

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

Химический факультет МГУ

УКД 577.114 577.125 574.915.5  
№ госрегистрации 114111440086  
Инв. № 2015-14-579-0158-013/3

УТВЕРЖДАЮ

Декан химического факультета МГУ



В.В. Лунин

«29» сентября 2015 г.

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:

ПРОВЕДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ПОЛУЧЕНИЮ  
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ ТОПЛИВ ИЗ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ  
(промежуточный)

Этап 3

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 с дополнительными соглашениями от 28.11.2014г. №1 и от 21.05.2015 г. №2

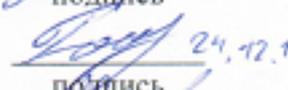
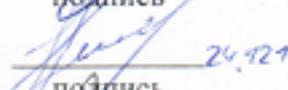
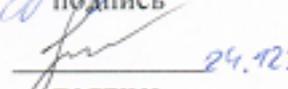
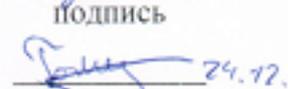
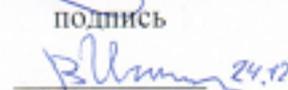
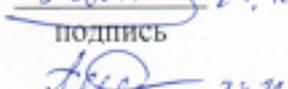
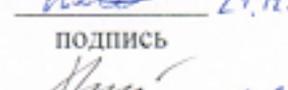
Руководитель проекта,  
профессор, доктор  
химических наук

  
(подпись, дата)

С.В.Лысенко

Москва 2015

## СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель работы, проф., д-р хим. наук	 подпись	С.В.Лысенко (введение, заключение, все разделы)
Проф., д-р хим. наук, проф.	 подпись	А.Л.Максимов (введение, заключение, все разделы)
Зав. кафедрой, д-р хим. наук, проф.	 подпись	Э.А. Караханов (введение, заключение, все разделы)
Зам. зав. кафедрой, д-р хим. наук, проф.	 подпись	А.В. Анисимов (разд. 5; 9)
Доцент, канд. хим. наук	 подпись	Э.В. Рахманов (разд. 5; 9)
Младший научный сотрудник	 подпись	Е.Р. Наранов (разд. 5; 9)
Младший научный сотрудник	 подпись	С.Н. Куклин (разд. 9)
Младший научный сотрудник	 подпись	К.А.Супранков (разд. 9)
Лаборант	 подпись	О.В. Голубев (разд. 9)
Лаборант	 подпись	В.И. Игнатьева (разд. 9)
Лаборант	 подпись	Н.С. Ленвшаков (разд. 9)
Лаборант	 подпись	Л.А. Куликов (разд. 9)
Лаборант	 подпись	П.А. Ильин (разд. 9)
Лаборант	 подпись	А.А. Домашкин (разд. 9)
Нормоконтролер	 подпись	И.М. Вацууро

Соисполнители:

ИНХС РАН

(разд. 2, 3, 5, 8, 9)

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

А.Б.Куликов

  
подпись

РГУ нефти и газа им.  
И.М.Губкина (разд. 1, 4, 10)

Зав. кафедрой, докт. хим. наук.,  
профессор

ФГУП «НИИСУ»

(разд. 6)

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

Индустриальный партнёр:

ООО «Бологоенфтепродукт»

(раздел 7 )

Главный инженер

  
подпись 24.12.15 В.А. Винокуров

  
подпись 24.12.15 А.В. Исаев

  
подпись 24.12.15 С.В.Емельянов

## РЕФЕРАТ

Отчет 227 с., 1 ч, 30 рис., 48 табл., источников 10, приложений 9

АРКТИЧЕСКИЕ ДИЗЕЛЬНЫЕ ТОПЛИВА, АВИАЦИОННЫЕ  
ВЫСОКОПЛОТНЫЕ КЕРОСИНЫ, АЛЮМОСИЛИКАТЫ,  
ГИДРОКРЕКИНГ, ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИЯ, ГАЗОЙЛИ  
КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА, ЛИПОГЕННЫЕ БАЗИДИОМИЦЕТЫ,  
ФЕРМЕНТАЦИЯ, ЛИПИДЫ,

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.

Основная задача настоящего этапа – проведение экспериментальных исследований по получению экспериментальных образцов топлив из нефтяного сырья.

В процессе работы оптимизированы условия проведения процессов переработки биомассы в липидные полупродукты на созданном лабораторном стенде твердофазной ферментации; проведены экспериментальные исследования по разработке основ технологии получения низкозастывающих топлив из нефтяного сырья на разработанной установке; -

разработан лабораторный регламент получения экспериментальных образцов высокоплотного авиационного керосина из нефтяного сырья; разработан лабораторный регламент конверсии биомассы масличных культур в липиды грибов; наработан экспериментальный образец высокоплотного керосина из нефтяного сырья в объеме 0,5 л; разработаны программы и методики исследовательских испытаний экспериментальных образцов низкозастывающих моторных топлив – арктического дизельного топлива и высокоплотного авиационного керосина из нефтяного и непищевого растительного сырья; разработана комплексная методика исследования углеводородного и химического состава экспериментальных образцов топлив; разработан лабораторный регламент получения экспериментальных образцов низкозастывающих топлив – дизельного арктического топлива из нефтяного сырья; наработан экспериментальный образец арктического топлива из нефтяного сырья в объеме 0,5 л; наработаны экспериментальные образцы высокоэнергетических липидных фракций грибов.

Близкая к 100% колонизация жмыха семян подсолнечника при твердофазной ферментации составляет 10 дней при использовании в качестве ускорителя роста кукурузного экстракта и соевой муки. Выход липидных полупродуктов - 10,6% от массы субстрата. Гидроконверсии нефтяных n-парафинов C19–C38 достигает 91% с 76% выходом жидких углеводородов (320°C, объемная скорость подачи сырья 0,5 ч<sup>-1</sup>, мольное соотношение водород:сырье = 600:1, давление 50 атм). Температура начала кристаллизации выделенной керосиновой фракции менее минус 50°C, а предельная температура фильтруемости дизельной фракции составляет минус 34°C.

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

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	10
1 Оптимизация условий проведения процессов переработки биомассы в липидные полупродукты на созданном лабораторном стенде твердофазной ферментации.....	13
1.1 Методика оптимизации условий переработки биомассы в липидные полупродукты.....	13
1.2 Проведение оптимизации процесса переработки биомассы в липидные полупродукты.....	23
2 Проведение экспериментальных исследований по разработке основ технологии получения низкозастывающих топлив из нефтяного сырья на разработанной установке.....	37
2.1 Экспериментальные исследования гидроконверсии нефтяных парафинов.....	37
2.2 Экспериментальные исследования гидроконверсии легкого газойля каталитического крекинга.....	53
3 Разработка лабораторного регламента получения экспериментальных образцов высокоплотного авиационного керосина из нефтяного сырья	59
4 Разработка лабораторного регламента конверсии биомассы масличных культур в липиды грибов.....	61
5 Нарботка экспериментального образца высокоплотного керосина из нефтяного сырья (в объёме, не менее 0,5 л).....	63
6 Разработка программы и методик исследовательских испытаний экспериментальных образцов низкозастывающих моторных топлив - арктического дизельного топлива и высокоплотного авиационного керосина из нефтяного и непищевого растительного сырья.....	64
6.1 Разработка программы и методик исследовательских испытаний экспериментальных образцов арктического дизельного топлива.....	66
6.1.1 Требования, предъявляемые к современным дизельным топливам	66
6.1.2 Технические требования, предъявляемые к разрабатываемым	

дизельным топливам для арктических условий.....	68
6.1.3 Марки дизельных арктических топлив.....	69
6.2 Разработка программы и методик исследовательских испытаний экспериментальных образцов высокоплотного авиационного керосина	78
6.2.1 Требования, предъявляемые к современным реактивным топливам	78
6.2.2 Технические требования, предъявляемые к разрабатываемым высокоплотным авиационным керосинам.....	86
6.3 Методы испытаний экспериментальных образцов дизельных топлив и высокоплотных керосинов.....	89
6.3.1 Стандартные методы исследований образцов низкозастывающих топлив.....	91
6.3.2 Описание методов и методик испытаний экспериментальных образцов.....	91
7 Разработка комплексной методики исследования углеводородного и химического состава экспериментальных образцов топлив.....	123
7.1 Методы аналитического контроля экспериментальных образцов топлив.....	124
7.1.1 Методы, определения показателей, характеризующих групповой углеводородный состав топлив.....	124
7.2 Методы определения показателей, характеризующих содержание гетероорганических и других неуглеводородных соединений в топливах	128
7.3 Методы определения показателей, характеризующих элементный состав топлив.....	131
8 Разработка лабораторного регламента получения экспериментальных образцов низкозастывающих топлив - дизельного арктического топлива из нефтяного сырья.....	139
9 Нарботка экспериментального образца арктического топлива из нефтяного сырья (в объёме, не менее 0,5 л).....	141
10 Отчет о патентных исследованиях «Штамм грибов рода <i>Fomitopsis</i> – продуцент липидов» .....	142

11 Нарботка экспериментальных образцов высокоэнергетических липидных фракций грибов.....	143
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	144
Список использованных источников.....	147
ПРИЛОЖЕНИЕ А. Лабораторный регламент получения экспериментальных образцов высокоплотного авиационного керосина из нефтяного сырья.....	148
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Лабораторный регламент конверсии биомассы масляных культур в липиды грибов.....	164
ПРИЛОЖЕНИЕ В. Акт наработки экспериментального образца высокоплотного керосина из нефтяного сырья .....	179
ПРИЛОЖЕНИЕ Г. Программа и методики исследовательских испытаний экспериментальных образцов низкотемпературных моторных топлив - арктического дизельного топлива и высокоплотного авиационного керосина.....	182
ПРИЛОЖЕНИЕ Д. Комплексная методика исследования углеводородного и химического состава топлив.....	188
ПРИЛОЖЕНИЕ Е. Лабораторный регламент получения экспериментальных образцов низкотемпературных топлив - дизельного арктического топлива из нефтяного сырья.....	206
ПРИЛОЖЕНИЕ Ж. Акт наработки экспериментального образца арктического топлива из нефтяного сырья.....	222
ПРИЛОЖЕНИЕ И. Акт наработки высокоэнергетических липидных фракций грибов.....	225

Определения, обозначения и сокращения

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

## ВВЕДЕНИЕ

Дизельное топливо, получаемое после гидроочистки, имеет высокую температуру застывания из-за высокого содержания парафинов. Высокоароматические дизельные фракции вторичных процессов имеют очень низкое цетановое число, что не позволяет использовать их напрямую в качестве топлив. Поэтому в России дизельные топлива получают путем облегчения фракционного состава с включением в него керосиновых фракций, что ведет к дефициту указанного топлива, снижению его плотности и необходимости разработки новых процессов его получения. Дефицит по такому дизельному топливу в РФ составляет несколько млн. тонн в год, а общая потребность в высококачественных топливах приближается к 15 млн. тонн в год.

Авиационные керосины - низкозастывающие топлива, к которым предъявляется еще более жесткое требование: температура начала кристаллизации должна быть ниже минус 60°C. Получение таких топлив производится при высоких давлениях (27-30 МПа) и требует разработки новых процессов, обеспечивающих получение указанных высокоплотных топлив при существенно более низких давлениях (до 13 МПа).

Для достижения главной цели ПНИ – разработки технических решений для получения низкозастывающих дизельных топлив и высокоплотных керосинов для арктических условий с использованием возобновляемого и нефтяного сырья – на настоящем этапе работы была поставлена комплексная задача по проведению экспериментальных исследований по получению экспериментальных образцов топлив из нефтяного сырья. Для этого было необходимо:

- оптимизировать условия проведения процессов переработки биомассы в липидные полупродукты на созданном лабораторном стенде твердофазной ферментации;

- провести экспериментальные исследования по разработке основ технологии получения низкозастывающих топлив из нефтяного сырья на разработанной установке;
- разработать лабораторный регламент получения экспериментальных образцов высокоплотного авиационного керосина из нефтяного сырья;
- разработать лабораторный регламент конверсии биомассы масличных культур в липиды грибов;
- наработать экспериментальный образец высокоплотного керосина из нефтяного сырья согласно разработанному регламенту;
- разработать программы и методики исследовательских испытаний экспериментальных образцов низкозастывающих моторных топлив – арктического дизельного топлива и высокоплотного авиационного керосина из нефтяного и непищевого растительного сырья;
- разработать комплексную методику исследования углеводородного и химического состава экспериментальных образцов топлив;
- разработать лабораторный регламент получения экспериментальных образцов низкозастывающих топлив – дизельного арктического топлива из нефтяного сырья;
- наработать экспериментальный образец арктического топлива из нефтяного сырья согласно разработанному регламенту;
- наработать экспериментальные образцы высокоэнергетических липидных фракций грибов.

Достижение заявленных результатов открывает перспективу для получения товарных продуктов – топлив, и обладает рыночным потенциалом. Это повлияет на структуру производства и потребления продукции, созданной из минерального и непищевого растительного сырья. Внедрение технологии будет способствовать повышению спроса на сельскохозяйственную продукцию, в частности технические сорта растений. Коммерциализация полученных результатов позволит предложить предприятиям ТЭК, предприятиям нефтехимического комплекса,

авиаперевозчикам, сельхозпредприятиям новый процесс получения топлив. Технология получения высокоплотных керосинов может быть реализована далее в интересах Министерства обороны РФ и реактивной авиации. Разрабатываемые методы и подходы к увеличению степени переработки растительного сырья в моторные топлива будут способствовать развитию отечественной биотехнологии, особенно тех её отраслей, которые связаны с получением промышленных продуктов и полупродуктов.

Выполнение работ данного промежуточного этапа позволяет перейти к выполнению работ следующего этапа и приближает к достижению главной цели проекта ПНИ.

# 1 Оптимизация условий проведения процессов переработки биомассы в липидные полупродукты на созданном лабораторном стенде твердофазной ферментации

## 1.1 Методика оптимизации условий переработки биомассы в липидные полупродукты

Методика оптимизации условий переработки биомассы в липидные полупродукты включает пять этапов. На каждом этапе осуществляется получение жидкого посевного материала и непосредственно твердофазный ферментационный процесс.

На первом этапе проводится изучение динамики накопления липидов в биомассе грибов при колонизации твердого субстрата. Жидкий посевной материал выращивали в течение 3 суток в качалочных колбах объемом 750 мл. Посевная жидкая среда содержит источник углерода, источник азота, дигидрофосфат калия и сульфат магния. Для посевной жидкой среды в качестве источника углерода используют глюкозу из расчета 20 г/л, источника азота – соевую муку из расчета 10 г/л, дигидрофосфат калия из расчета 2,5 г/л, семиводный сульфат магния из расчета 0,25 г/л.

В каждую колбу наливают 100 мл посевной жидкой среды. Среду стерилизуют в автоклаве при 1,2 атм. 30 минут. Колбы со средой охлаждают до комнатной температуры и засевают культурой гриба из пробирки с агаризованной средой – картофельно-глюкозным агаром.

Предварительно выращивают культуру гриба в пробирке при 25° С в течение 7 суток. Засев проводят из расчета ¼ пробирки на колбу со 100 мл среды. Проводят выращивание жидкого посевного материала 3 суток в колбах на роторной качалке со скоростью вращения 220 об/мин, при температуре 25°С. Жидкая питательная основа для ферментационного процесса на твердой среде должна содержать источник углерода, источник азота, дигидрофосфат

калия и сульфат магния. Для жидкой питательной основы используют в качестве источника углерода – глюкозу из расчета 20 г/л, источника азота – соевую муку из расчета 10 г/л, дигидрофосфат калия из расчета 2,5 г/л, семиводный сульфат магния из расчета 0,25 г/л.

Для работы готовят 1 кг субстрата, а также качалочные колбы объемом 750 мл для приготовления посевного материала. Жидкую питательную основу и субстрат стерилизуют в автоклаве при 1,2 атм 30 минут отдельно, смешивают после охлаждения в асептических условиях и засевают жидким трехдневным посевным материалом из расчета 10% жидкого посевного материала на объем субстрата. Ферментационный процесс на твердой среде проводят на стенде твердофазной ферментации при температуре 25° С и периодическом перемешивании субстрата. Культивирование проводят 12 суток. Начиная с 3 суток культивирования (через 72 часа после засева) ежедневно определяют содержание накопленных липидов, вычисляя среднее арифметическое.

На 2-12 сутки отбирают пробы субстрата с мицелием. Собранный материал высушивают при температуре 40-50 °С. Высушенный субстрат с мицелием взвешивают с точностью до второго знака после запятой. После чего экстрагируют из него липиды смесью этанол-хлороформ и определяют содержание липидов гравиметрически. Полученные данные используют для построения кривой накопления липидов. На оси абсцисс отмечают сутки, на которые были отобраны пробы, на оси ординат - среднее арифметическое содержания липидов в воздушно-сухом субстрате с мицелием.

По графику определяют, на какие сутки было достигнуто максимальное содержание липидов. Точку максимума используют для определения оптимального времени культивирования при наработке экспериментальных образцов.

Второй этап оптимизации условий переработки твердого сырья в липиды грибов – оптимизация состава жидкой питательной основы для процесса твердофазной ферментации. Жидкая питательная основа обычно

схожа по своему составу со средой для погруженного культивирования, она используется для пропитки твердого субстрата с целью увеличения скорости роста мицелия. Дело в том, что в составе твердого субстрата необходимые для роста грибов компоненты могут содержаться в маленьком количестве или быть в труднодоступной форме по причине нахождения внутри сложной лигноцеллюлозной матрицы.

Готовят жидкий посевной материал. Посевная жидкая среда должна содержать источник углерода, источник азота, дигидрофосфат калия и сульфат магния. Для посевной жидкой среды используют в качестве источника углерода – глюкозу из расчета 20 г/л, источника азота – соевую муку из расчета 10 г/л, дигидрофосфат калия из расчета 2,5 г/л, семиводный сульфат магния из расчета 0,25 г/л.

В каждую колбу объемом 750 мл наливают 100 мл посевной жидкой среды. Среду стерилизуют в автоклаве при 1,2 атм. 30 минут. Колбы со средой охлаждают до комнатной температуры и засевают культурой гриба из пробирки с агаризованной средой – картофельно-глюкозным агаром. Предварительно выращивают культуру гриба в пробирке при 25° С в течение 7 суток. Засев проводят из расчета ¼ пробирки на колбу со 100 мл среды. Выращивание жидкого посевного материала осуществляют в течение 3 суток в колбах на ротационной качалке со скоростью вращения 220 об/мин, при температуре 25°С.

Приготовление жидкой питательной основы. Жидкая питательная основа для процесса твердофазной ферментации должна содержать различные источники углерода и азота, а также дигидрофосфат калия и семиводный сульфат магния. В каждый образец жидкой добавки вносят дигидрофосфат калия из расчета 2,5 г/л, семиводный сульфат магния из расчета 0,25 г/л, один источник углерода и один источник азота. В эксперименте должны присутствовать композиции со всеми возможными сочетаниями углерода и азота.

Для выявления всех сочетаний составляют двумерную таблицу, где в столбцах перечислены источники азота, в строках – источники углерода. Каждая полученная клетка нумеруется, и номер присваивается соответствующей среде, содержащей компоненты, приведенные в горизонтальных и вертикальных графах, как показано на примере таблицы 1.1.

Таблица 1.1 – Сводная таблица композиций жидкой питательной добавки для процесса твердофазной ферментации

азот углерод	Источник азота 1 ...г/л	Источник азота 2 ... г/л	Источник азота 3 ... г/л
Источник углерода 1 ... г/л	№1	№2	№3
Источник углерода 2 ... г/л	№4	№5	№6
Источник углерода 3 ...г/л	№7	№8	№9

Готовят по 2 колбы каждой композиции. В колбу вносят 100 мл композиции. Среды стерилизуют в автоклаве при 1,2 атм. 30 минут отдельно от субстрата. Отдельно готовят твердый субстрат и также подвергают его стерилизации. После охлаждения жидкую добавку из колбы переносят на субстрат в асептических условиях. Полученный субстрат, пропитанный питательной добавкой, переносят на стенд твердофазной ферментации и засевают трехдневным жидким посевным материалом из расчета 10% жидкого посевного материала на объем твердого субстрата. Ферментационный процесс проводят на стенде твердофазной ферментации при периодическом перемешивании субстрата при температуре 25° С. Длительность культивирования задают в соответствии со значением, определенным на первом этапе оптимизации.

На определенные сутки отбирают пробу субстрата, измеряют уровень рН. Собранный материал высушивают при температуре 40-50° С. Высушенную пробу субстрата с мицелием взвешивают с точностью до второго знака после запятой, проводят экстракцию и определение содержания липидов. По полученным данным отбирают композицию с максимальным выходом воздушно-сухой биомассы. Качественный состав отобранной композиции определяют, как базовый уровень для дальнейших экспериментов с использованием математического планирования.

На третьем этапе оптимизации проводят полный факторный эксперимент (ПФЭ) – математический метод проведения экспериментов в биологии. Готовят жидкий посевной материал. Посевная жидкая среда должна содержать источник углерода, источник азота, дигидрофосфат калия и сульфат магния.

В каждую колбу объемом 750 мл вносят 100 мл посевной жидкой среды. Среду стерилизуют в автоклаве при 1,2 атм. 30 минут. Колбы со средой охлаждают до комнатной температуры и засевают культурой гриба из пробирки с агаризованной средой – картофельно-глюкозным агаром. Предварительно выращивают культуру гриба в пробирке при 25° С в течение 7 суток. Засев проводят из расчета ¼ пробирки на колбу со 150 мл среды. Выращивание жидкого посевного материала гриба осуществляют в течение 3 суток в колбах на ротационной качалке со скоростью вращения 220 об/мин, при температуре 25°С.

Для оптимизации состава жидкой питательной основы для ферментационного процесса на третьем этапе составляют матрицу планирования ПФЭ. Число исследуемых факторов (источников питания) и количество уровней этих факторов (максимальная, минимальная или промежуточные концентрации) влияют на число опытов. Для реализации всех возможных сочетаний уровней факторов используют формулу  $N=a^n$ , где N – число опытов, а – число уровней, n – число факторов. За число уровней а принимают 2 уровня (максимальный и минимальный), за число

факторов - 4 источника питания (источник углерода, азота, фосфора и магния). Получится 16 вариантов композиций (опытов). В матрице планирования эксперимента используют кодированные значения факторов +1 и -1 (максимальный и минимальный уровень фактора). В качестве базовой среды (среднего уровня) используют среду, отобранную на 2 этапе оптимизации процесса погруженного культивирования. Устанавливают максимальный и минимальный уровни факторов путем увеличения или уменьшения на равную величину (единица варьирования  $\lambda$ ) базового уровня. Оформляют матрицу планирования в виде таблицы, где строки будут соответствовать различным средам (опытам), а столбцы – значениям факторов, как показано на примере таблицы 1.2. Критерием оценки эффективности среды является накопление липидов в субстрате, освоенном мицелием.

По описанной матрице составляют композиции жидкой основы для твердофазной ферментации. Итого 16 экспериментальных композиций и 1 базовая, всего 17 экспериментов. В каждом эксперименте приготовленную среду и субстрат стерилизуют отдельно в автоклаве при 1,2 атм. 30 минут, пропитывают субстрат из расчета 100 мл жидкой основы на 1 кг субстрата. Ферментационный процесс проводят на стенде твердофазной ферментации при температуре 25 °С. Длительность культивирования устанавливают в соответствии с оптимальным значением данного показателя, определенным на первом этапе оптимизации.

