Стоки от мытья оборудования и помещений направляют в канализацию. Твердые отходы в виде боя стеклопосуды направляют на свалку. Концентрационные значения паров легколетучих веществ, содержащихся в вентиляционных выбросах вытяжных шкафов, находятся в пределах ПДК.

### *9. Перечень производственных инструкций*

Перед началом работы каждый сотрудник должен быть ознакомлен со следующими инструкциями:

- 1 Инструкция по технике безопасности при работе в химической лаборатории.
  - 2 Инструкция по технике безопасности при работе с электрическими приборами и установками напряжением до 1000 В;
  - 3 Инструкция по работе с легковоспламеняющимися и горючими жидкостями;
  - 4 Инструкция о мерах пожарной безопасности в рабочих помещениях;
  - 5 Инструкция по предупреждению и ликвидации аварии (пожара);
  - 6 Инструкция по применению средств индивидуальной защиты;
- Наличие перечисленных инструкций на рабочих местах обязательно.

Руководитель работ

Лысенко С.В.

Разработали

Рахманов Э.В.

Наранов Е.Р.