На определенные сутки процесс ферментации прерывают, отбирают 3 пробы субстрата с мицелием, измеряют уровень рН. Собранный материал высушивают при температуре 40-50° С. Высушенный мицелий взвешивают с точностью до второго знака после запятой, проводят экстракцию и определяют значение накопления липидов. Полученные данные заносят в матрицу ПФЭ: значения для 3 отобранных проб и средний выход биомассы для каждой композиции.

Таблица 1.2 - Матрица планирования двухуровневого ПФЭ для четырех факторов

Среды	Фактор x1 источник углерода	Фактор x2 источник азота	Фактор x3 источник фосфора	Фактор x4 источник магния	у Выход биомассы, г/л
1	- 1	-1	-1	-1	y1
2	+1	-1	-1	-1	y2
3	- 1	+1	-1	-1	y3
4	+1	+1	-1	-1	y4
5	- 1	-1	+1	-1	y5
6	+1	-1	+1	-1	y6
7	- 1	+1	+1	-1	y7
8	+1	+1	+1	-1	y8
9	- 1	-1	-1	+1	y9
10	+1	-1	-1	+1	y10
11	- 1	+1	-1	+1	y11
12	+1	+1	-1	+1	y12
13	- 1	-1	+1	+1	y13
14	+1	-1	+1	+1	y14
15	- 1	+1	+1	+1	y15
16	+1	+1	+1	+1	y16
Базовая среда	0	0	0	0	y0

По полученным в ПФЭ данным рассчитывают коэффициенты регрессии и адекватность модели. Статистически значимое влияние факторов на накопление липидов определяют с помощью сравнения абсолютных значений коэффициентов регрессии с величиной доверительного интервала. Абсолютные значения коэффициентов регрессии должны быть больше или равны величине доверительного интервала. Коэффициенты при независимых переменных указывают на силу влияния фактора. Чем больше численная

величина коэффициента, тем больше влияния оказывает фактор. Если коэффициент имеет знак плюс, то с увеличением значения фактора (концентрации источника питания) параметр оптимизации (накопление липидов) увеличивается, а если минус, то уменьшается. Таким образом, фактор может быть лимитирующим (сдерживающим накопление липидов) и ингибирующим (тормозящим накопление липидов из-за высокого содержания фактора в среде). Оптимальных соотношений источников питания в среде можно достигнуть при повышении концентрации лимитирующих факторов, и уменьшении концентрации ингибирующих. На основании данных, полученных в ПФЭ, проводят эксперимент по методу крутого восхождения (Бокса-Уилсона) для выяснения и уточнения оптимальных концентраций источников питания.

Четвертым этапом оптимизации процесса переработки биомассы в липиды грибов является постановка эксперимента по методу крутого восхождения (Бокса Уилсона). Готовят жидкий посевной материал. Посевная жидкая среда должна содержать источник углерода, источник азота, дигидрофосфат калия и сульфат магния.

В каждую колбу объемом 750 мл вносят 100 мл посевной жидкой среды. Среду стерилизуют в автоклаве при 1,2 атм. 30 минут. Колбы со средой охлаждают до комнатной температуры и засевают культурой *F. velutipes* из пробирки с агаризованной средой – картофельно-глюкозным агаром. Предварительно выращивают культуру гриба в пробирке при 25° С в течение 7 суток. Засев проводят из расчета  $\frac{1}{4}$  пробирки на колбу со 150 мл среды. Выращивание жидкого посевного материала осуществляют в течение 3 суток в колбах на ротационной качалке со скоростью вращения 220 об/мин, при температуре 25°С.

Для приготовления жидких основ для ферментационного процесса четвертого этапа составляют матрицу планирования эксперимента. В этом эксперименте варьированию подлежат все независимые значимые факторы (статистически значимые), определенные на предыдущем этапе. Незначимые

факторы стабилизируются на любом уровне в интервале  $\pm 1$  (от минимального до максимального уровней фактора, принятых в ПФЭ). Для незначимых факторов выбирают нулевой уровень. Для расчета изменения концентрации значимых факторов при движении по градиенту необходимо произвольно выбрать шаг движения для фактора с наибольшим абсолютным значением коэффициента регрессии и пропорционально произведениям коэффициентов регрессии на единицу варьирования ( $\lambda$ ) рассчитать шаги по другим факторам. Движение по градиенту начинают от нулевой точки (базовое значение фактора). Для лимитирующих факторов необходимо увеличивать их концентрацию в среде, для ингибирующих уменьшать (т.н. движение по градиенту) на рассчитанную величину, как показано на примере таблицы 1.3. Эксперимент считают эффективным, если полученные в крутом восхождении результаты лучше по сравнению с самым хорошим результатом в матрице ПФЭ.

Таблица 1.3 - Пример матрицы планирования опыта по методу крутого восхождения для четырех факторов, два из которых  $x_1$  и  $x_2$  значимы, два незначимы  $x_3$  и  $x_4$ .  $x_1$  – лимитирующий фактор,  $x_2$  – ингибирующий фактор

Среды	Фактор $x_1$	Фактор $x_2$	Фактор $x_3$	Фактор $x_4$
Базовая среда (нулевой уровень)	b	c	d	e
1	$b+1,5$	$c-1,5K$	d	e
2	$b+1,5+1,5$	$c-1,5K-1,5K$	d	e
3	$b+1,5+1,5+1,5$	$c-1,5K-1,5K-1,5K$	d	e
...n	$b+1,5n$	$c-n1,5K$	d	e

b, c, d, e – уровень содержания источника питания в базовой композиции.

K – коэффициент пропорциональности произведений коэффициентов регрессии на единицу варьирования ( $\lambda$ ) значимых факторов.

1,5 – произвольный шаг

По составленной матрице планирования готовят жидкие основы для ферментационного процесса по 2 колбы для каждой среды, включая базовую композицию (нулевой уровень). Субстрат и питательную основу стерилизуют в автоклаве при 1,2 атм. 30 минут отдельно, охлаждают и смешивают из расчета 100 мл питательной основы на 1 кг субстрата. Затем производят засев жидким посевным материалом из расчета 10% жидкого посевного материала. Ферментационный процесс проводят на стенде твердофазной ферментации с периодическим перемешиванием субстрата при температуре 25° С. Длительность культивирования устанавливают равной оптимальному значению, определенному на первом этапе оптимизации.

На определенные сутки процесс ферментации останавливают и колбы с культурой снимают с качалки. Измеряют уровень рН в колбах. Содержимое колб по отдельности фильтруют через лавсановую ткань. Собранный мицелий высушивают при температуре 40-50° С. Высушенный мицелий взвешивают с точностью до второго знака после запятой. Полученные данные заносят в матрицу планирования эксперимента по методу крутого восхождения. Выбирают среду с максимальным выходом липидов на единицы субстрата, освоенного мицелием.

На пятом этапе проводят изучение динамики накопления липидов с использованием композиции, выбранной на четвертом этапе. Жидкий посевной материал выращивают в течение 3 суток в колбах объемом 750 мл. Посевная жидкая среда должна содержать источник углерода, источник азота, дигидрофосфат калия и сульфат магния. В каждую колбу вносят 100 мл посевной жидкой среды. Среду стерилизуют в автоклаве при 1,2 атм. 30 минут. Колбы со средой охлаждают до комнатной температуры и засевают культурой гриба из пробирки с агаризованной средой – картофельно-глюкозным агаром. Предварительно выращивают культуру гриба в пробирке при 25° С в течение 7 суток. Засев проводят из расчета ¼ пробирки на колбу со 100 мл среды. Выращивание жидкого посевного материала осуществляют

в течение 3 суток в колбах на ротационной качалке со скоростью вращения 220 об/мин, при температуре 25°C.

Питательная основа для ферментационного процесса пятого этапа должна содержать источники углерода и азота, дигидрофосфат калия и семиводный сульфат магния в концентрациях, полученных в результате опытов 3 и 4 этапов разработки метода погруженного культивирования.

Субстрат и питательную добавку стерилизуют в автоклаве при 1,2 атм. 30 минут отдельно, смешивают после охлаждения в асептических условиях, и засевают трехдневным жидким посевным материалом из расчета 10% жидкого посевного материала на объем субстрата. Процесс ферментации проводят на стенде твердофазной ферментации при температуре 25° С. Культивирование проводят 10 суток. Через каждые сутки отбирают пробу субстрата измеряют уровень рН и высушивают при температуре 40-50° С. Высушенный субстрат взвешивают с точностью до второго знака после запятой. Полученные данные используют для построения кривых колонизации субстрата (динамики роста) и накопления липидов. На оси абсцисс отмечают сутки, на которые были взяты пробы, на основной оси ординат – площадь колонизированного субстрата в процентах, по дополнительной оси ординат – процентное содержание липидов количество полученной воздушно-сухой биомассы. Определяют по графику сутки, на которые было получено максимальное количество биомассы.

## 1.2 Проведение оптимизации процесса переработки биомассы в липидные полупродукты

При проведении процесса оптимизации процесса переработки биомассы в липиды грибов В первую очередь для 3 штаммов грибов, отобранных на предыдущем этапе, а также нового штамма гриба *Fomitopsis pinicola* было проведено подтверждение их чистоты, оценка физиологического состояния и интенсивность накопления липидов.

На предварительном этапе были получены рабочие культуры отобранных штаммов. Для этого фрагменты плотной питательной среды, содержащие мицелий грибов, были перенесены в асептических условиях в качалочные колбы, содержащие 100 мл стерильной питательной среды следующего состава:

меласса- 50 г,

кукурузный экстракт – 5 г,

дрожжевой экстракт – 3 г,

NaNO<sub>3</sub> – 1 г,

MgSO<sub>4</sub> – 0,3 г,

KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> – 3 г,

водопроводная вода – до 1 л.

Колбы культивировали на ротационной качалке при скорости вращения 200 оборотов в минуту и температуре 26° С. Через 3 суток из каждой колбы стерильными пипетками отбирали по 0,2 мл постферментационной жидкости и переносили в чашки Петри со стерильным картофельно-глюкозным агаром (КГА), приготовленным по стандартной методике. Чашки культивировали в термостате при 26°С.

Через 6 суток культивирования мицелий отобранных штаммов был идентифицирован, как чистая базидиальная культура по наличию пряжек. Интенсивность развития воздушного мицелия была оценена по общепринятой визуальной трехбальной системе оценки. Результаты оценки приведены в таблице 1.4.

По результатам эксперимента штамм *Trametes hirsuta* был исключен из работы.

Чистые культуры 3 оставшихся штаммов были пересеяны на скошенный в бактериологических пробирках КГА и культивировались в термостате при 26°С до полного зарастания поверхности среды мицелием. Рабочие культуры хранили в холодильнике при температуре 4°С.

Таблица 1.4 – Результаты оценки интенсивности развития воздушного мицелия штаммов грибов продуцентов липидов

Штамм	Интенсивность развития, условные баллы
<i>Laetiporus sulphureus</i> МТ-11.29	3
<i>Trametes hirsuta</i> МТ-20.20	2
<i>Fomes fomentarius</i> МТ-4.09	3
<i>Fomitopsis pinicola</i> F-1285	3

Определение интенсивности накопления биомассы отобранных штаммов и динамики накопления липидов проводили в погруженной культуре. Погруженное культивирование включало подготовку жидкого посевного материала и получение погруженной биомассы базидиальных грибов. Жидкий посевной материал получали способом, приведенном в описании предварительного этапа отбора штаммов. Через 3 суток культивирования жидкий посевной материал вносили в асептических условиях в качалочные колбы, содержащие по 10 мл стерильной среды следующего состава:

кукурузная мука – 5 г,

сахароза – 20 г,

MgSO<sub>4</sub> – 0,25 г,

KN<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> – 2,5 г.

водопроводная вода – до 1 л.

Колбы культивировали на ротационной качалке 7 суток при скорости вращения 200 оборотов в минуту и температуре 26 °С. Каждый из 3 штаммов был инокулирован в 15 колб с таким расчетом, чтобы анализировать прирост биомассы в трех параллельных опытах на 3 – 7 сутки культивирования.

По истечении срока культивирования вегетативный мицелий отделяли от культуральной жидкости фильтрованием через лавсан и сушили 18 часов при температуре 40 °С. Массу полученного воздушно-сухого мицелия, с

остаточной влажностью 5-7% экстрагировали и определяли содержание накопленных липидов. Результаты опыта приведены в таблице 1.5. Таким образом, была изучена скорость накопления биомассы и динамика накопления липидов трех отобранных штаммов и установлены сроки максимального накопления биомассы, соответствующие выходу культуры в стационарную стадию роста.

Явное преимущество штамма *Fomitopsis pinicola* по скорости роста, выявленное в ходе эксперимента, обусловило выбор этого штамма в качестве единственной культуры для дальнейшей работы по теме проекта. Оптимизация процесса твердофазной ферментации также проводилась с использованием данного штамма.

На первом этапе оптимизации определяли время, необходимое для полной колонизации субстрата, а так проводили качественный подбор источников питания жидкой основы для процесса твердофазной ферментации с использованием различных источников углерода и азота. В качестве источников углерода были использованы глюкоза, кукурузный экстракт, меласса.

В качестве источников азота – соевая мука, пептон, кукурузный экстракт, дрожжевой экстракт.

Подбор проводили при твердофазной ферментации субстрата в пластиковых пакетах. Жидкий посевной материал получали способом, приведенным в описании предварительного этапа отбора штаммов. Через 3 суток культивирования жидкий посевной материал вносили на субстрат, пропитанный различными композициями жидкой питательной основы, содержащей 0,25 г  $MgSO_4$ , водопроводной воды – до 1 л и комбинации компонентов, представленные в таблице 1.6.

Пластиковые мешки с субстратом выдерживали в темной термостатируемой комнате 12 суток при температуре 26 °С.

Таблица 1.5 – Масса воздушно-сухого мицелия и выход липидов Зрбочих штаммов при погруженном культивировании

Номера штаммов	Сроки культивирования, сутки				
	3	4	5	6	7
	Биомасса, г/л				
<i>Laetiporus sulphureus</i> МТ-11.29,	3,1	5,0	6,6	8,4	11,0
<i>Trametes hirsuta</i> МТ-20.20 и	2,4	4,3	6,2	8,9	10,3
<i>Fomes fomentarius</i> МТ-4.09	4,7	8,9	10,1	12,1	15,6
<i>Fomitopsis pinicola</i> F-128	6,8	9,6	12,3	18,9	25,2
	Накопление липидов, % мас.				
<i>Laetiporus sulphureus</i> МТ-11.29,	9,8	13,3	16,4	23,2	24,5
<i>Trametes hirsuta</i> МТ-20.20 и	9,8	12,6	13,1	15,6	18,3
<i>Fomes fomentarius</i> МТ-4.09	6,5	13,5	18,3	22,0	28,1
<i>Fomitopsis pinicola</i> F-128	7,8	14,7	19,9	23,9	36,8

Таблица 1.6 – Расшифровка условных обозначений компонентов питательной основы и их комбинаций

Обозначение компонента	Наименование Компонентов	Количество компонентов
A	соевая мука	13 г/л
B	кукурузный экстракт	13 мл/л
C	дигидрофосфат калия	2,5 г/л
D	соевая мука + дигидрофосфат калия	13 г/л + 2,5 г/л
E	кукурузный экстракт + дигидрофосфат калия	13 мл + 2,5 г/л
1	Глюкоза	15 г/л
2	кукурузный экстракт	13 г/л
3	Меласса	35 мл/л
4	глюкоза + кукурузный экстракт	15 г/л + 13 г/л
5	меласса + кукурузный экстракт	35 мл/л + 13 г/л

По истечении срока культивирования субстрат с мицелием доставали из мешков, отбирают пробу методом квадратов на ровной поверхности, затем помещали на поддон, на котором сушили 18 часов при температуре 40 °С. Массу полученного субстрата, содержащего воздушно-сухой мицелий, с остаточной влажностью 5-7%, определяли взвешиванием, после чего экстрагировали и определяли процентное содержание липидов. Результаты опыта приведены в таблице 1.7.

Наибольший выход биомассы *F. velutipes* в 22,7 г/л был получен на комбинации компонентов питательной среды D4. Среда содержит: глюкозу - 15 г/л, кукурузный экстракт - 13 г/л, соевую муку - 13 г/л,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  – 2,5 г,  $\text{MgSO}_4$  – 0,25 г и водопроводную воду – до 1 л.

Таблица 1.7 – Выход липидов при твердофазной ферментации с использованием питательной основы с различными компонентами и их комбинациями

Компоненты	А	В	С	Д	Е
1	13,1	8,0	8,9	12,0	7
2	11,7	9,4	9,0	13,6	13,0
3	10,0	10,5	10,3	18,9	15,6
4	16,4	17,9	18,1	22,7	16,4
5	9,3	8,2	9,0	12,1	7,3

На следующем этапе оптимизировали количественный состав жидкой питательной среды методами математического планирования эксперимента. Известно, что при оценке пищевых потребностей при росте базидиальных грибов следует учитывать не только качественный состав источников питания, который был разработан в предыдущих опытах, но также их количественное соотношение. Одними из наиболее удобных инструментов разработки количественного состава питательных сред являются методы математического планирования эксперимента. Их применение, согласно предварительным данным, может также минимизировать длительность процесса культивирования.

Была поставлена задача оптимизации состава питательной добавки, чтобы ее состав мог полностью удовлетворять пищевые потребности культуры и способствовать максимально быстрому освоению субстрата и максимальному накоплению липидов. С этой целью были выбраны методы математического планирования эксперимента, включающие план полного факторного эксперимента (ПФЭ) и опыт по методу крутого восхождения.

В предыдущих опытах на основании сравнения эффективности жидких питательных добавок, различающихся сочетаниями источников углерода и азота, был проведен качественный отбор источников питания. Лучшие

результаты показали составы, в которых в качестве источников питания были глюкоза, соевая мука и растительное масло.

Для проведения оптимизации была взята композиция, содержащая глюкозу 15 г/л, соевую муку 13 г/л, растительное масло 13 мл/л, дигидрофосфат калия 2,5 г/л, сульфат магния 0,25 г/л. Указанные концентрации были приняты за средний уровень в матрице планирования полного факторного эксперимента. Сульфат магния не варьировался. Уровни исследуемых факторов приведены в таблице 1.8. Общее число комбинаций варьирующих факторов в ПФЭ равнялось 24 . Длительность процесса культивирования составляла 5 суток. Критерием оценки ( $Y_u$ ) служил выход воздушно-сухой биомассы.

Таблица 1.8 - Уровни варьируемых факторов в полном факторном эксперименте

Обозначение	Фактор	X max г/л	X min г/л	$\lambda$ , единица варьирования
X1	Кукурузный экстракт	16	10	3
X2	Соевая мука	16	10	3
X3	Глюкоза	20	10	5
X4	Дигидрофосфат калия	3	2	0,5

На основании составленной матрицы планирования был проведен полный факторный эксперимент для исследования действия совокупности всех составляющих исходной среды на процесс накопления липидов в биомассе *Fomitopsis pinicola*. Результаты эксперимента приведены в таблице 1.9. Уже на данном этапе были получены варианты сред с различными концентрациями источников питания, использование которых в матрице планирования полного факторного эксперимента позволило увеличить выход

воздушно-сухой биомассы до величины 26,0 г/л по сравнению с исходным (22,7 г/л).

Полученные в ПФЭ результаты позволили рассчитать коэффициенты регрессии. Сравнение абсолютных значений коэффициентов регрессии ( $b_i$ ) с величиной доверительного интервала ( $\epsilon$ ) показало, что на образование биомассы статистически значимое влияние оказывает соевая мука.

Таблица 1.9 - ПФЭ, матрица планирования и результаты эксперимента

u	X1 Кукурузный экстракт	X2 Соевая мука	X3 Глюкоза	X4 КН <sub>2</sub> РО <sub>4</sub>	Y <sub>u</sub> Содержа- ние липидов, г/л	Обозначе- ние строк	Коэффициент регрессии, $b_i$
1	—	—	—	—	4,7	«1»	11,76
2	+	—	—	—	4,4	x1	0,13
3	—	+	—	—	5,1	x2	2,01
4	+	+	—	—	5,9	x1x2	0,56
5	—	—	+	—	4,7	x3	- 0,06
6	+	—	+	—	4,3	x1x3	- 0,14
7	—	+	+	—	5,3	x2x3	0,10
8	+	+	+	—	5,4	x1x2x3	- 0,12
9	—	—	—	+	4,5	x4	- 0,27
10	+	—	—	+	4,4	x1x4	0,04
11	—	+	—	+	5,2	x2x4	0,73
12	+	+	—	+	5,3	x1x2x4	- 0,31
13	—	—	+	+	4,3	x3x4	0,10
14	+	—	+	+	4,3	x1x3x4	0,31
15	—	+	+	+	5,3	x2x3x4	0,19
16	+	+	+	+	10,1	x1x2x3x4	0,22

Доверительный интервал  $\epsilon = 0,7$ , уровень значимости - 5 %.

Концентрация соевой муки находилась в лимитирующей области. Следовательно, для достижения оптимальных соотношений источников

питания в среде нужно было повышать уровни соевой муки. При наличии в системе положительного взаимодействия между соевой мукой, находящейся в лимитирующей области, с «несущественным» фактором – растительным маслом положительный эффект соевой муки может усилиться при повышении уровня растительного масла, а отрицательного взаимодействия с «несущественным фактором» - дигидрофосфатом калия положительный эффект соевой муки может усилиться при понижении уровня дигидрофосфата калия.

Таблица 1.10 - Крутое восхождение 1. Матрица планирования. Результаты на 5-е сутки

Композиция	Кукурузный экстракт, г/л	Соевая мука, г/л	Глюкоза, г/л	КН <sub>2</sub> РО <sub>4</sub> , г/л	MgSO <sub>4</sub> ·7 H <sub>2</sub> O, г/л	Содержание липидов, % мас.	Уровень рН
Контроль	16	16	10	2,0	0,25	9,3	3,1
1.1	10	18	10	2,0	0,25	8,2	3,0
1.2	11	19	10	2,0	0,25	8,4	3,1
1.3.1	12	20	10	1,8	0,25	8,2	3,1
1.3.2	12	20	10	2,0	0,25	8,3	3,2
1.3.3	12	20	10	2,2	0,25	8,7	3,1
1.4.1	13	21	10	1,8	0,25	9,5	3,1
1.4.2	13	21	10	2,0	0,25	9,0	3,1
1.4.3	13	21	10	2,2	0,25	9,1	3,1
1.5	14	22	10	2,0	0,25	9,6	3,1
1.6	15	23	10	2,0	0,25	10,1	3,2

\* - на выход воздушно-сухой биомассы оказывала влияние оставшаяся мука в среде

На основании полученных в ПФЭ данных был поставлен первый опыт по методу крутого восхождения, представленный в таблице 1.10, в котором осуществляли одновременное изменение концентраций соевой муки,

кукурузного экстракта и дигидрофосфата калия по алгоритму, рассчитанному точно в соответствии с величинами коэффициентов регрессии. Концентрация глюкозы в опытах по методу крутого восхождения соответствовала минимальному уровню в ПФЭ – 10 г/л,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ , - 0,25 г/л. Контролем опыта служила среда №4 ПФЭ.

На данном этапе эксперимента по оптимизации состава композиции питательной основы было получено увеличение выхода липидов в сравнении с исходной композицией (с 8,7 до 10,1 % мас.) на 16 %.

Учитывая тот факт, что на композициях 1.5 и 1.6 продолжается увеличение выхода липидов, было решено изучить влияние концентрации дигидрофосфата калия на основе данных композиций, а концентрации глюкозы, растительного масла и соевой муки оставить соответствующими рассчитанному алгоритму. Кроме того, варианты сред 1.6 анализировались как на 5-е сутки, так и на 6-е. В результате была создана новая матрица планирования эксперимента по методу крутого восхождения, представленная на таблице 1.11.

Выход липидов в опыте 2 по методу крутого восхождения, проведенном по откорректированной матрице, превосходил по значению результаты предыдущего опыта. Максимальный показатель выхода липидов был отмечен на среде 1.5.1 и составил 10,6 г/л. При этом растительное масло и соевая мука были полностью утилизированы за 7 суток культивирования. Композиция, содержащая глюкозу (10 г/л), соевую муку (22 г/л), кукурузный экстракт (14 г/л),  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (1,6 г/л) и  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (0,25 г/л) была выбрана для дальнейшей работы. В результате 6-суточного процесса погруженного культивирования штамма 47 на средах 1.6.1 и 1.6.2 оставались незначительные количества неутилизованных кукурузного экстракта и соевой муки.

Таблица 1.11 - Крутое восхождение 2. Матрица планирования. Результаты

Среды	Кукурузный экстракт, г/л	Соевая мука, г/л	Глюкоза, г/л	КН <sub>2</sub> РО <sub>4</sub> , г/л	MgSO <sub>4</sub> ·7 H <sub>2</sub> O, г/л	Выход биомассы, г/л	Уровень pH
1.5.1	14	22	10	1,6	0,25	10,6	3,0
1.5.2	14	22	10	1,8	0,25	9,4	3,0
1.5.3	14	22	10	2,0	0,25	9,4	3,0
1.6.1	15	23	10	1,6	0,25	10,2	3,1
1.6.2	15	23	10	1,8	0,25	10,1	3,0
1.6.3	15	23	10	2,0	0,25	10,0	3,1
1.6.1(6)*	15	23	10	1,6	0,25	10,5	3,1
1.6.2(6)*	15	23	10	1,8	0,25	10,5	3,1
1.6.3(6)*	15	23	10	2,0	0,25	9,7	3,1

\* - данные опыта, полученные на 6-е сутки культивирования.

Результаты ПФЭ, крутого восхождения 1 и 2 позволили установить корреляцию между содержанием соевой муки, кукурузным экстрактом, дигидрофосфатом калия и выходом биомассы.

Результаты крутого восхождения 2, представленные в таблице 1.11, показали увеличение выхода липидов при уменьшении концентрации дигидрофосфата калия. Поэтому был проведен опыт по изучению выхода липидов при снижении концентрации дигидрофосфата калия с 1,6 г/л до 1,2 г/л с шагом 0,2 г/л. Оказалось, что величина концентрации дигидрофосфата калия 1,6 г/л является оптимальной, а снижение концентрации данной соли ведет к уменьшению выхода липидов.

Последующее ведение процессов твердофазной ферментации на оптимизированных составах питательной добавки показало, что максимум содержания липидов варьирует в пределах 10,1-10,6 г/л на 10-е сутки. В результате проведенной оптимизации был получен состав питательной добавки для твердофазного культивирования, обеспечивающий увеличение выхода биомассы по сравнению с исходным уровнем. В завершении процесса

оптимизации были сняты кривые колонизации субстрата и накопления липидов на стенде твердофазной ферментации. Полученные кривые приведены на рисунке 1.1.

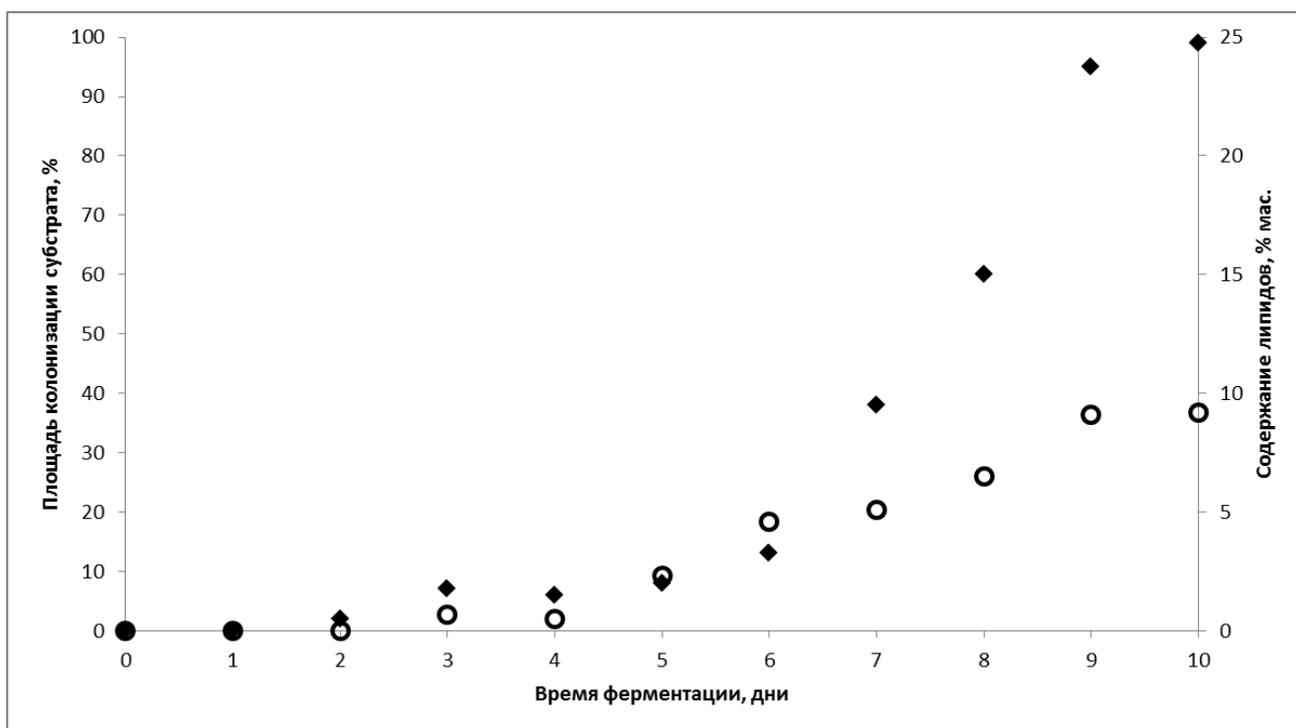


Рисунок 1.1 – Кривые колонизации субстрата и накопления липидов при максимальной скорости роста

Полученные данные в дальнейшем были использованы при разработке лабораторного регламента.

#### Выводы по разделу 1

Процесс переработки биомассы в липиды грибов был оптимизирован по следующим параметрам: выход липидов, скорость ферментации.

Было установлено, что при использовании в качестве субстрата жмыха семян подсолнечника оптимальное время для твердофазной ферментации, обеспечивающее почти 100%-ную колонизацию субстрата, составляет 10 дней. Данное значение было достигнуто при использовании в качестве ускорителя роста кукурузного экстракта и соевой муки.

Методом крутого восхождения был оптимизирован состав питательной основы для твердофазной ферментации, были определены факторы, лимитирующие накопление липидов и способствующих ему.

Выход липидных полупродуктов по результатам оптимизации составил 10,6% от массы взятого субстрата. Данный параметр, а также оптимизированные составы сред были использованы в дальнейшем при разработке лабораторного регламента.

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).

2 Проведение экспериментальных исследований по разработке основ технологии получения низкозастывающих топлив из нефтяного сырья на разработанной установке

2.1. Экспериментальные исследования гидроконверсии нефтяных парафинов

В качестве исходного нефтяного сырья была использована фракция нефтяных парафинов, выпускаемая по ГОСТ 23683-89 «Парафин нефтяной твердый П-2» Показатели и данные по составу данного товарного продукта приведены в таблицах 2.1 и 2.2 и на рисунке 2.1.

Таблица 2.1 – Парафин нефтяной твердый П-2 по ГОСТ 23683-89

№	Наименование показателя	Норма	Фактическое значение
1	Внешний вид	Кристаллическая масса белого цвета	Соотв.
2	Температура плавления, °С	Не ниже 52,0	54,4
3	Массовая доля масла, %	Не более 0,80	0,74
4	Цвет. условные марки	Не более 4	2
5	Запах	Отс.	Отс.
6	Содержание бенз(а)пирена	Отс.	Отс.
7	Массовая доля серы, %	Отс.	Отс.
8	Содержание воды, %	Отс.	Отс.
9	Содержание механических примесей, %	Отс.	Отс.
10	Содержание водорастворимых кислот и щелочей	Отс.	Отс.

Таблица 2.2 – Состав парафина нефтяного твердого П-2 по ГОСТ 23683-89

Число атомов углерода	н-парафины	изо-парафины	олефины
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
C19	0,1		
C20	0,45		
C21	1,62		
C22	3,96		
C23	7,14	0,1	
C24	11,06	0,5	
C25	12,36	0,86	
C26	13,7	1,32	0,12
C27	11,38	1,7	0,16
C28	9,68	1,92	
C29	7,45	1,88	
C30	4,38	1,56	0,12
C31	2,32	1,05	0,09
C32	1,04	0,58	
C33	0,47	0,29	
C34	0,2	0,2	
C35	0,1	0,08	
C36	0,04		
C37	0,01		
C38	0,01		

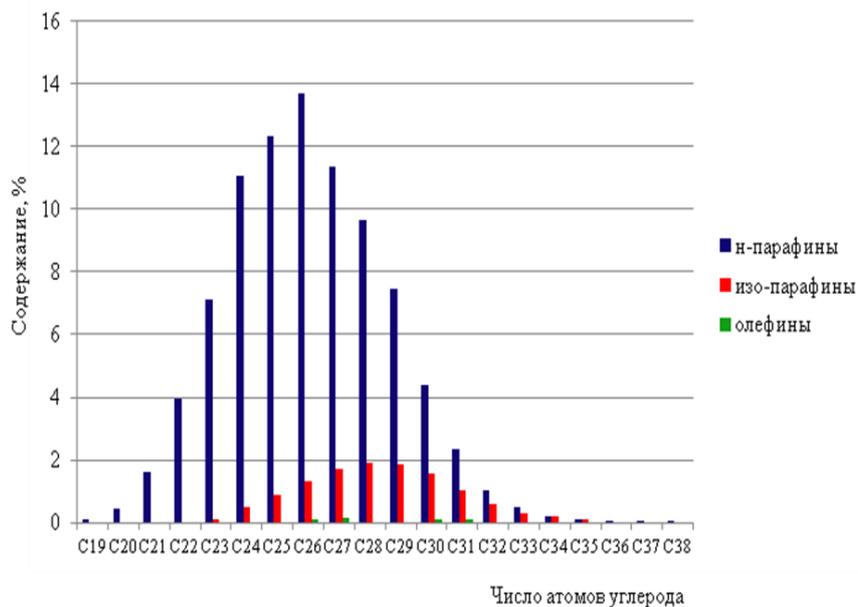


Рисунок 2.1 – Состав парафина нефтяного твердого П-2 по ГОСТ 23683-89

Образец парафина П2, изученный методом имитированной дистилляции, имеет начальную температуру кипения 330°C и следующий фракционный состав:

Температурный интервал кипения фракции, °С	Объемная доля, %
н.к.-340	2,27
340-360	2,46
360-380	8,48
380-400	15,81
400-420	25,45
420-440	22,55
440-460	13,94
460-480	5,54
480-500	2,21
500-к.к.	1,29

Каталитические эксперименты по получению низкозастывающих топлив проводили на экспериментальной лабораторной установке проточного типа ЭЛУПМТ.0000.000, созданной на 2 этапе проекта, описание, структурная и функциональная схема установки приведены в отчете о ПНИ по этапу 2 (разделы 4 и 6).

При проведении экспериментальных исследований подачу жидкого сырья осуществляли насосом высокого давления, водород - из баллона после редуцирования, скорость подачи которого регулировали с помощью регулятора расхода газа. Поддержание необходимого давления в системе осуществляли регулятором давления «до себя». Газовые часы на выходе из системы позволяли определять объем выходящего газа. Температуру реактора задавали и поддерживали при требуемых значениях терморегулятором, контролировали температуру при помощи термопар. Давление в системе контролировали по манометрам.

В ходе исследования процесса получения низкозастывающих топлив из нефтяного сырья исследовали влияние различных факторов (температуры, давления, объемной и линейной скоростей подачи сырья и состава катализатора) на характер образования продуктов, а также их состав. В связи с этим порядок проведения эксперимента был следующим: жидкое углеводородное нефтяное сырье (расплавленный парафин) подается насосом с обогреваемым поршнем в сырьевую линию, температура которой регулируется термоэлементом. Сырье смешивается в тройнике с водородом, подаваемом из баллона при помощи регулятора расхода газа. После чего газожидкостный поток поступает в трубчатый реактор. Посредством терморегулятора и электрической печи достигается требуемая температура внутри реактора, контролируемая при помощи термопары. Из реактора продукты реакции поступают в подогреваемый сепаратор, где газожидкостная смесь разделяется на жидкий продукт (гидрогенизат) и углеводородные газы, поступающие на

газовый счетчик. Необходимое для процесса давление создается при помощи регулятора обратного давления.

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

Получение продуктов конверсии воска проводили по схеме: в реактор помещали образец катализатора (фракция 1,0-1,6 мм) между слоями кварца (фракция 1,6-2,5 мм). Проводили сборку реактора, размещали его в печи и закрепляли все соединительные элементы. Проводили опрессовку установки при комнатной температуре. Включали обогрев сырьевой емкости и линии обогрева линий, головки насоса и сепаратора. Устанавливали регулятором давления «до себя» необходимое давление в системе, требуемые значения расхода водорода по регулятору расхода газа. Варьировали значения температуры, скорость подачи сырья, соотношение водород/сырьё, а также давление в системе. Полученный гидрогенизат исследовали рядом физико-химических методов, отражающих его качественные и количественные характеристики. При необходимости проводили предварительную активацию катализатора в проточном режиме в атмосфере водорода.

Анализ исходных парафинов  $C_{20+}$ , а также продуктов их превращения проводили методом имитированной дистилляции согласно ASTM D 2887-06 на газовом хроматографе VARIAN 3400, снабженном пламенно-ионизационным детектором (ПИД). Разделение компонентов анализируемой пробы проводили на специализированной хроматографической колонке Petrocol 2887 (фаза сшитый диметилполисилоксан, 5м×0,53 мм) производства фирмы Supelco.

Хроматографическую колонку подготавливали к анализу в следующем режиме:

1. Устанавливали температуру колонки 35°C и выдерживали в течение 10 мин;

2. Задавали режим нагрева до 320°C со скоростью 20 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 н-парафинов C<sub>6</sub>-C<sub>44</sub>. Анализ проводили при заданных условиях в соответствии с таблицей 2.3.

Таблица 2.3 – Условия анализа калибровочной смеси

Начальная температура колонки, °С	35
Конечная температура колонки, °С	320
Скорость нагрева, °С/мин	20
Температура инжектора, °С	350
Температура детектора, °С	350
Газ носитель и скорость подачи, мл/мин	азот, 6
Тип детектора	ПИД

Калибровочная кривая представляла собой зависимость вида (рисунок 2.2):

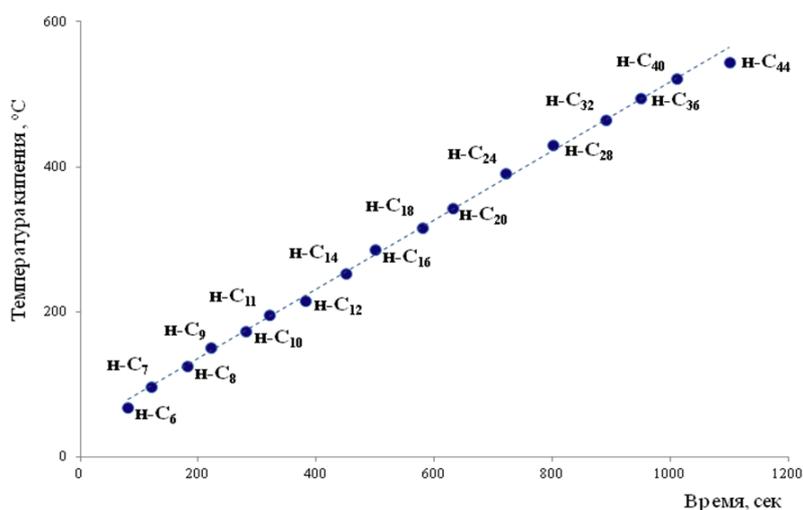


Рисунок 2.2 – Калибровочная кривая

Качественный состав углеводородов определяли также методом хроматомасс-спектрометрии на приборе Finnigan MAT 95 XL, оборудованном хроматографом с капиллярной колонкой (0,25 мм × 30 м) с неподвижной фазой SE-30, газ-носитель – гелий (1,5 мл/мин). Анализ проводили при программировании температуры: нагрев от 30°C до 120°C со скоростью 5°C/мин, затем нагрев со скоростью 10°C в минуту до 270°C и выдержка при этой температуре в течение 10 минут. Масс-спектры регистрировали в режиме электронного удара при энергии ионизации 70 эВ. Данные с масс-спектрометра собирали и обрабатывали с помощью программного обеспечения. Идентификацию продуктов проводили на основании сравнения их масс-спектров со спектрами соединений, имеющихся в библиотеке, прилагаемой к программе.

В таблице 2.4 приведены результаты экспериментов по превращению парафина П2 с использованием катализатора 0,5% Pt/Al-HMS.

Таблица 2.4 – Выход продуктов превращения парафина П2 на катализаторе 0,5% Pt/Al-HMS

t, °C	W, ч <sup>-1</sup>	P, атм	Конверсия, % масс.	Выход фракций, % масс.			
				C1-C4	НК- 174°C	174- 343°C	>343°C
320	1	50	45	6	10	29	55
340	1	50	76	10	30	36	24
360	1	50	96	14	54	27	4
360	2	50	88	14	46	28	12

Катализатор на основе модифицированного мезопористого алюмосиликата типа HMS демонстрирует достаточно хорошие каталитические свойства в отношении получения низкозастывающих компонентов топлив из нефтяного парафина. Катализ на образце 0,5% Pt/Al-HMS характеризуется достаточной

активностью и относительно высокой селективностью по средним дистиллятам в сочетании с низкой селективностью по газообразным продуктам. Кроме того, следует отметить, что данный катализатор обладает высокой активностью в отношении изомеризации углеводородов. В условиях пониженных температур и невысоких конверсий катализатор представляет собой продукт гидроизомеризации парафина П2 с небольшим количеством светлых продуктов.

Влияние температуры на конверсию сырья и распределение продуктов процесса показано на рисунки 2.3 и 2.4.

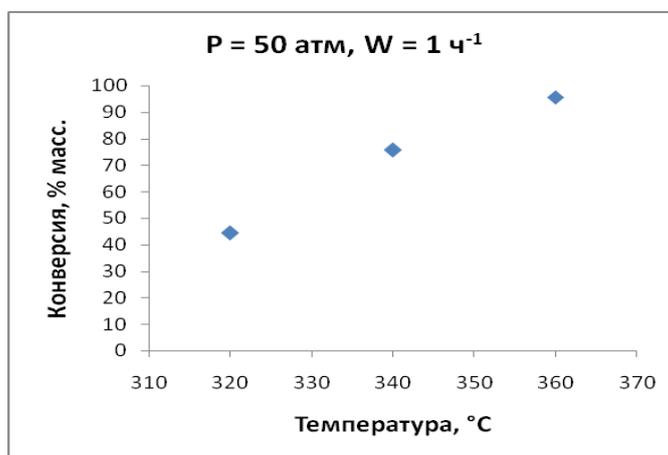


Рисунок 2.3 – Конверсия парафина П2 на катализаторе 0,5% Pt/Al-HMS в зависимости от температуры

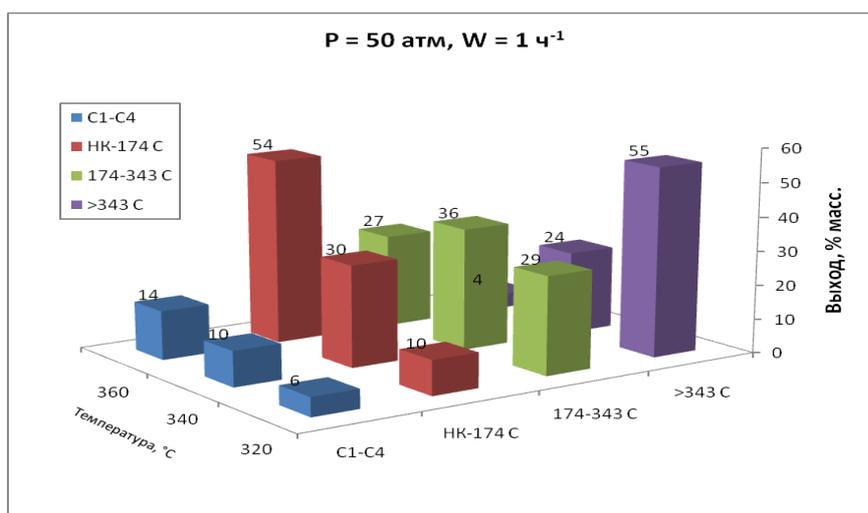


Рисунок 2.4 – Выход продуктов конверсии парафина П2 на катализаторе 0,5% Pt/Al-HMS в зависимости от температуры

Как видно из рисунка 2.4, для получения керосино-газойлевой фракции необходима некая оптимальная температура: выход дизельной фракции экстремально зависит от температуры.

Влияние объемной скорости подачи сырья на показатели процесса приведено на рисунках 2.5 и 2.6.

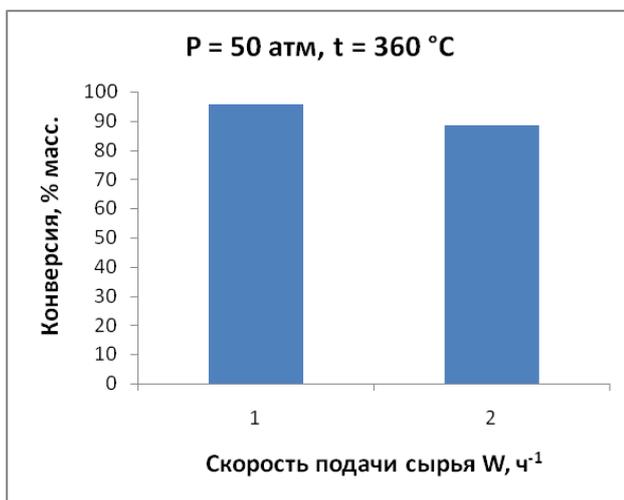


Рисунок 2.5 – Конверсия парафина П2 на катализаторе 0,5% Pt/Al-HMS в зависимости от объемной скорости подачи сырья

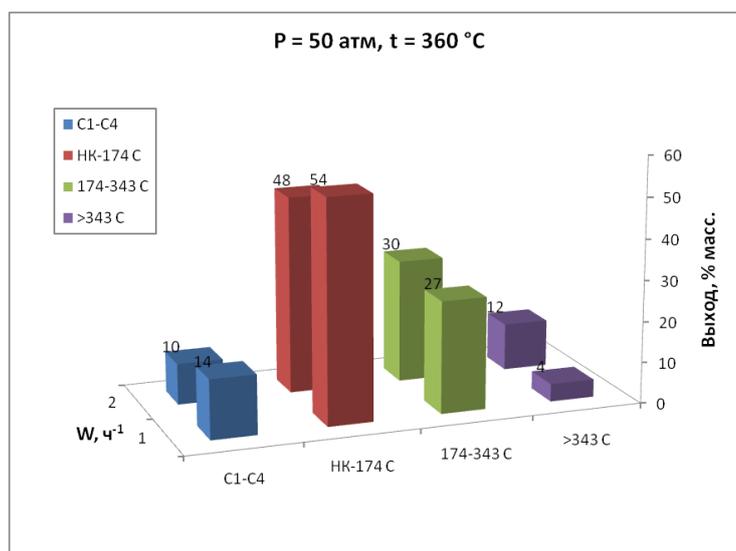


Рисунок 2.6 – Выход продуктов конверсии парафина П2 на катализаторе 0,5% Pt/Al-HMS в зависимости от объемной скорости подачи сырья

Неожиданным является то обстоятельство, что увеличение объемной скорости в два раза при температуре 360°C не вызывает кардинальных изменений показателей процесса: снижение конверсии составляет лишь около 8%; в то же время, заметно повышается селективность процесса. Таким образом, данный катализатор позволяет создавать гибкий процесс, одновременно устойчивый к колебаниям режима.

В таблице 2.5 приведены результаты экспериментов по гидрокрекингу парафина П2 с использованием катализатора 1,5% Pt-Pd/Al-HMS.

Таблица 2.5 – Выход продуктов превращения парафина П2 на катализаторе 1,5% Pt-Pd/Al-HMS

t, °C	W, ч <sup>-1</sup>	P, атм	Конверсия, % масс.	Выход фракций, % масс.			
				C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	НК- 174 °C	174-343 °C	>343 °C
320	1	50	54	8	14	33	46
320	1	60	51	11	12	28	49
340	1	60	74	16	31	28	26
360	1	60	95	31	37	28	5
360	2	60	79	6	47	26	21
360	3	60	63	3	35	24	37

Результаты, показанные катализатором Pt-Pd/Al-HMS(10) сопоставимы с результатами, показанными катализатором, не содержащим палладий. Таким образом, введение палладия не ведет к улучшению показателей процесса.

Выход дизельной фракции вне зависимости от параметров режима остается на одном уровне: ужесточение гидрообработки приводит лишь к изменению выхода нефти и газообразных продуктов.

Увеличение давления водорода с 50 до 60 атм не приводит к заметному улучшению показателей процесса (рисунок 2.7).

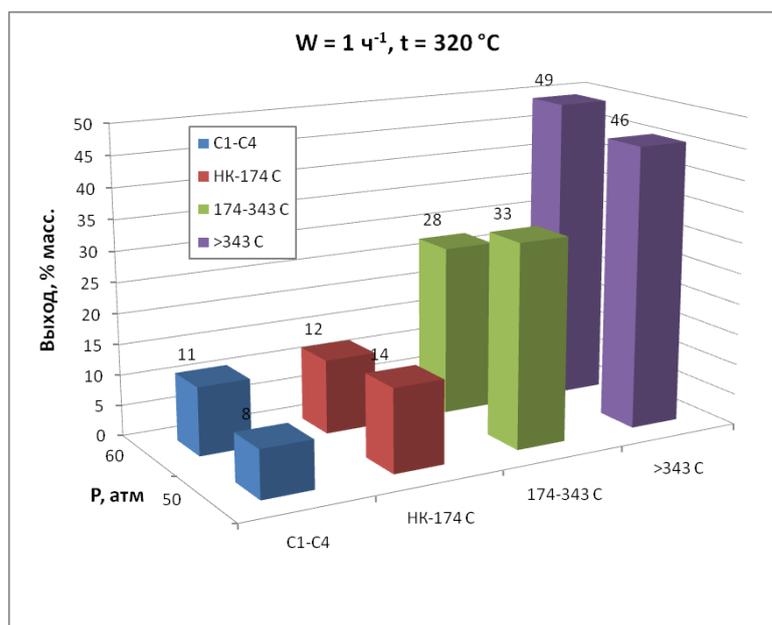


Рисунок 2.7 – Выход продуктов гидроконверсии парафина П2 на катализаторе Pt-Pd/Al-HMS(10) в зависимости от давления

Влияние температуры и объемной скорости подачи сырья на выход продуктов конверсии парафина П2 представлены на рисунках 2.8 и 2.9.

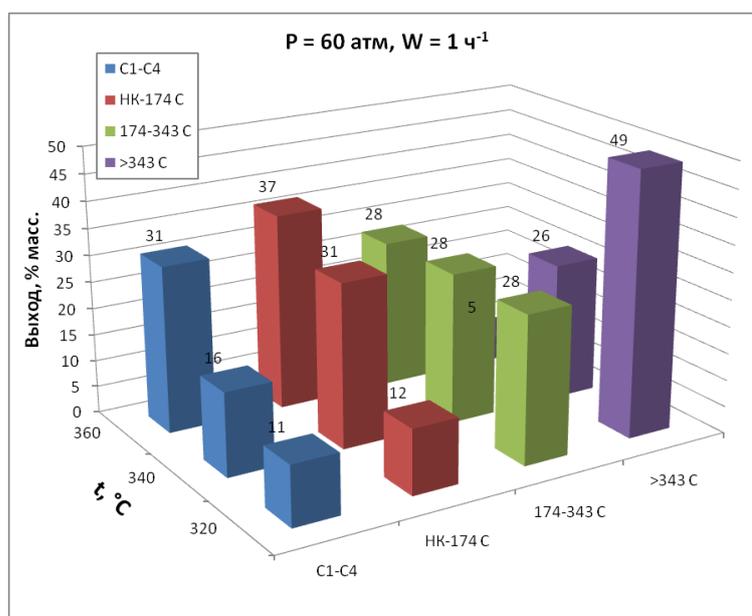


Рисунок 2.8 – Выход продуктов гидроконверсии парафина П2 на катализаторе Pt-Pd/Al-HMS(10) в зависимости от температуры

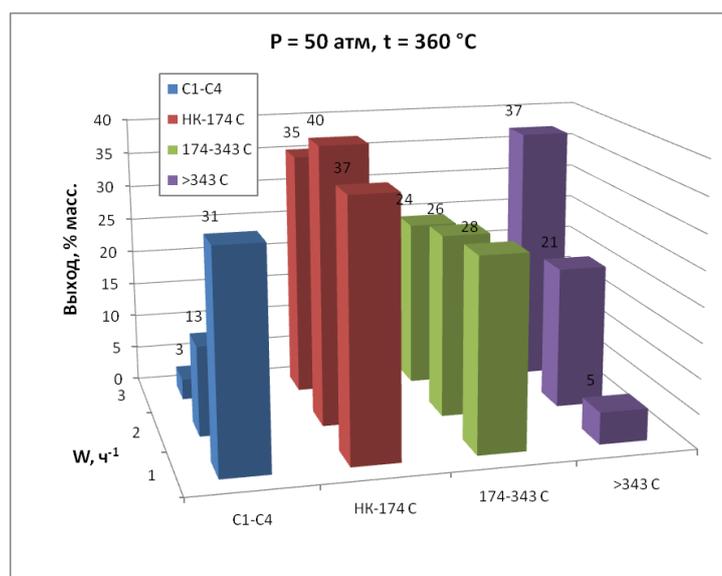


Рисунок 2.9 – Выход продуктов гидроконверсии парафина П2 на катализаторе Pt-Pd/Al-HMS(10) в зависимости от объемной скорости подачи сырья

Распределение углеводородов во фракциях продукта превращения парафина П2 представлено на рисунке 2.10.

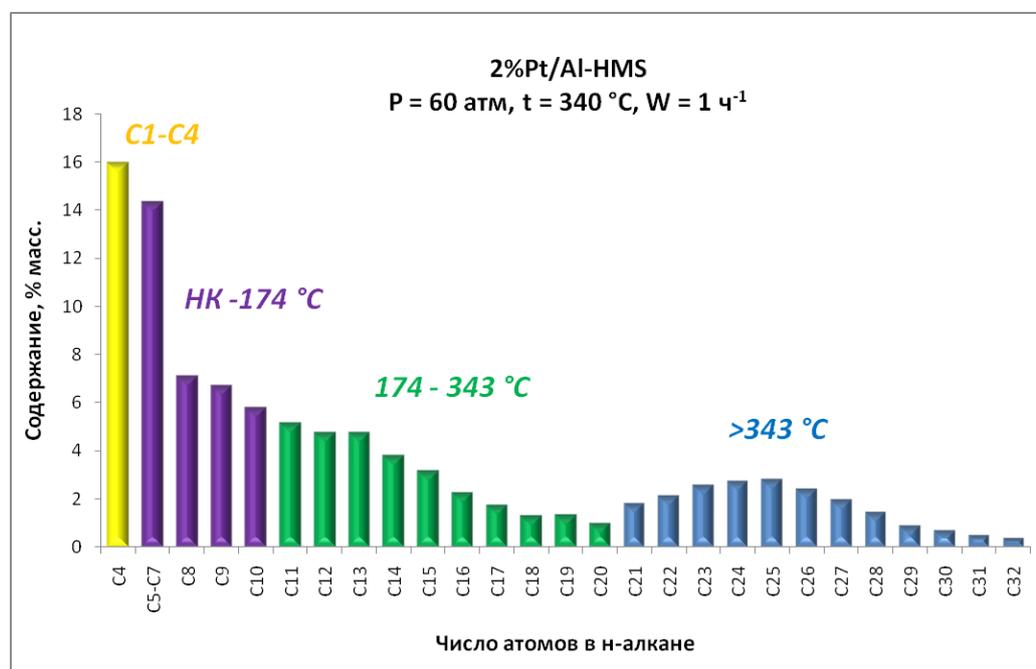


Рисунок 2.10 – Распределение углеводородов во фракциях продукта конверсии парафина П2 на образце Pt-Pd/Al-HMS(10)

Таким образом, катализатор Pt-Pd/Al-HMS(10) показал высокую селективность в образовании дизельной фракции и является перспективным для получения компонентов низкозастывающих топлив.

Катализатор 1% Pt/Al-HMS с целью увеличения выхода дизельной фракции был испытан при более низких температурах и объемных скоростях подачи сырья (таблица 2.6).

Таблица 2.6 – Выход продуктов гидроконверсии парафина П2 на катализаторе 1% Pt/Al-HMS

t, °C	W, ч <sup>-1</sup>	P, атм	Конверсия, % масс.	Выход фракций, % масс.			
				C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	НК- 174 °C	174-343 °C	>343 °C
310	0,5	60	52	7	12,1	36,3	44,6
315	0,5	60	66	14	16,3	40,4	29,2
320	0,5	60	88	15	28,1	46,8	9,4

При температуре 320°C конверсия парафина П2 близка к 90% (рисунок 2.11), а выход и распределение фракций в продукте представлены на рисунке 2.12 и 2.13.

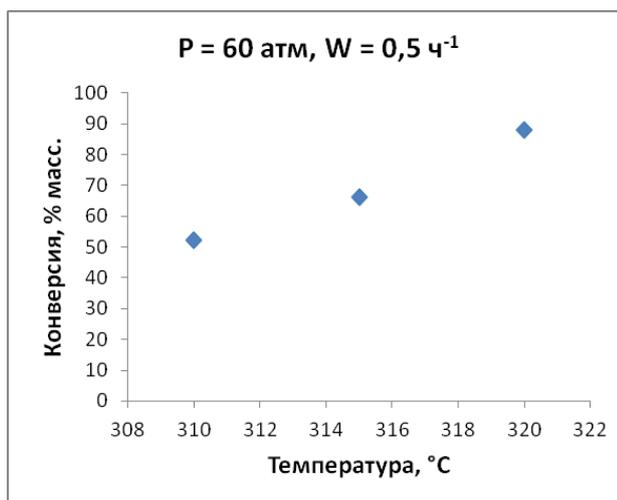


Рисунок 2.11 – Конверсия парафина П2 на катализаторе 1% Pt/Al-HMS в зависимости от температуры

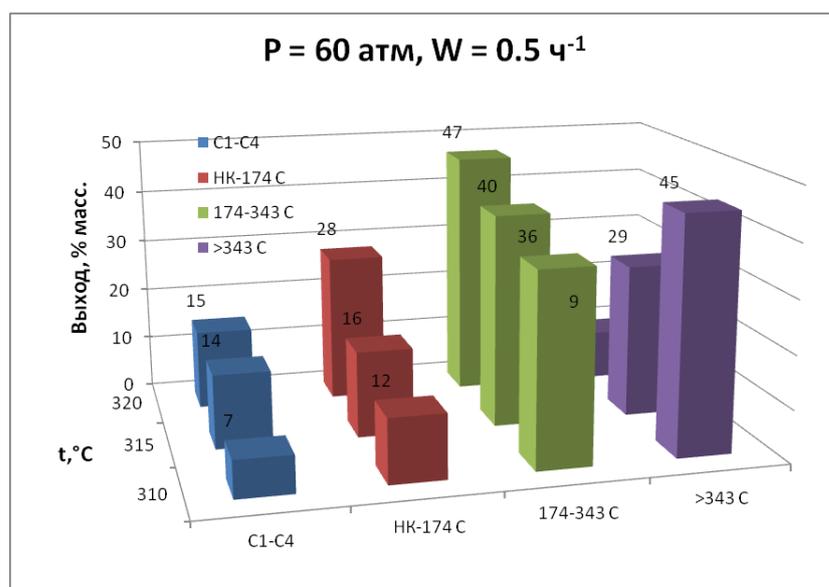


Рисунок 2.12 – Выход продуктов гидроконверсии парафина П2 на катализаторе 1% Pt/Al-HMS в зависимости от температуры

Распределение углеводородов во фракциях продуктов гидроконверсии парафина П2 в зависимости от температуры представлено на рисунке 2.14.

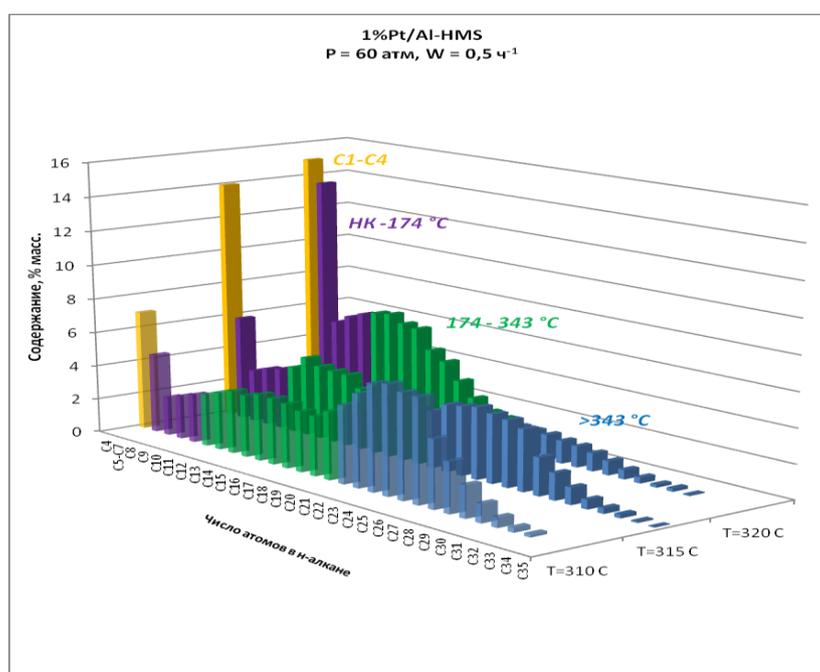


Рисунок 2.13 – Распределение углеводородов во фракциях продуктов конверсии парафина П2 на катализаторе 1% Pt/Al-HMS в зависимости от температуры

Содержание и распределение нормальных и изо- продуктов превращения парафина П2 представлены на рисунках 2.14–2.16.

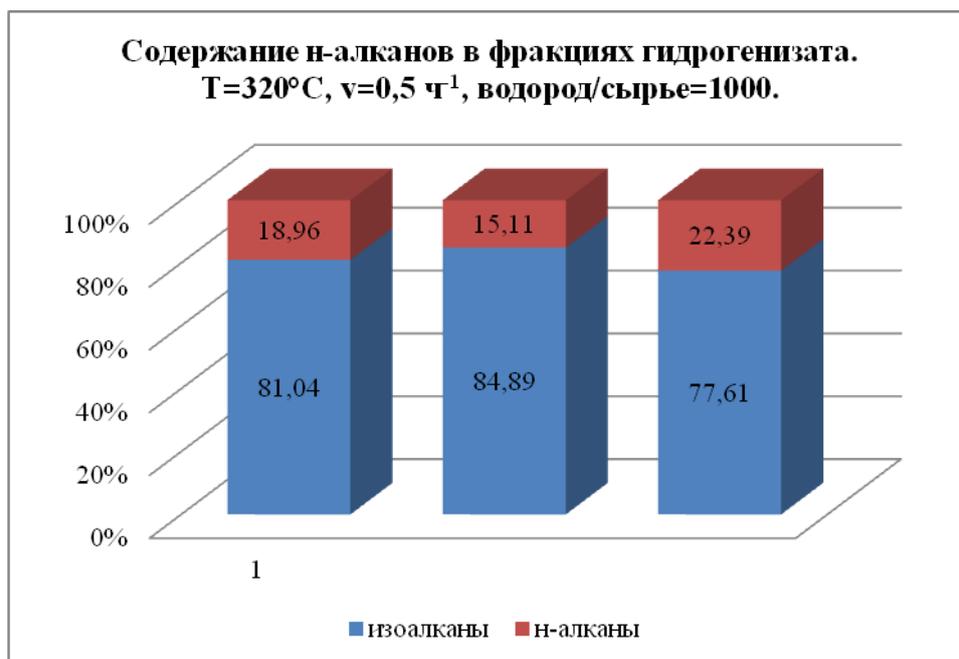


Рисунок 2.14 – Содержание нормальных и изопарафинов в бензиновой, дизельной и вакуумной фракции гидрогенизата

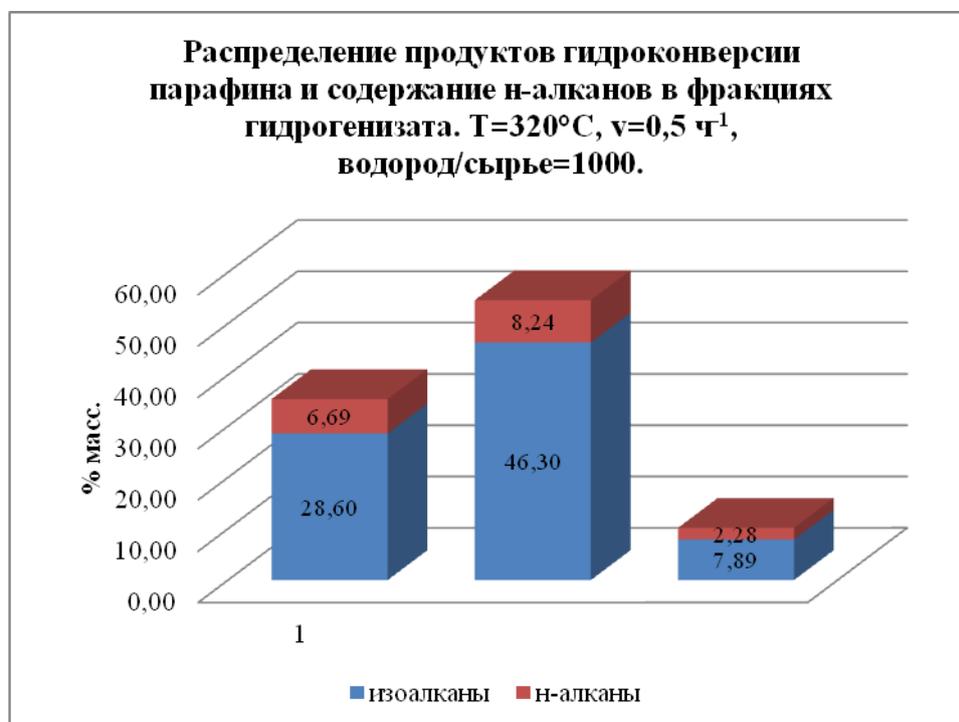


Рисунок 2.15 – Распределение продуктов конверсии парафина П2

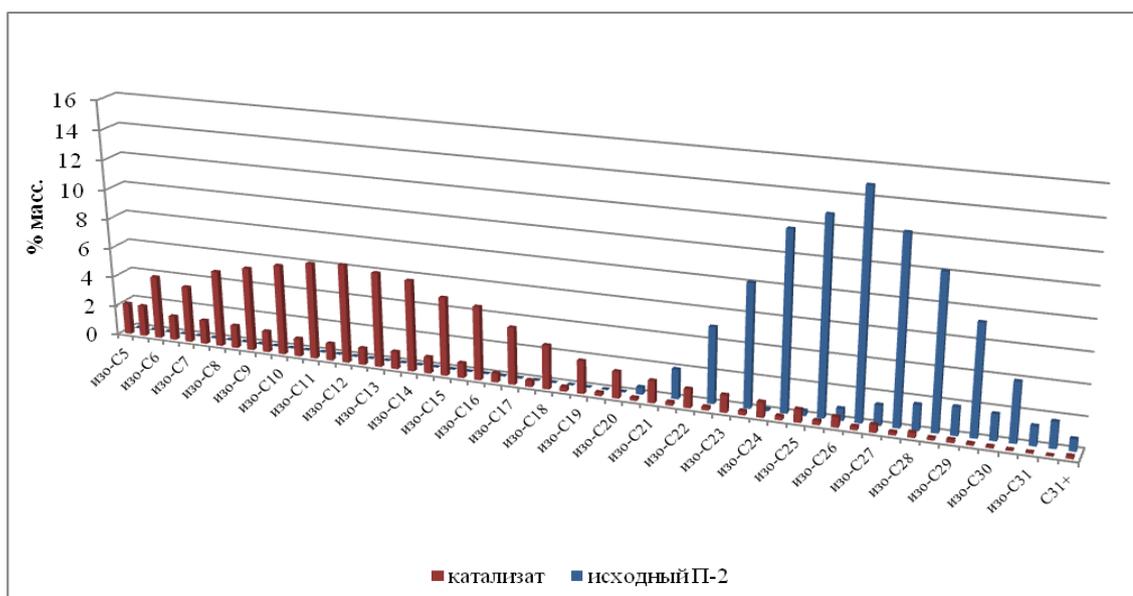


Рисунок 2.16 – Распределение нормальных и изопарафинов в исходном парафине П2 и в продукте его гидроконверсии

Таким образом, катализатор 1% Pt/Al-HMS проявил высокую активность в гидроконверсии парафина П2 и высокую селективность в образовании керосин-газойлевой фракции. Высокое содержание алканов изо-строения предполагают хорошие низкотемпературные свойства полученных из него керосиновых и дизельных фракций. Данный катализатор может быть рекомендован как катализатор получения компонентов высококачественных низкозастывающих керосинов и дизельных топлив в процессе гидрооблагораживания нефтяных восков.

Данный катализатор был выбран для наработки экспериментального образца арктического топлива из нефтяного сырья.

Из части гидрогеннизата была также выделена керосиновая фракция с целью оценки ее низкотемпературных свойств (таблица 2.7, рисунки 2.17 и 2.18).

Выход данной керосиновой фракции составил до 50% на исходное сырьё.

Таблица 2.7 – Низкотемпературные свойства и фракционный состав керосиновой фракции, определенный по методу ASTM D2887

Характеристика	Значение
Температура кристаллизации, °С	ниже минус 60
Фракционный состав	
НК, °С	137
10% об. , °С	152
50% об. , °С	171
96% об. , °С	275

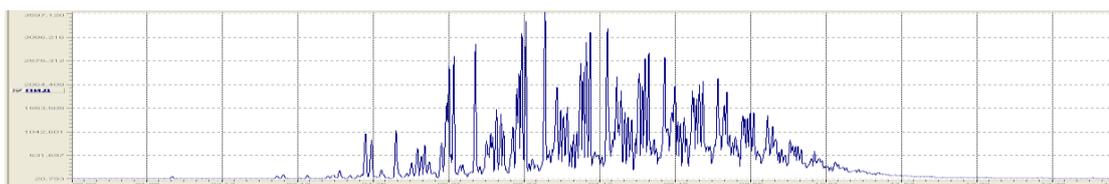


Рисунок 2.17 – Хроматограмма выделенной керосиновой фракции

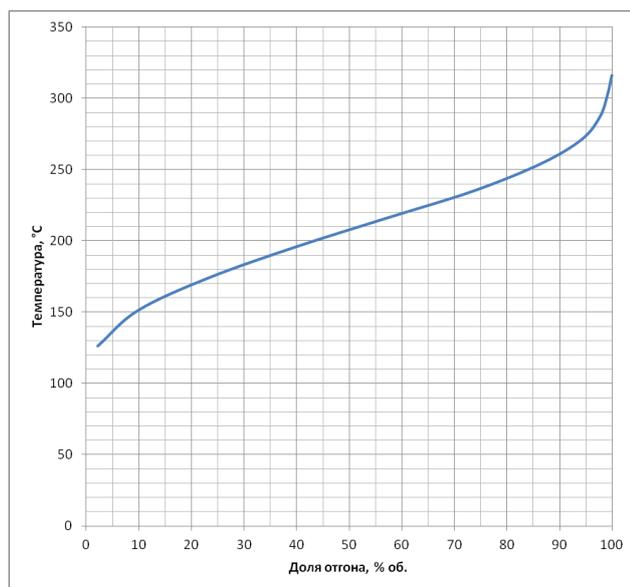


Рисунок 2.18 – Кривая выкипания керосиновой фракции на основании данных метода имитированной дистилляции

## 2.2 Экспериментальные исследования гидроконверсии легкого газойля каталитического крекинга

Для проведения исследований на экспериментальной лабораторной установке проточного типа использовали катализатор NiW/SBA-15\_ZSM-5 фракции размером 1-1,6 мм. После загрузки катализатора в реактор, его

активировали по следующей методике. В токе водорода при 20 атм. со скоростью нагревания 25°C/час поднимали температуру до 140°C и выдерживали при этой температуре в течение 4 часов. Затем давление в системе повышали до 50 атм и подавали ЛГКК, содержащий 1% диметилдисульфида с объемной скоростью 0,5ч<sup>-1</sup>. При этом температуру в реакторе повышали до 340°C со скоростью 25°C/час. По достижении заданной температуры меняли сырьё на ЛГКК и пропускали его при этой температуре 8 часов. После активационной предобработки повышали давление и меняли температуру в соответствии с условиями каталитического эксперимента.

Полученные в процессе каталитического эксперимента гидрогенизаты до проведения исследований их физико-химических свойств и определения товарных характеристик отмывали от растворенного в них сероводорода следующим образом. В делительную воронку помещали равные объемы пробы и 10% водного раствора гидроксида натрия, интенсивно взбалтывали в течение 2 минут, давали время для полного разделения фаз, после чего водную фазу удаляли. Повторяли указанную выше операцию еще один раз, а затем раствор гидроксида натрия заменяли дистиллированной водой и так отмывали гидрогенизат не менее 5 раз до нейтральной реакции промывных вод (контролировали с помощью индикатора фенолфталеина). После удаления H<sub>2</sub>S пробы сушили над молекулярными ситами 3Å для удаления следов влаги.

Важнейшие характеристики исходного сырья, установленные по результатам испытаний, приведены в табл.2.8.

Таблица 2.8 – Характеристики исходного сырья

Показатель	Образец	ЛГКК1	ЛГКК2
Плотность при 20°C, г/см <sup>3</sup>		0,878	0,883
Содержание серы, мг/кг (ppm)		3500	3647
Фракционный состав, °C:			
НК		165	157
5%		174	177
10%		180	182
20%		193	198
30%		209	216
40%		232	240
50%		260	265
60%		277	287
70%		299	310
80%		320	331
90%		346	357
95%		361	372
100%		375	380
Йодное число, г I <sub>2</sub> /100г топлива		11,7	9,63
Содержание углерода в ароматических соединениях по данным ЯМР		39,6	40,3
Температура помутнения, °C		-1,1	0,7
Температура начала кристаллизации, °C		-4,7	-4,0
Температура замерзания, °C		-5,1	-4,0
Предельная температура фильтруемости, °C		-2,0	2,0

Как видно из приведенных данных, ЛГКК1 и ЛГКК2 имеют близкие значения таких показателей как плотность (около 0,88 г/см<sup>3</sup>), содержание серы (около 0,36%) и значения йодных чисел, характеризующих содержание олефинов. Содержание олефинов в ЛГКК на уровне 10% также подтвердили методы <sup>1</sup>H ЯМР и <sup>13</sup>C ЯМР спектроскопии. Фракционный состав газойлей также довольно близкий (рис.2.19).

Фракционный состав, определенный методом имитированной дистилляции, хорошо согласуется с результатами разгонки при атмосферном давлении.

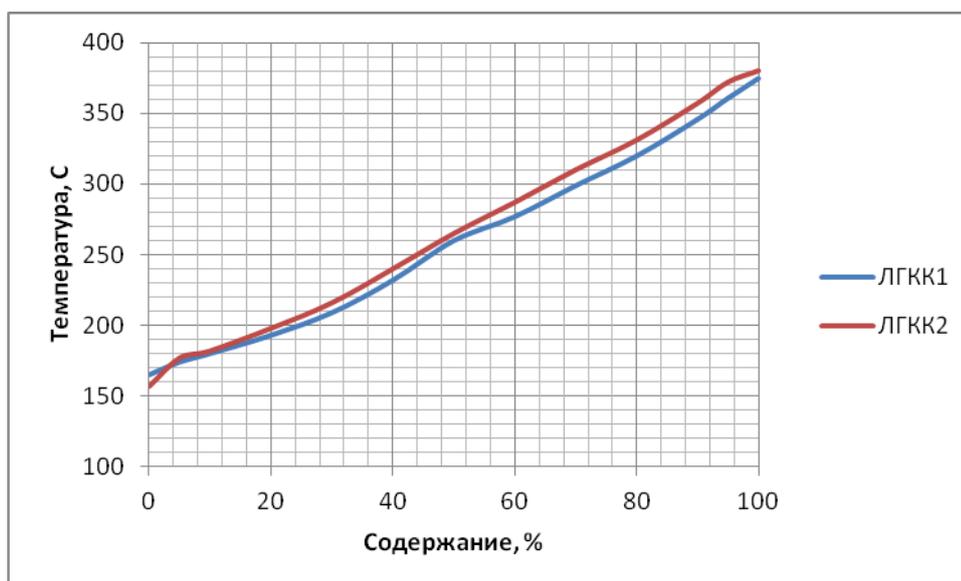


Рисунок 2.19 – Фракционный состав ЛГКК1 и ЛГКК2

Высокоплотные реактивные топлива содержат значительные (вплоть до 70 %) количества нафтеновых углеводородов, которые могут быть получены в результате гидрогенизационной обработки ароматических соединений. Поэтому основным фактором получения высококачественного топлива является высокое содержание ароматических углеводородов в сырье. Использование методов  $^1\text{H}$  ЯМР и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии показало, что при использовании расчета по соотношению Куксона (Cookson), содержание углерода в ароматических соединениях составляет в легких газойлях около 40%. Эти образцы ЛГКК соответствуют требованию ТЗ по содержанию ароматических соединений в исходном сырье не менее 35 %.

Эксперимент по получению керосиновой фракции из ЛГКК1 проводили при объемной скорости подачи сырья  $0,25 \text{ ч}^{-1}$ , давлении водорода 10 МПа, объемном соотношении водород:сырье 1200:1 и температуре  $360 \text{ }^\circ\text{C}$ .

По результатам анализа установлено, что гидрогенизат, полученный в этих условиях имеет плотность  $0,827 \text{ кг/л}$ , а содержание серы не превышает  $0,001 \text{ \%масс}$ . По данным анализа методом имитированной дистилляции гидрогенизат имеет температуру кипения в интервале  $80\text{-}380^\circ\text{C}$ , а на целевую фракцию керосина от  $195 \text{ до } 270^\circ\text{C}$  приходится около 40% полученного гидрогенизата.

По данным  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии присутствует незначительный сигнал в области химического сдвига, соответствующего протонам ароматического кольца, что указывает на присутствие в продукте ароматических соединений в количестве около 1 %. Эти данные подтверждает и метод ГХ/МС, который показывает, что гидрогенизат состоит из нафтеновых углеводородов (74,2%), парафинов (25,0%) и 0,8 % ароматических углеводородов. Наибольшее содержание нафтенов приходится на би- (31%) и трициклические (около 30%) углеводороды. Гидрогенизат был подвергнут разгонке с целью получения продукта фракционного состава, соответствующего керосиновой фракции. Полученная целевая фракция нафтила имела следующий фракционный состав:

Температура, °С	Перегоняется, % об.
195	0
207	10
226	50
256	90
270	98

Плотность образца составляет 0,834 кг/л; содержание серы не превышает 0,001 %, температура начала кристаллизации составила минус 60°С, что удовлетворяет требованиям ТЗ. Выход керосиновой фракции 195-270 °С составляет до 34 % на исходный ЛГКК1.

Увеличение температуры каталитического эксперимента до 380 °С приводит к значительному облегчению гидрогенизата за счет усиления процессов гидрокрекинга, выход целевой керосиновой фракции падает. Снижение температуры эксперимента до 340 °С приводит к тому, что содержание серы в гидрогенизате составляет 0,003 % масс., что уже не удовлетворяет требованиям ТЗ.

Увеличение объемной скорости подачи сырья до  $0,5 \text{ ч}^{-1}$  и выше приводит к тому, что содержание серы в гидрогенизате превышает  $0,001 \%$  масс., что превышает допустимый техническим заданием параметр. Снижение давления до  $75 \text{ атм.}$  Также приводит к росту содержания серы и ароматических углеводородов в гидрогенизате.

Полученный при  $360 \text{ }^\circ\text{C}$  и объемной скорости подачи сырья  $0,25 \text{ ч}^{-1}$  из ЛГКК1 гидрогенизат был подвергнут атмосферной разгонке с выделением дизельной фракции с температурой кипения  $175\text{-}340 \text{ }^\circ\text{C}$ . Выход арктического дизельного топлива составил чуть более  $60\%$ .

Изменение сырья с ЛГКК1 на ЛГКК2 не приводит к существенным изменениям продуктов и их выходов. Это связано с тем, что состав ЛГКК1 и ЛГКК2 достаточно близкие.

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 лабораторного регламента получения экспериментальных образцов высокоплотного авиационного керосина из нефтяного сырья

Регламент разработан в соответствии с «Положением о технологических регламентах производства продукции на предприятиях химического комплекса», утвержденным 06.05.2000 г.. Разработанный лабораторный регламент описывает порядок проведения процесса получения экспериментальных образцов высокоплотного авиационного керосина из нефтяного сырья. В качестве исходного сырья может быть использован легкий газойль каталитического крекинга с массовым содержанием ароматических углеводородов выше 35 %. Заявленные в лабораторном регламенте значения расходных коэффициентов выполнимы для использованных в работе образцов легкого газойля каталитического крекинга, содержащих 40 % масс. ароматических соединений в своём составе.

Лабораторный регламент, в соответствии с Положением, содержит следующие данные:

- назначение установки;
- краткую характеристику сырья, полупродуктов, готового продукта, отходов, стоков и выбросов;
- описание технологической схемы;
- требования к безопасной эксплуатации;
- требования к обеспечению экологической безопасности;
- чертеж технологической схемы.

Лабораторный регламент содержит следующие разделы:

Введение;

1 Назначение установки;

2 Характеристика готового продукта;

3 Технологическая схема производства;

- 4 Аппаратурная схема производства и основное оборудование;
- 5 Характеристика сырья, вспомогательных материалов, полупродуктов;
- 6 Описание технологической схемы;
- 7 Материальный баланс;
- 8 Переработка и обезвреживание отходов производства;
- 9 Охрана окружающей среды;
- 10 Безопасная эксплуатация производства;
- 11 Информационные материалы;

Лабораторный регламент приведен в приложении А.

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.

#### 4 Разработка лабораторного регламента конверсии биомассы масличных культур в липиды грибов

Лабораторный регламент разработан в соответствии с требованиями ОСТ 64-02-003-2002 и описывает порядок проведения процесса переработки жмыха семян подсолнечника в липиды грибов. В качестве продуцента может быть использован штамм базидиомицета, разработанный в настоящем проекте, либо любой другой, обладающий схожими характеристиками роста и накопления липидов. Заявленные в лабораторном регламенте значения расходных коэффициентов выполнимы только при использовании штамма *Fomitopsis pinicola* F-128.

Разработанный лабораторный регламент содержит следующие разделы:

- 1 Характеристика готового продукта
- 2 Технологическая схема получения липидной фракции из биомассы масличных культур
- 3 Аппаратурная схема производства и спецификация оборудования
- 4 Характеристика сырья, вспомогательных материалов, полупродуктов
- 5 Описание процесса получения
- 6 Материальный баланс
- 7 Переработка и обезвреживание отходов производства
- 8 Охрана окружающей среды
- 9 Техничко-экономические нормативы
- 10 Контроль процесса получения
- 11 Безопасная эксплуатация производства
- 12 Информационные материалы

Всего процесс состоит из 3 технологических стадий: 1) получение посевного материала, 2) ферментация, 3) выделение липидной фракции; в том числе из 7 технологических операций: 2 подготовительных (ВР.1, ВР.2) и 5 основных (ТП.1-ТП.5).

Лабораторный регламент приведен в приложении Б.

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).

5 Нарботка экспериментального образца высокоплотного керосина из нефтяного сырья (в объёме, не менее 0,5 л)

Нарботку экспериментального образца высокоплотного керосина из нефтяного сырья проводили на экспериментальной лабораторной установке проточного типа ЭЛУПМТ.0000.000 в соответствии с лабораторным регламентом МРВЕ. 81101.00015 получения экспериментальных образцов высокоплотного авиационного керосина из нефтяного сырья. В качестве нефтяного сырья был использован легкий газойль каталитического крекинга. Нарботка была проведена с 21 ноября 2015 г. по 02 декабря 2015 г. в лаборатории химии углеводородов № 4 ИНХС РАН совместно с сотрудниками МГУ им. М.В.Ломоносова. Объем наработанного образца 1-ВАК-02.12.2015 составил 0,51 л. Акт наработки экспериментального образца высокоплотного авиационного керосина приведен в приложении В.

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.

6 Разработка программы и методик исследовательских испытаний экспериментальных образцов низкозастывающих моторных топлив - арктического дизельного топлива и высокоплотного авиационного керосина из нефтяного и непищевого растительного сырья

Ужесточение требований к экологическим свойствам, как к моторным топливам, так и к продуктам их сгорания, ставит новые задачи повышения качества топлив.

При получении новых топлив по разрабатываемым технологиям переработки нефтяного и растительного сырья требуется разработка программы и методик исследовательских испытаний экспериментальных образцов низкозастывающих моторных топлив – арктического дизельного топлива и высокоплотного авиационного керосина из нефтяного и непищевого растительного сырья.

По 2 этапу прикладных научных исследований были проведены испытания основных физико-химических характеристик и показателей представленных МГУ образцов нефтяного и растительного сырья с использованием основных методов испытаний, регламентированных нормативными документами на реактивное и дизельное топливо, а также методов, выбранных в результате выполнения 1 этапа работы.

В 3 этапе работы предстояло разработать проект программы и выбрать методы и методики исследовательских испытаний экспериментальных образцов низкозастывающих дизельного топлива и высокоплотного авиационного керосина для арктических условий, полученных по технологии комплексной переработки нефтяного и непищевого растительного сырья процессами гидроконверсии и гидродепарафинизации. С этой целью предполагалось рассмотреть существующие марки топлив и технические требования на них, стандартные и наиболее информативные исследовательские методы испытаний разрабатываемых моторных топлив с

последующим включением их в проект программы комплексного исследования экспериментальных образцов новых топлив.

Для проведения испытаний экспериментальных образцов низкозастывающих моторных топлив – арктического дизельного топлива и высокоплотного авиационного керосина, разрабатываемых по технологии комплексной переработки нефтяного и непищевого растительного сырья, необходимо выбрать наиболее доступные и информативные методы оценки показателей качества новых топлив.

Различают три вида методов определения физико-химических свойств: стандартные, квалификационные, специальные. К стандартным методам относятся методы, методология которых изложена и регламентирована соответствующим нормативным документом. Специальные методы применяются, в основном, при проведении научных исследований. Комплекс квалификационных методов предназначен для определения полного соответствия свойств топлив соответствующим показателям и позволяет получить объективную характеристику пригодности к применению по назначению. В данном комплексе методов испытаний объединены различные методы определения показателей качества, в том числе исследование на модельном и стендовом оборудовании, позволяющем не прибегать к дорогостоящим эксплуатационным испытаниям.

Учитывая новизну работы, испытания экспериментальных образцов новых топлив должны включать оценку показателей качества топлив на соответствие требований технического задания (ТЗ), испытания квалификационными и исследовательскими методами. При выборе методов необходимо учитывать, что в последние годы в связи с изменением международной практики оценки эксплуатационных свойств нефтепродуктов, вызванного изменением парка техники, поступающей в эксплуатацию, многие методы утратили свою актуальность, изменилась и номенклатура показателей качества топлив, предусмотренная ГОСТ 4.25-83.

В связи с этим в программу исследовательских испытаний экспериментальных образцов низкозастывающих моторных топлив, должны быть включены современные стандартизованные лабораторные методы и методики, позволяющие идентифицировать полученные образцы топлив и оценить их физико-химические свойства с целью использования их в качестве дизельных и реактивных топлив или компонентов топлив.

## 6.1 Разработка программы и методик исследовательских испытаний экспериментальных образцов арктического дизельного топлива

### 6.1.1 Требования, предъявляемые к современным дизельным топливам

Долгое время основным нормативным документом, по которому вырабатывались дизельные топлива (ДТ), являлся ГОСТ 305 «Топливо дизельное», действующий с 1982 года. В то время как европейский стандарт на дизельные топлива изменялся каждые 3-4 года, вводились новые показатели, ужесточались требования к топливу по содержанию серы.

Начиная с 90х годов и по настоящее время, с учетом мировых тенденций на дизельное топливо были разработаны следующие стандарты: ГОСТ Р 52368-2005 (ЕН 590:2004) «Топливо дизельное ЕВРО», ГОСТ 305–2013 «Топливо дизельное», ГОСТ 32511-2013 (ЕН 590:2009) «Топливо дизельное ЕВРО», ГОСТ Р 55475–2013 «Топливо дизельное зимнее и арктическое депарафинированное», а также технические условия: ТУ 38.101889-81 «Топливо дизельное зимнее с депрессорной присадкой», ТУ 38.401-58-36-92 «Зимнее дизельное топливо с депрессорными присадками», ТУ 38.401-58-110-01 «Топлива дизельные. Зимние и арктическое с присадками».

В 2010 году был принят Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 013/2011 «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту» утвержденный решением комиссии Таможенного союза от

18.10.2011 г. № 826 между Республикой Беларусь, Республикой Казахстан и Российской Федерацией, согласно которому основные показатели качества топлив, в частности дизельного, были существенно изменены в сторону ужесточения требований по сравнению с требованиями ГОСТ 305-82 действующего ранее [1].

ТР ТС устанавливает экологический класс топлив для автомобильного бензина и дизельного топлива по содержанию в нем серы. Экологический класс топлива - классификационный код (К2, К3, К4, К5) определяет требования безопасности топлива. Отнесение топлив к определенному экологическому классу осуществляется на основании физико-химических показателей, определяющих уровень негативного воздействия отработавших газов на окружающую среду, при этом более высокий классификационный код соответствует топливу с более высокими экологическими характеристиками. С повышением класса топлива количество примесей в нем снижается и тем меньше становится негативное влияние на окружающую среду.

ТР ТС строго регламентирован выпуск в обращение топлив экологического класса К2, К3 и К4. Так, с 1 января 2013 г. дизельное топливо экологического класса К2 (содержание серы 500 мг/кг) запрещено для использования на территории РФ, топливо экологического класса К3 (содержание серы 350 мг/кг) было запрещено к применению с 1 января 2015 г., а действие экологического класса К4 (содержание серы 50 мг/кг) разрешено до 31 декабря 2015 г. Таким образом, на территории таможенного союза с 2016 г. будет разрешен выпуск дизельного топлива экологического класса К5 с содержанием серы не более 10 мг/кг (0,001 мас. %).

Во многом данный регламент построен по принципу ужесточения показателей качества топлив с учетом требований Европейских стандартов, в частности, для дизельного топлива EN 590:2009 [2-4].

В связи с освоением дизельных топлив Евро меняется и нормативная документация на производство дизельного топлива. Так, ТУ 38.101889-81 и

ТУ 38.401-58-36-92 на зимнее ДТ с депрессорными присадками утратили свое значение, как отдельные документы, а ГОСТ 305–2013 и ГОСТ Р 52368-2005 остаются действовать в РФ только для поставок по Гособоронзаказу и для поставок топлив на экспорт. С 2015 года ДТ производятся по ГОСТ Р 32511-2013 (ЕН 590:2009) «Топливо дизельное ЕВРО» и ГОСТ Р 55475–2013 «Топливо дизельное зимнее и арктическое депарафинированное». ГОСТ Р 55475–2013 введен в действие с 2014 года и предназначен для применения в районах Крайнего Севера и Якутии при температурах до минус 52 °С.

#### 6.1.2 Технические требования, предъявляемые к разрабатываемым дизельным топливам для арктических условий

В соответствии с ТЗ на выполнение прикладных научных исследований разрабатываемые технологии переработки нефтяного и растительного сырья должны обеспечить получение низкозастывающих дизельных топлив, удовлетворяющих требованиям, приведенным в таблице 6.1. Такие же требования предъявляются и к экспериментальным образцам дизельных топлив (табл. 6.1).

Таблица 6.1 – Технические требования, предъявляемые к экспериментальным образцам низкозастывающих дизельных топлив

№	Наименование показателей	Норма ТЗ
1	Содержание ароматических соединений, % об.	Не более 5,0
2	Кинематическая вязкость при 20° С, мм <sup>2</sup> /сек	Не более 4,0
3	Содержание серы, % мас.	Не более 0,001
4	Цетановое число	Не менее 50
5	Предельная температура фильтруемости, °С	Не выше минус 50
6	Температура помутнения	Не выше минус 40
7	Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле, °С	Не ниже 30

Следует учитывать, что номенклатура показателей качества, предъявляемых к экспериментальным образцам низкозастывающих дизельных топлив (табл. 6.1), является недостаточной для полноценной оценки разрабатываемых топлив. Поэтому следует рассмотреть существующую нормативно-техническую документацию, нормируемые показатели качества и методы на арктические дизельные топлива.

### 6.1.3 Марки дизельных арктических топлив

В настоящее время в РФ на современные дизельные топлива, разрабатываемые для наземной техники, эксплуатируемой в условиях экстремально низких температур окружающей среды действуют следующие стандарты: ГОСТ 32511-2013 (ЕН 590:2009) «Топливо дизельное ЕВРО», ГОСТ Р 55475–2013 «Топливо дизельное зимнее и арктическое депарафинированное».

Дизельное топливо получают на основе среднестиллятных фракций при переработке нефти и газовых конденсатов.

ГОСТ 32511-2013 (ЕН 590:2009) «Топливо дизельное ЕВРО» регламентирует выпуск дизельного топлива ЕВРО по 6 сортам для использования в условиях умеренного климата (А, В, С, D, Е, F) и 4 классов для использования в условиях холодного и арктического климата (0, 1, 2, 3, 4).

Показатели качества дизельного арктического топлива класса 4 (ГОСТ 32511-2013) приведены в таблице 6.2.

Таблица 6.2- Показатели качества дизельного арктического топлива класса 4 (ГОСТ 32511-2013)

Наименование показателя	Значение	Метод испытания
1 Цетановое число, не менее	47	По ГОСТ 32508 (на установке CFR), ГОСТ 3122, ГОСТ Р ЕН 15195, ЕН ИСО 5165, ЕН 15195
2 Цетановый индекс, не менее	43	По ЕН ИСО 4264, ASTM D 4737
3 Плотность при 15 °С, кг/м <sup>3</sup> , не более	800,0- 840,0	По ГОСТ Р ИСО 3675, ASTM D 1298, ASTM D 4052, ГОСТ Р 51069, ЕН ИСО 12185, ГОСТ 31392
4 Массовая доля полициклических ароматических углеводородов <sup>1)</sup> , %, не более	8,0	По ГОСТ Р ЕН 12916, IP 391/1995
5 Массовая доля серы, мг/кг, не более		
К3	350,0	По ГОСТ Р 51947, ГОСТ 32139, ГОСТ ISO 20846, ГОСТ ISO 20884, ГОСТ Р ЕН ИСО 20847, ГОСТ Р ЕН ИСО 14596, ЕН ИСО 20847, ЕН ИСО 8754, ЕН ИСО 14596
К4	50,0	По ГОСТ ISO 20884, ГОСТ ISO 20846, ГОСТ Р ЕН ИСО 20847, ГОСТ Р ЕН ИСО 14596, ЕН ИСО 20847, ЕН ISO 8754, ЕН ISO 14596
К5	10,0	По ГОСТ ISO 20884, ГОСТ ISO 20846, ЕН ISO 8754, ЕН ISO 14596
6 Температура вспышки в закрытом тигле, °С, не выше	55	ГОСТ ИСО 2719, ГОСТ 6356, ASTM D 93
7 Коксуемость, 10%-ного остатка <sup>2)</sup> , не более	0,3	По ЕН ИСО 10370, ГОСТ 32392, ASTM D 189, ГОСТ 19932

## Окончание таблицы 6.2

Наименование показателя	Значение	Метод испытания
8 Зольность, % масс., не более	0,01	По ГОСТ 1461, ЕН ISO 6245, ASTM D 482
9 Массовая доля воды, мг/кг, не более	200	По ЕН ISO 12937
10 Общее загрязнение, мг/кг, не более	24	По ЕН 12662
11 Коррозия медной пластинки (3 ч при 50 °С), единицы по шкале	Класс 1	По ГОСТ ИСО 2160, ГОСТ 32329
12 Окислительная стабильность: общее количество осадка, г/м <sup>3</sup> , не более, часов <sup>3)</sup> , не менее	25 20	По ГОСТ Р ЕН ИСО 12205, ЕН ИСО 12205, ASTM D 2274, ЕН ИСО 15751
13 Смазывающая способность: скорректированный диаметр пятна износа при 60 °С, мкм, не более	460	По ГОСТ Р ИСО 12156-1, ASTM D 6079
14 Кинематическая вязкость при 40 °С, мм <sup>2</sup> /с	1,2-4,0	По ГОСТ 33, ГОСТ ISO 3104, ASTM D 445, ГОСТ 31391
15 Фракционный состав: до 180 °С перегоняется % об. не более до 360 °С перегоняется % об. не менее	10 95	По ГОСТ ISO 3405, ГОСТ 2177 (метод А)
16 Содержание метиловых эфиров жирных кислот <sup>4)</sup> , % об., не более	7,0	ЕН 14078

1) Показатель 4 определяют по ГОСТ ЕН 12916, как разность значений общего содержания ароматических углеводородов и моноароматических углеводородов.

2) Предельное значение для показателя 7 определяют до введения присадки, улучшающей воспламенение. Использование присадок не

освобождает изготовителя от соблюдения требований к коксуемости 10%-ного остатка разгонки не более 0,30% мас. до введения присадок.

3) Данное требование распространяется на дизельное топливо, содержащее более 2% об. метиловых эфиров жирных кислот.

4) Показатель 16 определяют только при их введении в топливо.

Качество метиловых эфиров жирных кислот должно соответствовать требованиям ASTM D 86-12.

Идентификацию и разделение метиловых эфиров жирных кислот проводят по EN 14078:2003.

В таблице 6.3 представлены технические требования для топлива дизельного зимнего и арктического депарафинированного (ГОСТ Р 55475–2013).

Настоящий стандарт распространяется на депарафинированное зимнее и арктическое дизельное топливо для быстроходных дизельных двигателей наземной техники. В условном обозначении указывают обозначение марки дизельного топлива и предельную температуру фильтруемости.

#### Примеры обозначения:

1 Топливо дизельное зимнее ДТ-З-К3 (К4, К5) минус 32 по ГОСТ 55475–2013.

2 Топливо дизельное зимнее ДТ-З-К3 (К4, К5) минус 38 по ГОСТ 55475–2013.

3 Топливо дизельное арктическое ДТ-А-К3 (К4, К5) минус 44 по ГОСТ 55475–2013.

4 Топливо дизельное арктическое ДТ-А-К3 (К4, К5) минус 48 по ГОСТ 55475–2013.

5 Топливо дизельное арктическое ДТ-З-К3 (К4, К5) минус 52 по ГОСТ 55475–2013.

Таблица 6.3 - ГОСТ Р 55475–2013 Топливо дизельное зимнее и арктическое депарафинированное. Технические условия

Наименование показателя	Значение					Метод испытания
	З	З	А	А	А	
1 Цетановое число, не менее	48,0					По ГОСТ 52509 (на установке типа CFR F-5), ГОСТ Р ЕН 15195, ГОСТ 3122, ЕН ИСО 5165
2 Цетановый индекс, не менее	46,0					По ЕН ИСО 4264, ASTM D 4737
3 Плотность при 15 °С, кг/м <sup>3</sup> , не более						По ГОСТ Р 51069, ГОСТ Р ИСО 3675, ЕН ИСО 12185, ASTM D 4052
4 Массовая доля полициклических ароматических углеводородов <sup>1</sup> ), %, не более						По ГОСТ Р ЕН 12916, IP 391
5 Массовая доля серы, мг/кг, не более: К3						По ГОСТ Р 51947, ГОСТ Р ЕН ИСО 20846, ГОСТ Р ЕН ИСО 14596, ГОСТ Р ЕН ИСО 20847, ГОСТ Р 53203, ГОСТ Р 52660, ЕН ИСО 8754
К4						По ГОСТ 52660, ГОСТ Р ЕН ИСО 20846, ГОСТ Р ЕН ИСО 20847, ГОСТ Р 53203, ASTM D 7220
К5						По ГОСТ 52660, ГОСТ Р ЕН ИСО 20846, ГОСТ Р ЕН ИСО 20847, ГОСТ Р 53203, ASTM D 7220

Продолжение таблицы 6.3

6 Температура вспышки в закрытом тигле, °С, не ниже	40	30	По ГОСТ Р ЕН ИСО 2719, ГОСТ 6356, ГОСТ Р 54279
7 Коксуемость 10%-ного остатка разгонки <sup>2</sup> ), % масс., не более		0,30	По ГОСТ 19932, ЕН ISO 10370, ASTM D 189, ASTM D 4530
8 Зольность, %, не более		0,01	По ГОСТ 1461, ЕН ISO 6245, ASTM D 482
9 Массовая доля воды, мг/кг, не более		200	По ЕН ISO 12937
10 Общее загрязнение, мг/кг, не более		24	По ЕН 12662
11 Коррозия медной пластинки (3 часа при 50°С), единицы по шкале		Класс 1	По ГОСТ ISO 2160, ASTM D 130
12 Окислительная стабильность: общее количество осадка, мг/м <sup>3</sup> , не более		25	По ГОСТ Р ЕН ИСО 12205, ASTM D 2274
13 Смазывающая способность : скорректированный диаметр пятна износа при 60°С, мкм, не более		460	ГОСТ Р ИСО 12156, ASTM D 6079

Окончание таблицы 6.3

14 Кинематическая вязкость при 40 °С, мм/с <sup>2</sup> (сСт)	1,500 4,500	1,400 4,500	1,200-4,000			По ГОСТ 33, ГОСТ 53708
15 Фракционный состав: перегоняется до температуры 180 °С, % об., не более  95% об. перегоняется при температуре, °С, не выше	10    360					По ГОСТ Р EN ISO 3405, ГОСТ 2177 (метод А) ASTM D 86
16 Температура помутнения, °С, не выше	-22	-28	-34	-38	-42	По ГОСТ 5066 (метод Б), EN 23015, ASTM D 5771, ASTM D 5773
17 Предельная температура фильтруемости, °С	-32	-38	-44	-48	-52	По ГОСТ 22254, EN 116

Примечания

Для топлива экологических классов К3, К4 содержание полициклических должно быть не более 11%, для топлива экологического класса К5 – не более 8%.

Значение для показателя 7 определяют до введения присадки, улучшающей воспламенение. Использование присадок не освобождает изготовителя от соблюдения требований к коксуемости 10%-ного остатка разгонки не более 0,30 % мас. до доведения присадок.

В таблице 6.4 представлена сравнительная оценка нормируемых показателей требований ТЗ ПНИ, ГОСТ 32511-2013 и ГОСТ Р 55475–2013.

Таблица 6.4 - Сравнительная оценка требований ТЗ ПНИ и требований ГОСТ 32511-2013 и ГОСТ Р 52368-2005

№	Наименование показателей	Требования				
		ТЗ	ГОСТ 32511	ГОСТ Р 55475 для марок		
				А -44	А -48	А -52
1	Содержание ароматических соединений, % об.	Не более 5,0	Не более 8,0	Не более 8,0		
2	Кинематическая вязкость при 20° С, мм <sup>2</sup> /сек	Не более 4,0	1,200- 4,000	1,200- 4,000		
3	Массовая доля воды, мг/кг, не более	10,0	10,0	10,0		
4	Цетановое число	Не менее 50	Не менее 47,0	Не менее 47,0		
5	Предельная температура фильтруемости, °С	Не выше минус 50	Не выше - 44	Не выше - 44	Не выше - 48	Не выше - 52
6	Температура помутнения, °С	Не выше минус 40	Не выше -34	Не выше - 34	Не выше - 38	Не выше - 42
7	Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле, °С	Не ниже 30				

Анализируя показатели качества ГОСТ 32511-2013, ГОСТ Р 55475-2013, и требования ТЗ ПНИ на испытания экспериментальных образцов нового топлива, можно отметить, что наиболее близкие значения к требованиям ТЗ имеет марка А -52 (показатель «предельная температура фильтруемости» нормируется «не выше -52 °С») при соответствии норм на такие показатели как кинематическая вязкость, температура вспышки, температура помутнения и массовая доля серы.

Таким образом, при разработке и испытаниях экспериментальных образцов низкозастывающих дизельных базовых топлив, полученных при совместной переработке минерального и растительного сырья, следует ориентироваться не только на требования ТЗ, но и на вышеуказанные нормативные документы.

Рассмотренные выше стандарты предусматривают определение следующих показателей, не нормируемых в ТЗ ПНИ на дизельные топлива:

- цетановый индекс по ASTM D 4737;
- коксуемость 10%-ного остатка разгонки по ГОСТ 19932;
- зольность по ГОСТ 1461;
- массовая доля воды по EN ISO 12937;
- общее загрязнение по EN ISO 12662;
- коррозия медной пластинки (3 часа при 50°C) по ASTM D 130;
- окислительная стабильность: общее количество осадка ГОСТ Р EN ИСО 12205;
- смазывающая способность: скорректированный диаметр пятна износа при 60°C по ГОСТ ИСО 12156-1;
- фракционный состав по ГОСТ 2177 (метод А).

Перечисленные выше методы рассмотрены в разделе 4.



в) 50% отгоняется при температуре, °С, не выше	225	255	Не нормируется. Определение обязательно.	
г) 90% отгоняется при температуре, °С, не выше	270	290	Не нормируется. Определение обязательно.	
Наименование показателя	Значение для марки			Метод испытания
	РТ	Т-6	Т-8В	
д) 98% отгоняется при температуре, °С, не выше	280	315	280	
ж) остаток от разгонки, %, не более	1,5			
з) потери от разгонки, %, не более	1,5	Не нормируется. Определение обязательно		

Продолжение таблицы 6.5

<p>3 Кинематическая вязкость, мм<sup>2</sup>/с, при температуре: 20 °С  минус 40 °С, не более</p>	<p>Не более 1,25 16</p>	<p>Не более 4,5 60</p>	<p>Не менее 1,5 16</p>	<p>По <a href="#">ГОСТ 33</a>, ASTM D 445</p>
<p>4 Низшая теплота сгорания, кДж/кг, не менее</p>	<p>43120</p>	<p>42900</p>		<p>По <a href="#">ГОСТ 21261</a>, <a href="#">ГОСТ 11065</a>, ASTM D 3338, ASTM D 4529, ASTM D 4809, IP 12, IP 355</p>
<p>5 Высота некоптящего пламени, мм, не менее</p>	<p>25</p>	<p>20</p>		<p>По <a href="#">ГОСТ 4338</a>, ASTM D 1322</p>
<p>6 Кислотность, мг КОН на 100 см топлива в пределах</p>	<p>0,2-0,7</p>			<p>По <a href="#">ГОСТ 5985</a> с дополнением по 7.1 настоящего стандарта</p>
<p>в топливе без противоизносной присадки, не более  в топливе с противоизносной присадкой на месте потребления, не более</p>		<p>0,5</p>	<p>-</p>	
		<p>0,4-0,7</p>		
		<p>0,7</p>		

Продолжение таблицы 6.5

7 Йодное число, г йода на 100 г топлива, не более	0,5	0,8	0,9	По <a href="#">ГОСТ 2070</a>
8 Температура вспышки в закрытом тигле, °С, не ниже	28	62	45	По <a href="#">ГОСТ 6356</a> , ASTM D 56, ASTM D 3828, IP 170
9 Температура начала кристаллизации, °С, не выше	Минус 60			По <a href="#">ГОСТ 5066</a> (метод Б), <a href="#">ГОСТ 32402</a> , <a href="#">ГОСТ 52322</a> , ASTM D 5972
Наименование показателя	Значение для марки			Метод испытания
	PT	T-6	T-8B	
10 Термоокислительная стабильность в статических условиях:				По <a href="#">ГОСТ 11802</a>
а) массовая концентрация осадка, мг на 100 см топлива, не более	6		Не нормируется. Определение обязательно	По <a href="#">ГОСТ 8489</a> , <a href="#">ГОСТ 1567</a>

Продолжение таблицы 6.5

в) массовая концентрация нерастворимых в топливе смол, мг на 100 см топлива, не более	3	Отсутствует	Не нормируется. Определение обязательно	
11 Объемная (массовая доля) ароматических углеводородов, %, не более	20 (22)	8 (10)	20 (22)	По <a href="#">ГОСТ 31872</a> , <a href="#">ГОСТ EN 12916</a> , <a href="#">ГОСТ 6994</a>
12 Содержание фактических смол, мг на 100 см топлива, не более	4			По <a href="#">ГОСТ 1567</a> , <a href="#">ГОСТ 8489</a> , <a href="#">ГОСТ 32404</a>
13 Массовая доля общей серы, %, не более	0,10	0,05	0,10	ГОСТ 19121, <a href="#">ГОСТ 32139</a> , <a href="#">ГОСТ 32403</a> , ГОСТ Р 51947, ГОСТ Р 51859, ГОСТ ИСО 20846, ASTM D 2622, ASTM D 5453, IP 243, IP 336, IP 373, IP 447, IP 107

Продолжение таблицы 6.5

14 Массовая доля меркаптановой серы, %, не более	0,001	Отсутст вие	0,001	АСТМ D 1552 или <a href="#">ГОСТ 17323</a> , ГОСТ Р 52030, АСТМ D 19121, АСТМ D 3227
15 Испытание на медной пластинке	Выдерживает			По <a href="#">ГОСТ 6321</a> с дополнением по 7.2 настоящего стандарта
Наименование показателя	Значение для марки			
	РТ	Т-6	Т-8В	
16 Содержание водорастворимых кислот и щелочей	Отсутствие			По <a href="#">ГОСТ 6307</a> с дополнением по 7.3 настоящего стандарта
17 Зольность, %, не более	0,003			По <a href="#">ГОСТ 1461</a> , АСТМ D 482, ИСО 6245
18 Содержание механических примесей и воды	Отсутствие			По 7.4 настоящего стандарта
19 Массовая доля сероводорода	Отсутствие			По <a href="#">ГОСТ 17323</a>

Продолжение таблицы 6.5

20 Массовая доля нафталиновых углеводородов, %, не более	1,5	0,5	2,0	По <a href="#">ГОСТ 17749</a>
21 Термоокислительная стабильность, определяемая динамическим методом при 150-180 °С:				По <a href="#">ГОСТ 17751</a>
а) перепад давления на фильтре за 5 ч, КПа, не выше	10			
б) цвет отложений на оценочной трубке (отложения на подогревателе), баллы, не более	2	1		
22 Люминометрическое число, не ниже	50	45	50	По <a href="#">ГОСТ 17750</a>
а) состояние поверхности раздела	1			
б) состояние разделенных фаз	1			

Окончание таблицы 6.5

23 Взаимодействие с водой, баллы, не более: а) состояние поверхности раздела б) состояние разделенных фаз	-	1  1	По <a href="#">ГОСТ 27154</a>	
Наименование показателя	Значение для марки			Метод испытания
	PT	T-6	T-8B	
24 Удельная электрическая проводимость, пСм/м: без антистатической присадки при температуре 20 °С, не более	50			По <a href="#">ГОСТ 25950</a> , ASTM D 2624
с антистатической присадкой при температуре 20 °С, не более	600			По <a href="#">ГОСТ Р 52954</a>
а) перепад давления на фильтре, кПа (мм рт.ст.), не более	25	3,3 (25)		
б) цвет отложений на трубке, баллы по цветовой шкале (при отсутствии нехарактерных отложений), не более	3			

Основное сырье для производства массовых реактивных топлив – среднестиллятная фракция нефти, выкипающая в пределах температур 140-280°C.

Топливо Т-6 получают, применяя процессы глубокого гидрирования.

Топливо Т-8В получают из дистиллятов прямой перегонки нефти с применением процесса гидроочистки. При переработке малосернистых нефтей топливо может быть получено прямой перегонкой нефти. В топливо Т-6 и Т-8В для улучшения химической стабильности и повышения противоизносных свойств вводят присадки: антиокислительную Агидол-1 – 0,003-0,004 мас. % и противоизносную «К» – 0,002-0,004 мас. %.

#### 6.2.2 Технические требования, предъявляемые к разрабатываемым высокоплотным авиационным керосинам

В соответствии с техническим заданием (ТЗ) на выполнение прикладных научных исследований разрабатываемые технологии переработки нефтяного и растительного сырья должны обеспечить получение низкозастывающего высокоплотного керосина, удовлетворяющего требованиям, приведенным в таблице 6.6.

Из данной таблицы видно, что требования по содержанию серы, ароматических соединений для разрабатываемых топлив более жесткие, чем для товарных топлив. Так, норма ТЗ по показателю «содержание ароматических соединений» составляет 5 об. %, тогда как для топлива Т-6 она составляет 8% об., а для топлив РТ и Т-8В – 20 об. %. При этом норма на показатель «температура вспышки» в ТЗ на новое топливо имеет более высокое значение и составляет 45 °С при норме на этот показатель для товарных топлив –28 °С.

Таблица 6.6 - Сравнительная оценка требований ТЗ ПНИ и требований на топлива марок РТ (ГОСТ 10227-2013) и Т-6 и Т-8В (ГОСТ 12308-2013)

№	Наименование показателей	Требования для топлив марок			
		ТЗ	РТ	Т-6	Т-8В
1	Содержание ароматических соединений, % об., не более	5,0	20	8	20
2	Кинематическая вязкость, мм <sup>2</sup> /с, при температуре: 20 °С минус 40 °С, не более	- 16	Не более 1,25 16	Не более 4,5 60	Не менее 1,5 16
3	Содержание серы, %, не более	0,001	0,100	0,050	0,100
4	Высота некопящего пламени, мм, не менее	20	25	20	20
5	Температура начала кристаллизации, °С, не выше	минус 60	минус 60	минус 60	минус 60
6	Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле, °С, не ниже	45	28	28	28
7	Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup> , не менее	810,0	775,0	840,0	800,0
8	Низшая теплота сгорания, кДж/кг, не менее	42900	43120	42900	42900

Рассмотренные выше стандарты предусматривают определение следующих показателей, не нормируемых в ТЗ ПНИ на реактивные топлива:

- цетановый индекс;
- коксуемость 10%-ного остатка разгонки;
- зольность;
- общее загрязнение;
- коррозия медной пластинки (3 часа при 50°C);
- окислительная стабильность: общее количество осадка;
- смазывающая способность: скорректированный диаметр пятна износа при 60°C;
- термоокислительная стабильность при контрольной температуре не ниже 275 °C;
- удельная электрическая проводимость;
- люминометрическое число;
- массовая доля меркаптановой серы;
- термоокислительная стабильность в статических условиях;
- содержание фактических смол;
- кислотность по ГОСТ 5985.

Сравнительный анализ нормируемых показателей для дизельных и реактивных топлив показывает, что номенклатура показателей и метод испытания для дизельных и реактивных топлив схожи. Из большего числа стандартизованных методов можно выбрать любой допущенный метод испытаний, обеспеченный необходимой аппаратурой.

Учитывая ограниченное количество, как самих образцов, так и их объем (0,5 л) ввиду малой производительности лабораторной установки, а также не критичность многих показателей на данном этапе работы, приведенный выше перечень показателей будет рассматриваться не в полном объеме и может корректироваться в процессе испытаний экспериментальных образцов.

### 6.3 Методы испытаний экспериментальных образцов дизельных топлив и высокоплотных керосинов

В химмотологии все свойства горючесмазочных материалов (ГСМ) условно можно поделить на 3 группы, физико-химические, эксплуатационные и экологические. Физико-химические свойства - это физические и химические свойства ГСМ, которые определяются различными методами анализа в лабораторных условиях. К ним относятся: плотность, вязкость, температура вспышки, теплота сгорания, показатель преломления, испаряемость, кислотность, температура начала кристаллизации и др.

Эксплуатационные свойства - это свойства ГСМ, которые проявляются при использовании их непосредственно в двигателях, механизмах и в топливной, масляной, гидравлической системах. К ним относятся: чистота, детонационные, моющие, коррозионные, противоизносные свойства, склонность к нагаро-, лако- и осадкообразованию, содержание фактических смол и др.

Экологические свойства - это свойства ГСМ, которые проявляются при взаимодействии ГСМ или продуктов их сгорания с окружающей средой. К ним относятся: токсичность, пожаро- и взрывоопасность, стабильность при хранении и др.

Свойства ГСМ характеризуются показателями качества, количественная оценка которых позволяет установить соответствие качества продуктов требованиям ГОСТа (ТУ), т. е. их кондиционность.

Выбор методов испытаний для оценки качества разрабатываемых топлив определялся с учетом испытаний нефтяных товарных топлив.

При этом учитывалось наличие и доступность существующей приборной базы, точностные характеристики, чувствительность методов и приборов, доступность и простота работы, надежность и достоверность получаемых результатов, технологичность методов, время испытаний.

В работе будут рассматриваться стандартные методы исследований, а также ряд исследовательских методик, которые имеют высокую информативность и не требуют больших количеств образца.

По результатам лабораторных испытаний, которые проводятся по стандартизованным методам вырабатываются нормы на физико-химические показатели, которые вносятся в технические условия на разрабатываемый продукт.

Как было отмечено, основными эксплуатационными показателями моторных топлив являются:

- цетановое число, определяющее высокие мощностные и экономические показатели работы двигателя;

- фракционный состав, определяющий полноту сгорания, дымность и токсичность отработавших газов двигателя;

- вязкость и плотность, обеспечивающие нормальную подачу топлива, распыливание в камере сгорания и работоспособность системы фильтрации;

- низкотемпературные свойства, определяющие функционирование системы питания при отрицательных температурах окружающей среды и условия хранения топлива;

- степень чистоты, характеризующая надежность работы фильтров грубой и тонкой очистки и цилиндрико-поршневой группы двигателя;

- температура вспышки, определяющая условия безопасности применения топлива в дизелях;

- наличие сернистых соединений, непредельных углеводородов и металлов, характеризующее нагарообразование, коррозию и износ.

Основными методами для решения этих аналитических задач являются:

- атомно-абсорбционная спектроскопия;

- рентгеноспектральный флуоресцентный анализ;

- масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой.

### 6.3.1 Стандартные методы исследований образцов низкозастывающих топлив

В таблице 6.7 и 6.8 приведены показатели, нормируемые в ТЗ на разрабатываемые моторные топлива, методы их определения утвержденные стандартом на топлива и выбранный метод испытаний экспериментальных образцов.

### 6.3.2 Описание методов и методик испытаний экспериментальных образцов

Основной задачей технического анализа в нефтеперерабатывающей промышленности является наиболее четко и полно охарактеризовать необходимые химические, физические и эксплуатационные свойства конечных продуктов производства с учетом специфических особенностей их назначения и применения. Не менее важной задачей технического анализа является производственно-технологическая оценка исходного сырья: сырой нефти, дистиллятных и остаточных нефтяных продуктов, природного попутного и промышленных газов.

В техническом анализе нефтепродуктов применяют химические, физические, физико-химические и специальные методы. Для проведения анализов и установления качества нефтепродуктов указанными методами созданы многочисленные приборы и установки.

Достоверность, точность и воспроизводимость результатов анализов и технических испытаний в практических условиях производственного предприятия зависят от разнообразных факторов. Во всех случаях необходимо выполнять следующие требования:

Таблица 6.7 – Показатели, нормируемые ТЗ на разрабатываемые дизельные топлива, методы их определения утвержденные стандартом на топлива и выбранный метод

№	Наименование показателей	Методы, входящие в нормативный документ	Выбранный метод
1	Содержание ароматических соединений	ГОСТ ЕН 12916, IP 391	ГОСТ ЕН 12916 или исследовательский метод
2	Кинематическая вязкость при 20° С	ГОСТ 33, ЕН ISO 3104, ASTM D 445	ГОСТ 33
3	Содержание серы	ГОСТ 52660, ГОСТ Р ЕН ИСО 20846, ГОСТ Р ЕН ИСО 20847, ГОСТ Р 53203, ASTM D 7220	ГОСТ Р 53203
4	Цетановое число	ГОСТ 52709 (на установке типа CFR F-5), ГОСТ Р ЕН 15195, ГОСТ 3122	-
5	Предельная температура фильтруемости	ГОСТ 22254, ASTM D 189	ГОСТ 22254
6	Температура помутнения	ГОСТ 5066 (метод Б), ISO 3013	ГОСТ 5066 (метод Б)
7	Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле	ASTM D 93, ГОСТ 6356	ГОСТ 6356

Таблица 6.8 - Показатели, нормируемые ТЗ на разрабатываемые авиационные керосины, методы их определения утвержденные стандартом на топлива и выбранный метод

№	Наименование показателей	Предлагаемые Методы	Выбранный метод
1	Содержание ароматических соединений	ГОСТ Р ЕН 12916	ГОСТ Р ЕН 12916 или исследовательский метод
2	Кинематическая вязкость, мм <sup>2</sup> /с, при температуре: 20 °С минус 40 °С	ГОСТ 33, ЕН ISO 3104, ASTM D 445	ГОСТ 33
3	Содержание серы	По ГОСТ 52660, ГОСТ Р ЕН ИСО 20846, ГОСТ Р ЕН ИСО 20847, ГОСТ Р 53203, ASTM D 7220	ГОСТ Р 53203
4	Высота некоптящего пламени, мм	По <a href="#">ГОСТ 4338</a> , ASTM D 1322	<a href="#">ГОСТ 4338</a>
5	Температура начала кристаллизации	ГОСТ 22254 ASTM D 189	ГОСТ 22254
6	Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле	ГОСТ 5066 (метод Б), ЕН ISO 10370	ГОСТ 5066 (метод Б)
7	Плотность при 20 °С	ГОСТ 3900, ASTM D 4052	ASTM D 4052
8	Низшая теплота сгорания, кДж/кг	<a href="#">ГОСТ 21261</a> , <a href="#">ГОСТ 11065</a> , ASTM D 3338, ASTM D 4529, ASTM D 4809, IP 12	<a href="#">ГОСТ 11065</a>

1. Проба испытуемого продукта, поступившая на анализ, должна быть отобрана с соблюдением всех положений, соответствующих правил и инструкций;

2. Перед проведением анализа или испытания анализируемый нефтепродукт должен быть подготовлен в соответствии с требованиями методики (обезвоживание, нагрев, охлаждение, измельчение, перемешивание и др.); невыполнение этих простых операций может полностью обесценить результаты анализа;

3. Метод анализа, выбранный для данного конкретного продукта и определения, должен быть либо рекомендован ГОСТом или техническими условиями, либо предварительно проверен в нескольких лабораториях, как на искусственных смесях, так и на реальных продуктах;

4. При выполнении анализов или специальных испытаний необходимо строго и точно придерживаться всех без исключения указаний ГОСТов или апробированных прописей данной методики;

5. Вычисленные результатов анализа следует проводить с точностью, предусмотренной в ГОСТе или проверенной методике, и обеспеченной точностью соответствующих измерений.

#### Содержание ароматических соединений

Содержание полициклических ароматических соединений дизельных топлив и авиационных керосинов определяется по ГОСТ Р ЕН 12916 «Нефтепродукты. Определение типов ароматических углеводородов в средних дистиллятах. Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с детектированием по коэффициенту рефракции».

#### Сущность метода

Образец определенной массы разбавляют гептаном, и известный объем полученного раствора вводят в высокоэффективный жидкостной хроматограф, снабженный полярной колонкой. Колонка обладает слабым

сродством к неароматическим углеводородам, но обладает определенной селективностью в отношении ароматических углеводородов. Вследствие этого ароматические углеводороды (АУ) разделяются в зависимости от числа ароматических колец, то есть на соединения моно- (МАУ), ди- (ДАУ) и три- (Т+-АУ). Колонка соединена с дифференциальным рефрактометром, который детектирует различные соединения по мере их элюирования из колонки. Сигнал детектора непрерывно регистрируется системой накопления данных. Амплитуды сигналов, соответствующих ароматическим соединениям в образце, сравнивают с сигналами, полученными при анализе эталонных растворов. Это сравнение позволяет определить массовые доли в процентах МАУ, ДАУ и Т+-АУ в образце. Сумма массовых долей ДАУ и Т+-АУ в процентах соответствует массовой доле ПОЛИ-АУ в процентах. Сумма массовых долей МАУ, ДАУ и Т+-АУ соответствует общей массовой доле ароматических углеводородов в образце в процентах.

Суммарные ароматические углеводороды: сумма моноароматических, диароматических и три+-ароматических углеводородов.

Примечание - наиболее важными составляющими каждой группы углеводородов являются следующие:

- а) неароматические углеводороды: циклические и линейные алканы (нафтены и парафины), моноолефины (при наличии);
- б) МАУ: бензолы, тетралины, инданы, высшие нафтенбензолы (например, октогидрофенантрены), тиофены, стиролы, сопряженные полиолефины;
- в) ДАУ: нафталины, бифенилы, индены, флуорены, аценафтены, бензотиофены и дибензотиофены;
- г) Т+-АУ: фенантрены, пирены, флуорантены, хризены, трифенилены, бензантрацены.

#### Исследовательский метод определения ароматических углеводородов

Определение ароматических углеводородов исследовательским методом производят на инфракрасном Фурье-спектрометре Nicolet iS10 фирмы Termo Fisher Scientific, США предназначенном для измерения

содержания различных органических и неорганических веществ в твердых, жидких и газообразных образцах, полимерах, нефтепродуктах, почвах, продуктах питания и т.д. по спектрам поглощения в инфракрасной области электромагнитных излучений.

Фурье-спектрометр представляет собой стационарный автоматизированный настольный прибор, состоящий из двухлучевого интерферометра, источника и приемника излучения, оптической системы и блока электроники.

Принцип действия прибора основан на том, что при движении одного из зеркал интерферометра происходит изменение разности хода между интерферирующими лучами; контроль положения и скорости движения зеркала интерферометра осуществляется с использованием встроенного вспомогательного маломощного лазера. Регистрируемый световой поток на выходе интерферометра (интерферограмма) представляет собой фурье-образ регистрируемого оптического спектра вещества. Сам спектр (в шкале волновых чисел) получается после выполнения специальных математических расчетов над интерферограммой (обратное преобразование Фурье).

#### *Методика определения*

Из полимерных материалов, в качестве которых используется полиэтилен или полипропилен нарезаются полоски размером 15x35 мм, после чего их промывают ацетоном и просушивают при комнатной температуре. Подготовленные полоски взбалтывают 10 минут в исследуемом образце нефтепродукта, высушивают и проводят измерение ИК-спектров полоски с нанесенным на нее исследуемым образцом в диапазоне частот 500-4000 см<sup>-1</sup>.

#### Определение кинематической вязкости

Кинематическая вязкость дизельных топлив и авиационных керосинов определяется по ГОСТ 33-2000 – «Нефтепродукты. Прозрачные и

непрозрачные жидкости. Определение кинематической вязкости и расчет динамической вязкости».

Сущность метода заключается в измерении времени истечения определенного объема жидкости под действием силы тяжести через калиброванный стеклянный капиллярный вискозиметр типа ВНЖ для непрозрачных жидкостей или ВПЖ для прозрачных жидкостей при постоянной температуре.

#### Аппаратура

1. Термостат для вискозиметров ВИС-Т-08-3.
2. Вискозиметр ВПЖ или ВНЖ
3. Термометры ТИН-10
4. Секундомеры

1. Заполнить вискозиметр испытуемым образцом топлива.

2. Выдержать вискозиметр в термостате не менее 15 мин при температуре 20 °С, которую нужно поддерживать в течение опыта с точностью до  $\pm 0,3$  °С. Не вынимая вискозиметр из термостата, медленно насосать образец в шарик вискозиметра несколько выше верхней метки.

3. В тот момент, когда уровень топлива достигнет метки, запустить секундомер, а после опорожнения шарика, т. е. в момент прохождения уровня нижней метки, остановить секундомер.

Записать время с точностью до 0,1 с. Описанный опыт проводят столько раз,

чтобы получить не менее трех отсчетов времени истечения топлива, максимальная разница между которыми не превышает 1 % от абсолютного значения одного из них.

Кинематическая вязкость ( $\nu$ , мм<sup>2</sup>/с) является произведением измеренного времени истечения на постоянную вискозиметра.

$$\nu = C \cdot t, \quad (1)$$

где:  $C$  – калибровочная постоянная вискозиметра, мм<sup>2</sup>/с<sup>2</sup>;  $t$  – среднее арифметическое значение времени истечения, с.

### Определение серы

Массовая доля серы дизельных топлив и авиакеросинов определяется по ГОСТ Р 53203 «Нефтепродукты. Определение серы методом рентгенофлуоресцентной спектromетрии с дисперсией по длине волны». Стандарт идентичен стандарту ASTM Д 2622 «Определение серы в нефтепродуктах стандартным методом рентгенофлуоресцентной спектromетрии с дисперсией по длине волны».

Стандарт устанавливает метод определения содержания общей серы в нефти и нефтепродуктах, которые являются однофазными и подвижными жидкостями при обычных условиях окружающей среды, а также переходящими в жидкое состояние при умеренном нагреве или растворимыми в углеводородных растворителях. Эти продукты могут представлять собой дизельное топливо, реактивное топливо, керосин, другие дистиллятные нефтепродукты, нефть, остаточные топлива, базовое смазочное масло, гидравлическое масло, сырую нефть, неэтилированный бензин, метанольные топлива М-85 и М-100.

Методика предназначена для измерений массовой доли элементов, начиная с магния (по таблице Д.И. Менделеева) до урана в нефти или нефтепродуктах.

Определение будет производиться на спектрометре Спектроскан МАКС-GV, который обеспечивает требуемую прецизионность анализа.

Аналитические характеристики прибора приведены ниже:

Диапазон определяемых элементов	от Na до U
Пределы обнаружения, L	Na: 0,5%
	Mg: 0,02%
	от Al до P: 0,005%
	от S до U: 0,0002%
Диапазон определяемых содержаний	от 3L до 100%
Энергетическое разрешение	9 эВ (Si K $\alpha$ ), 60 эВ (Fe K $\alpha$ )

Технические характеристики:

Кристаллы-анализаторы	LiF(200), C(002), PET, KAP
Пробозагрузочное устройство	автоматическое на 10 образцов
	2 образца с вращением
Питание	220 В, 50 Гц,
Потребляемая мощность от сети 220 В	850 Вт
Интерфейс с РС	встроенный компьютер с сенсорным экраном
Не требует расходных газов	
Замкнутый цикл охлаждения (не требуется подвод воды)	

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

### Оборудование и реактивы:

1. Рентгеновский спектрометр СПЕКТРОСКАН МАКС-GV
2. Кюветы измерительные
3. Пленка полиэтилентерефталатная
4. Образец моторного топлива

### Порядок выполнения работы:

1. Ознакомиться с порядком работы на спектрометре и техникой безопасности.

2. подготовить прибор к работе:

а) нажать кнопку «Power» (на задней панели прибора слева) – загорится индикатор 1 на передней панели спектрометра;

б) через 5 мин подать высокое напряжение, повернув ключ по часовой стрелке на 90 градусов (загорится фонарь); д) включить компьютер;

в) прогреть трубку в течение 45 мин.

3. Подготовить пробу к анализу: налить образец в кювету. Уровень образца в кювете должен быть чуть выше уступа, находящегося в верхней части корпуса. Плотнo натянув зафиксировать пленку с помощью обсадного кольца, закрепить пленку зажимным кольцом до характерного щелчка.

При использовании кювет перед каждым применением их очищают и сушат. Для каждого образца требуется новый (неиспользованный) кусочек рентгеновской пленки для кюветы. Избегать касания руками внутренней поверхности кюветы, части пленки внутри кюветы, так как при анализе низких концентраций серы отпечатки пальцев могут повлиять на показание прибора. Морщины на пленке влияют на интенсивность пропускаемых рентгеновских лучей, поэтому для обеспечения достоверных результатов важно, чтобы пленка была натянутой и чистой.

4. Открыть основную рабочую программу прибора «SpV-4296» на рабочем столе компьютера.

5. Проверить готовность спектрометра к анализу: открыть вкладку «Настройки», выбрать программу «Управление ВИП», в открывшемся окне 43 «ВИП-250» в меню «Статус» должен гореть зеленым цветом параметр «Готов».

6. Открыть во вкладке «Исследования» программу «Измерение SPWспектров»:

7. Создать новый образец. Для этого в программе «Мастер образцов»: задать имя, адрес папки в которой необходимо сохранить спектр, можно ввести краткое описание исследуемого образца, и указать номер гнезда, в которое будет помещен образец. Нажать «Вперед».

8. Указать метод сканирования – «Задать элементы». В «Таблица» выбрать определяемый элемент - сера S. «Вперед». С помощью функции «Изменить» увеличить время экспозиции до 4 сек. для обоих диапазонов. «Вперед».

9. Установить кювету в пробозагрузочное устройство 2 спектрометра. Для этого в меню «Гнезда» выбрать функцию «Вывести под загрузку». Установить образец в гнездо и нажать «ок».

10. Запустить измерения «Измерения» - «Пуск».

Обработка результатов:

1. По окончании измерений открыть в программе «Качественный анализ» измеренный спектр.

2. Провести идентификацию спектра образца, определив присутствующие на нем пики.

3. Сделать вывод о присутствии в образце серы.

4. Сохранить измеренный спектр в графическом редакторе и включить в отчет о работе.

Определение цетанового числа

Цетановое число дизельных топлив и авиакеросинов определяют по ГОСТ 52709 (на установке типа CFR F-5), ГОСТ Р ЕН 15195 и ГОСТ 3122. Стандарты устанавливают метод определения характеристики воспламеняемости дизельного топлива в единицах условной шкалы цетановых чисел с использованием стандартного одноцилиндрового четырехтактного форкамерного дизельного двигателя с переменной степенью сжатия. В качестве такого стандартного одноцилиндрового двигателя в настоящее время в Российской Федерации применяют двигатели зарубежного производства моделей CFR F-5 и отечественного производства ИДТ-90, ИДТ-69.

Ввиду того, что на испытание требуется 500 мл образца, на данном этапе работы цетановое число будет определяться расчетным способом.

Цетановое число можно приблизительно рассчитать по формулам, приведенным ниже:

А) Исходя из углеводородного состава цетановое число определяется по выражению

$$\text{ЦЧ} = 0,85 \text{ П} + 0,1 \text{ И} - 0,2 \text{ А}, \quad (2)$$

где П, И и А - содержание в дизельном топливе соответственно парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов, % по массе.

В) Цетановое число можно рассчитать, зная вязкость и плотность дизельного топлива:

$$\text{ЦЧ} = (v_{20} + 17,8)1,5879 / \rho_4^{20}, \quad (3)$$

где  $\rho_4^{20}$  - относительная плотность дизельного топлива при 20° С;

$v_{20}$  - кинематическая вязкость дизельного топлива при 20° С

Определение предельной температуры фильтруемости

Предельная температура фильтруемости дизельных топлив определяется по ГОСТ 22254 «Метод определения предельной температуры фильтруемости на холодном фильтре».

#### Сущность метода

Сущность метода заключается в постепенном охлаждении испытуемого топлива с интервалами в  $1\text{ }^{\circ}\text{C}$  и стекании его через проволочную фильтрационную сетку при вакууме  $1961\text{ Па}$  ( $200\text{ мм вод. ст.}$ ). Определение ведут до температуры, при которой кристаллы парафина, выделенного из раствора на фильтр, вызывают прекращение или замедление протекания в такой степени, что время наполнения пипетки превышает  $60\text{ с}$ , или топливо не стекает полностью обратно в измерительный сосуд.

Для определения предельной температуры фильтруемости требуется  $45\text{ мл}$  топлива.

#### *Методика определения*

1. Измерительный сосуд наполняют испытуемым топливом до метки, соответствующей  $45\text{ см}^3$ , закрывают пробкой с находящимися в ней пипеткой с фильтром и соответствующим термометром. При ожидаемой предельной температуре фильтруемости ниже минус  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  применяют термометр с низшими пределами температур. Во время испытания термометр нельзя менять.

Аппаратуру устанавливают таким образом, чтобы нижняя часть фильтра находилась на дне измерительного сосуда; термометр устанавливают параллельно пипетке и таким образом, чтобы его нижний конец находился на  $(1,5 \pm 0,2)\text{ мм}$  от дна измерительного сосуда. Шарик термометра не должен соприкасаться ни со стенкой измерительного сосуда, ни с фильтром.

Кожух помещают вертикально на глубине  $(85 \pm 2)\text{ мм}$  в охлаждающей бане, в которой поддерживают температуру минус  $(34 \pm 0,5)\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Измерительный сосуд помещают в кожух в стабильном вертикальном положении.

При открытом запорном кране соединяют пипетку с вакуумной установкой при помощи гибких шлангов, присоединенных к крану. Включают вакуум и устанавливают воздушный поток так, чтобы U-образный манометр показывал падение давления 200 мм водяного столба во время всего испытания.

Определение начинают сразу после помещения измерительного сосуда в кожух. Если температура помутнения пробы известна, допускается начинать определение в момент, когда проба охлаждена до температуры, которая выше температуры помутнения не менее чем на 5 °С. В первом этапе охлаждения всегда надо применять баню с температурой минус (34 ± 0,5) °С.

Когда температура пробы достигнет соответствующей величины, устанавливают запорный кран, так чтобы фильтр был соединен с вакуумом, вызывая всасывание пробы топлива через фильтрационную сетку в пипетку, одновременно включают секундомер. Когда топливо дойдет до метки на пипетке, останавливают секундомер и устанавливают кран в начальном положении, чтобы проба могла стечь в измерительный сосуд.

Если время для закачки топлива до метки превышает 60 с, то определение прекращают и повторяют со свежей массой для испытания, начиная с более высокой температуры.

Операцию повторяют после каждого снижения температуры пробы на 1 °С до достижения температуры, при которой течение через фильтр прекращается, или пипетка не наполняется до метки в течение 60 с.

Записывают температуру начала последней фильтрации.

Если при температуре минус 20 °С не прекращается течение топлива через фильтр, дальнейшее охлаждение ведут в охлаждающей бане с температурой минус (51 ± 1) °С или в соответственно переключенном холодильнике и повторяют операцию после каждого снижения температуры на 1 °С.

Если при температуре минус 35 °С не прекращается течение топлива через фильтр, дальнейшее охлаждение ведут в третьей бане с температурой минус  $(67 \pm 2)$  °С или регулируя холодильник.

#### Определение температуры помутнения, начала кристаллизации и кристаллизации

Температура помутнения определяется по ГОСТ 5066 «Топлива моторные. Методы определения температуры помутнения, начала кристаллизации и кристаллизации». Стандарт распространяется на авиационные бензины, реактивные и дизельные топлива и устанавливает два метода:

А - определение температуры начала кристаллизации (точка кристаллизации) и кристаллизации (точка замерзания);

Б - определение температуры помутнения и начала кристаллизации.

#### Сущность методов

Сущность методов состоит в охлаждении пробы топлива и определении температуры помутнения, появления первых кристаллов, исчезновения кристаллов углеводородов.

*Определение температуры начала кристаллизации и кристаллизации авиакеросинов (испытания по методу А) осуществляются следующим образом.*

Навеска испытуемого продукта, объемом 25 см<sup>3</sup>, помещается в сосуд, который закрывают пробкой, поддерживающей мешалку и термометр. Расположение термометра регулируется таким образом, чтобы его шарик располагался в центре пробы. Дальнейшую подготовку к испытанию проводят согласно требованиям ГОСТ. Сосуд с пробой помещают в сосуд Дьюара с охлаждающей жидкостью. В процессе испытания в сосуд Дьюара добавляют твердую углекислоту для поддержания уровня охлаждающей жидкости выше уровня испытуемой пробы. Испытуемую навеску энергично

и непрерывно перемешивают с помощью мешалки. При этом петли мешалки должны постоянно находиться ниже уровня поверхности испытуемого продукта. Путем визуального наблюдения отмечают точку кристаллизации. За точку кристаллизации принимают температуру, при которой появляются кристаллы углеводорода. Затем, вынимают сосуд с пробой из сосуда Дьюара и оставляют для медленного нагревания. Путем визуального наблюдения фиксируют точку замерзания. За точку замерзания принимают температуру, при которой кристаллы углеводорода полностью исчезают.

Необходимо отметить, что любое помутнение, появляющееся при температуре минус 10 °С и не увеличивающееся с понижением температуры, не принимается во внимание, так как оно является следствием наличия в испытуемой пробе воды.

Испытания по методу Б (Определение температуры помутнения и температуры начала кристаллизации).

Для проведения испытаний используются пробирки с двойными стенками, внутренним диаметром 25-33 мм, наружным диаметром 35-43 мм.

Перед проведением испытания пробу обезвоживают, затем наливают в 2 подготовленные пробирки. Пробирки, закрывают корковыми пробками со вставленными термометрами и мешалками. При этом термометры размещают таким образом, чтобы ртутные резервуары находились на расстоянии 15 мм от дна пробирок и на равном удалении от их стенок. Одну из пробирок помещают в сосуд с охлаждающей жидкостью. А вторую, используют в качестве эталона, вставив в прибор с зеркальным отражением света или в штатив (при условии наличия хорошего проходящего света). Уровень охлаждающей смеси в сосуде должен быть на 30-40 мм выше, чем уровень испытуемого топлива в пробирке. Температуру охлаждающей смеси понижают путем добавления углекислоты таким образом, чтобы температура смеси была постоянно ниже температуры испытуемой пробы на  $(15 \pm 2)$  °С.

В ходе проведения испытаний, за 5 °С до предполагаемой температуры помутнения, пробирку с испытуемой пробой извлекают из сосуда с охлаждающей смесью, опускают в стакан со спиртом, а затем вставляют в прибор с зеркальным отражением света (в штатив) и наблюдают в лучах света его состояние в сравнении с прозрачным эталоном. При отсутствии изменений, пробирку с испытуемым продуктом помещают обратно в сосуд с охлаждающей смесью и продолжают испытания. Оценка состояния испытуемой пробы в сравнении с эталоном осуществляется последовательно при дальнейшем охлаждении на 1 °С. Сравнительные испытания проводят до тех пор, пока топливо не станет отличаться от эталона, то есть до тех пор, когда в нем появиться муть. Температуру, при которой в испытуемой пробе наблюдается появление мути, принимают за температуру помутнения.

При испытаниях с обезвоживанием, процедура определения температуры помутнения должна быть следующей:

пробирка с испытуемым топливом помещается в водяную баню;

нагревается при температуре (80...100) °С, до температуры (50±1) °С;

сосуд с охлаждающей смесью при использовании твердой углекислоты доводят до температуры на 10 °С ниже намеченной температуры помутнения;

пробирку с испытуемым топливом извлекают из водяной бани, охлаждают до температуры (30...40) °С и помещают в сосуд с охлаждающей жидкостью;

за 5 °С до предполагаемой температуры помутнения пробирку с пробой извлекают из сосуда с охлаждающей жидкостью, протирают спиртом и осуществляют наблюдение за изменением топлива ранее указанным способом.

Определение температуры вспышки, определяемой в закрытом тигле

Температура вспышки в закрытом тигле определяется по ГОСТ 6356.

Сущность метода

Сущность метода заключается в определении самой низкой температуры горючего вещества, при которой в условиях испытания над его поверхностью образуется смесь паров и газов с воздухом, способная вспыхивать в воздухе от источника зажигания, но скорость их образования еще недостаточна высока для последующего горения. Для этого испытуемый продукт нагревается в закрытом тигле с постоянной скоростью при непрерывном перемешивании и испытывается на вспышку через определенные интервалы температур.

При определении температуры вспышки в закрытом тигле применяются:

аппарат для определения температуры вспышки нефтепродуктов в закрытом тигле типа ТВЗ (ТВ-1), а также автоматический прибор типа АТВЗ (АТВ-1), обеспечивающие точность метода.

Оборудование и реактивы:

1. Аппарат для определения температуры вспышки в закрытом тигле ТВЗ-ЛАБ-01
2. Колба с притертой стеклянной пробкой, объемом 100 мл
3. Газовый баллон с пропан-бутановой смесью
4. Образец нефтепродукта (керосин, авиационное и дизельное топливо).

Порядок выполнения работы:

1. Ознакомиться с инструкцией по работе на приборе ТВЗ-ЛАБ-01 техникой безопасности и ГОСТ 6356-75. Подготовить аппарат к работе.
2. С помощью таблицы 12 подобрать программу проведения анализа для исследуемого образца.
3. Подключить аппарат к газовому баллону с помощью специального переходника.
4. Исследуемый образец помещают в стеклянную колбу (2/3 от ее общего объема) и перемешивают в течении 5 минут встряхиванием.

5. Помещают образец нефтепродукта в тигель так, чтобы уровень жидкости находился на уровне метки на внутренней стороны тигля.
6. Собрать установку, согласно инструкции по эксплуатации.
7. Подключить аппарат к сети электропитания. клавишами ↑ и ↓ выбрать программу для проведения анализа.
8. Произведите поджиг горелок по следующему механизму:
  - откройте вентиль "газ" на 2-4 оборота.
  - откройте вентиль "горелка" и зажгите рабочую горелку.
  - при помощи вентиля "горелка" отрегулировать величину пламени - форма пламени должна быть близка к шару, диаметром 4 мм.
  - откройте вентиль "поджиг" и отрегулируйте так, чтобы обеспечить уверенный поджиг рабочей горелки в случае ее погасания в ходе эксперимента.
9. При помощи ручки опустить горелки в рабочее (горизонтальное) положение.
10. Нажмите кнопку "пуск" для начала эксперимента.
11. Момент вспышки фиксируется визуально. При появлении вспышки следует нажать кнопку "стоп".
12. Провести повторный эксперимент, с целью оценки воспроизводимости данных.

#### Определение высоты некоптящего пламени

Высота некоптящего пламени авиакеросинов определяется по ГОСТ 4338-91 «Топливо для авиационных газотурбинных двигателей. Определение максимальной высоты некоптящего пламени».

#### Сущность метода

Сущность метода заключается в том, что пробу сжигают в закрытой лампе со шкалой. Максимальную высоту некоптящего пламени испытуемого топлива измеряют перед появлением дыма.

В ходе испытания, фитиль пропитывают испытуемым продуктом и вставляют в фитильную трубку резервуара с выступом в 6 мм, затем помещают в прибор, где поджигают и, установив высоту пламени около 10 мм, дают прогореть в течение 5 минут. Доводят, поднятием резервуара пламя до появления дыма (копоти), затем медленно опускают до уровня, определенного условиями ГОСТ, высоту которого фиксируют по шкале прибора.

Максимальную высоту некопящего пламени испытуемого топлива рассчитывают по формуле:

$$M_{внп} = L \cdot f , \quad (4)$$

где:  $L$  – средний результат высоты некопящего пламени трех отдельных измерений, мм;

$f$  – поправочный коэффициент калибровки прибора.

#### Плотность

Плотность дизельных топлив и авиакеросинов по ASTM D 4052 - Стандартный метод определения плотности и относительной плотности жидкостей с помощью цифрового измерителя плотности ДМА 500 – плотномер (денситометр) компактный цифровой.

Технические характеристики:

Диапазон измерения

- Плотности от 0 до 3 г/см<sup>3</sup>
- Температуры от 15 °С до 40 °С
- Давления от 0 до 3 бар

Точность измерения

- Плотности 0,001 г/см<sup>3</sup>
- Температуры 0,3 °С

Повторяемость:

- Плотность 0,0002 г/см<sup>3</sup>
- Температура 0,1 °С

### Дополнительная информация

Минимальный объем образца для измерения – около 1 мл.

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.

Частотно-резонансный принцип измерения плотности жидкостей - самый точный и быстрый метод на сегодняшний день. 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 °C или 20 °C). 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.

Метод с использованием цифрового измерителя плотности исключает субъективные ошибки оператора, нивелирует действие окружающей среды, может легко быть настроен на измерения плотности нефтепродуктов при любой температуре от 15 до 25 град. Цельсия.

### Определение низшей теплоты сгорания

В настоящее время, при оценке теплоты сгорания авиационных керосинов с массовой долей серы до 0,25 %, применяется стандартный метод расчета по ГОСТ 11065 «Топливо для реактивных двигателей. Расчетный метод определения низшей теплоты сгорания».

Сущность метода заключается в определении плотности при 20 °С и анилиновой точки испытуемого продукта и вычислении низшей удельной теплоты сгорания.

Низшую удельную теплоту сгорания испытуемого топлива ( $Q_H$ ) в килоджоулях на килограмм вычисляют по формуле:

$$Q_H = [9940 + (t + 17,8) \cdot K] \cdot 4,1868 \quad (5)$$

где:  $t$  – анилиновая точка топлива, °С;

4,1868 – коэффициент пересчета, ккал/кг в кДж/кг;

$K$  – коэффициент пропорциональности, рассчитанный по формуле:

$$K = \frac{15,65}{\rho + 4,44\gamma} - 14,56 \quad (6)$$

где:  $\rho$  – плотность испытуемого топлива при 20 °С, г/см<sup>3</sup>;  $\gamma$  – средняя температурная поправка, определяемая по таблице, приведенной в ГОСТ 11065.

#### Определение анилиновой точки

При расчете низшей теплоты сгорания топлива требуется определение анилиновой точки топлива.

Анилиновая точка топлива определяется по ГОСТ 12329-77 «Метод определения анилиновой точки и ароматических углеводородов».

Сущность метода

Метод определения анилиновой точки используется для характеристики чистых углеводородов и определения содержания ароматических компонентов в смесях углеводородов. Равные объемы анилина и образца, либо образца и н-гептана перемешиваются при нагревании до полного смешения двух фаз, затем смесь охлаждается с определенной скоростью. Температура, при которой происходит разделение фаз, фиксируется как анилиновая точка либо смешанная анилиновая точка образца. Очищенный анилин при испытании с нормальным эталонным гептаном должен иметь анилиновую точку  $69,3 \pm 0,2$  °С. Расхождение между двумя последовательными измерениями не должно превышать 0,1 °С.

#### Аппаратура, реактивы и материалы

Прибор, состоящий из пробирки, изготовленной из термостойкого стекла, диаметром  $(25 \pm 1)$  мм, толщиной стенки  $(1,2 \pm 0,2)$  мм и высотой  $(150 \pm 3)$  мм, вставленной на корковой пробке в пробирку-муфту из термостойкого стекла внешним диаметром от 37 до 42 мм, толщиной стенки  $(1,8 \pm 0,4)$  мм и высотой  $(175 \pm 3)$  мм; внутренняя пробирка закрывается корковой пробкой со вставленным в нее термометром и мешалкой.

Мешалка из мягкой стальной проволоки диаметром 2 мм, имеющая на нижнем конце концентрическое кольцо диаметром 19 мм; верхний конец

отогнут под прямым углом и имеет длину около 55 мм, длина мешалки (200±3) мм. При автоматическом перемешивании применяют мешалку, выполненную в виде стержня длиной не более 450 мм. В качестве направляющего устройства для мешалки используется стеклянная трубка длиной около 65 мм и внутренним диаметром 3 мм.

Колонка адсорбционная, представляющая собой стеклянную трубку диаметром около 10 мм, высотой около 700 мм, суженную в нижней части, диаметр суженной части 1,5 - 2,0 мм, высота (40±2) мм, в верхней части колонки имеется расширение для загрузки силикагеля, диаметром (25±2) мм, высотой (90±3) мм.

Термометр ТН 5 или ТИН7-2, ТИН7-3, ТИН7-4 по ГОСТ 400-80.

#### *Методика определения*

1. Ознакомиться с ГОСТ 12329-77 и техникой безопасности.
2. Во внутреннюю пробирку 2 помещают с помощью пипетки равные объемы (по 3 см<sup>3</sup>) анилина и пробы нефтепродукта.
3. Плотнo закрывают пробирку пробкой с термометром и мешалкой и помещают в пробирку-муфту. Термометр помещают так, чтобы середина ртутного шарика находилась на уровне границы раздела анилина и исследуемого образца. Прибор помещают в силиконовую баню. Баню нагревают со скоростью 1 - 3 °С/мин, перемешивая при этом силиконовую жидкость мешалкой. Во время нагрева бани содержимое пробирки быстро перемешивают до полного смешения исследуемого продукта с анилином при длине хода мешалки 13 мм, не допуская разбрызгивания и образования воздушных пузырьков. После того, как раствор в пробирке станет совершенно однородным и прозрачным, нагрев бани прекращают и, продолжая перемешивание раствора, охлаждают его со скоростью от 0,5 до 1,0 °С/мин, наблюдая при этом за появлением мути. В момент образования равномерной мути, резко распространяющейся на всю массу жидкости и скрывающей ртутный шарик термометра, отмечают с точностью до 0,1 °С температуру - анилиновую точку испытуемого продукта.

За анилиновую точку принимают среднюю температуру трех определений с учетом поправки на погрешность калибровки термометра, округляемой до 0,05 °С.

Массовую долю ароматических углеводородов в нефтепродукте или растворителе (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X=(T_1-T_2) \cdot K,$$

(7)

где  $T_1$  - анилиновая точка деароматизированного нефтепродукта или растворителя;

$T_2$  - анилиновая точка исходного нефтепродукта или растворителя;

K - анилиновый коэффициент, указанный в таблице ГОСТа.

### 4.3 Дополнительные методы

#### 4.3.1 Фракционный состав

Фракционный состав определяется по ГОСТ 2177-99 - Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава нефтепродуктов.

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.

При проведении процесса разгонки, вводится понятие кривая разгонки. Эта экспериментальная кривая устанавливает зависимость доли отогнанного продукта – отгона (дистиллята) от температуры нагрева всей исследуемой смеси. Простая перегонка нефтяных смесей изображается кривыми разгонки, которые принято называть кривыми однократного испарения.

#### *Методика определения*

Фракционный состав образцов определяется на автоматическом анализаторе фракционного состава нефтепродуктов при атмосферном давлении (атмосферная разгонка) OptiDist.

Оборудование и реактивы:

1. Аппарат для разгонки нефтепродуктов OptiDist.
2. Колба Вюрца для разгонки нефтепродуктов КРН-1-125.
3. Цилиндр мерный с носиком 1-100-2.
4. Термометр ТИН-4.
5. Образец нефтепродукта.

#### *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.

В результате анализа выдаются параметры и кривая разгонки образца.

#### Элементный состав (CHN-S) анализ

Основную часть нефтепродуктов составляют углерод (83-87%) и водород (12-14%). Их содержание, иногда и соотношение, полезно знать для расчетов некоторых процессов. Например, теплота сгорания топлив является важным показателем, от которого зависит расход топлива. Теплота сгорания зависит от элементного состава топлив. Высокая теплота сгорания жидких топлив

объясняется высоким содержанием в них водорода и углерода и малой зольностью.

Определение углерода, водорода и азота (CHN-S анализ) в нефтепродуктах определяется по ASTM 5291 на анализаторе элементного состава FLASH 2000.

Технические характеристики:

Разложение навески образца происходит в кварцевом реакторе при температуре 900-1200° С.

Диапазон измерений массовой доли элемента: от 0,01 до 100%.

Точность определения содержания углерода, водорода, азота составляет 0,2-0,3%, для серы – 0,3-0,5%.

Масса навески образца: от 0,1 до 5 мг.

#### 4.3.3. Коррозионная активность нефтепродуктов

Коррозионная активность моторных топлив обусловлена наличием неуглеводородных примесей.

Коррозионная активность оценивается:

1. Кислотностью
2. Общим содержанием серы
3. Содержанием меркаптановой серы ( $< 0.01\%$ )
4. Испытание на медной пластинке

Для оценки коррозионной агрессивности выбран метод испытание на медной пластинке по EN ISO 2160.

Сущность метода

Сущность метода заключается в выдерживании отполированной медной пластинки в испытуемом топливе при повышенной температуре в течение заданного времени. По окончании испытания медная пластинка промывается и её внешний вид (цвет, наличие или отсутствие пятен, налёта) сравнивается с эталонами для определения степени коррозии.

Проведение испытания в испытательной пробирке. Помещают в химически чистую сухую пробирку 30 мл чистого

исследуемого продукта, не содержащего суспендированную или растворенную воду, и вводят медную пластинку не позже чем через 1 мин после завершения окончательного полирования. Закрывают пробирку вентилируемой корковой пробкой и помещают в жидкостную баню, поддерживаемую при температуре испытания с точностью  $\pm 1$  °С. После завершения установленного времени испытания с точностью  $\pm 5$  мин вынимают пробирку и следуют процедуре визуального осмотра пластинки. Если к завершению испытания уровень жидкости в пробирке опустился ниже поверхности пластинки, испытание бракуют и повторяют, используя 35 мл образца.

#### Визуальный осмотр пластинки.

Аккуратно переносят содержимое пробирки в стакан подходящего размера, например, высокий химический стакан вместимостью 150 мл. Сразу вынимают пластинку пинцетом и погружают в растворитель для промывания, затем сразу вынимают, осушают беззольным фильтром (промакивают, но не вытирают) и проверяют наличие потускнения или коррозии. Исследуемую пластинку и эталон степени коррозии размещают так, чтобы свет отражался от них под углом приблизительно 45°.

Коррозионность образца определяют сравнением внешнего вида исследуемой пластинки с описанием эталонов коррозии, приведенным в таблице 6.9.

#### Противоизносные свойства

Противоизносные свойства – эксплуатационные свойства нефтепродуктов, характеризующие их способность предотвращать все виды износа трущихся поверхностей.

Смазывающие свойства масел позволяют судить об их способности предотвращать любой вид удаления материала с контактирующих поверхностей (умеренный износ, задир, выкрашивание, коррозионно-механический, абразивный и др.).

Таблица 6.9 - Классификация эталонов степени коррозии

Классификация эталонов	Степень коррозии	Описание
Свежеотполированная пластинка	-	-
1	Незначительное потускнение	а) Светло-оранжевый цвет, почти такой же, как свежеотполированной пластинки. б) Темно-оранжевый цвет.
2	Умеренное потускнение	а) Бордово-красный цвет. б) Бледно-лиловый цвет (цвета лаванды). в) Многоцветный - лиловато-синий и/или бордово-красный с серебряным налетом цвет. г) Серебристый цвет. д) Латунно-желтый или золотой цвет
3	Сильное потускнение	а) Однородный пурпурно-красный цвет на медной пластинке. б) Радужный с красным или зеленым оттенком (цвет побежалости) цвет, но не серый
4	Коррозия	а) Прозрачно-черный, темно-серый или коричневый цвет с едва заметной побежалостью зеленого цвета. б) Цвет графита или тусклый черный цвет. в) Блестящий черный цвет.

Определение проводится на четырехшариковой машине трения по ГОСТ 9490 «Материалы смазочные жидкие и пластичные. Метод

определения трибологических характеристик на четырехшриковой машине». Противоизносные свойства оцениваются по диаметру пятна износа топлив при различных нагрузках сравнительным методом.

#### Определение содержания воды

Вода является нежелательной примесью и по техническим нормам не допускается в нефтепродуктах. При охлаждении вода образует кристаллы льда, которые забивают топливные фильтры; при разогреве нефтепродуктов образуется пар, увеличивается давление в трубопроводе, что ведет к их разрыву.

Содержание воды в топливе усиливает его склонность к окислению, а также ускоряет процесс коррозии металлических деталей.

Для реактивных топлив определяется по п. 7.4 ГОСТ 12308. Топливо, налитое в стеклянный цилиндр диаметром 40-50 мм, при рассмотрении его в проходящем свете должно быть прозрачным и не содержать взвешенных и осевших на дно цилиндра механических примесей и воды.

Качественный метод определения воды для темных нефтепродуктов – проба на потрескивание: продукт нагревают в пробирке до 150°C в масляной бане. Если наблюдается потрескивание, вспенивание, вздрагивание продукта, то это указывает на наличие воды в нефтепродукте.

Количественный метод определения воды в нефтепродукте - метод Дина и Старка (ГОСТ Р 51946 - ГОСТ 2477 - ASTM D 96):

Метод основан на дистилляции смеси воды, содержащейся в пробе, и органического растворителя, не смешивающегося с водой. Дистиллят собирают в калиброванный приемник и измеряют объем перегнанной воды.

#### Расчет дизельного индекса

Дизельный индекс связывает воспламеняемость топлива с его анилиновой точкой и удельным весом. Дизельный индекс вычисляется по формуле:

$$ДИ=(A \cdot 1,8+32) \cdot (141,5-131,5 \cdot d) / 100 \cdot d$$

(8)

где  $A$  – анилиновая точка, °С,  $d$  – плотность при 15 °С.

#### 4.4 Последовательность выполнения работы

1. Оценить испытываемые экспериментальные образцы моторного топлива по внешним признакам (прозрачность, цвет, запах, наличие воды и видимых невооруженным глазом механических примесей (п. 4.2.5).
2. Определить фракционный состав моторных топлив.
3. Определить кинематическую вязкость экспериментальных образцов топлив при 20 °С и при минус 40 °С для образца реактивного топлива.
4. Определить плотность образцов моторных топлив.
5. Определить температуру вспышки экспериментальных образцов дизельного топлива в закрытом тигле.
6. Определить температуру помутнения и фильтруемости образцов дизельного топлива.
7. Определить высоту некопящего пламени и температуру начала кристаллизации экспериментальных образцов реактивного топлива.
8. Провести испытания реактивного топлива на медной пластинке.
9. Определить элементный состав топлив, в том числе и серы.
10. Определить содержание ароматических углеводородов исследовательским методом на инфракрасном Фурье-спектрометре Nicolet iS10.
11. Сравнить качество испытываемых образцов моторных топлив с требованиями ТЗ и сделать вывод о возможности их применения для двигателей.

#### Заключение по разделу 6

Таким образом, в настоящем отчете по 3 этапу ПНИ представлены результаты по разработке программы и методик исследовательских

испытаний экспериментальных образцов низкозастывающих моторных топлив, в том числе:

- рассмотрены и проанализированы существующие марки арктических топлив и технические требования на них;
- изучены методы и методики проведения испытаний моторных топлив;
- на основании анализа нормируемых показателей и выбранных методов и методик на моторные топлива разработан проект программы комплексного исследования экспериментальных образцов новых топлив.

Программа и методики исследовательских испытаний экспериментальных образцов низкозастывающих моторных топлив - арктического дизельного топлива и высокоплотного авиационного керосина из нефтяного и непищевого растительного сырья представлена в приложении Г.

Настоящий раздел отчета выполнен Федеральным государственным унитарным предприятием «Научно-исследовательский институт стандартизации и унификации»(ФГУП «НИИСУ») в соответствии с договором между МГУ и ФГУП «НИИСУ» № 0983-2014 от 19.12.2014.

## 7 Разработка комплексной методики исследования углеводородного и химического состава экспериментальных образцов топлив

Учитывая, что экспериментальные образцы дизельных топлив для арктических условий и авиации из нефтяного и непищевого растительного сырья были выработаны в весьма незначительных объёмах, их свойства невозможно было определить стандартными методами, регламентированными нормативной документацией (ГОСТ, ТУ, СТО). В рамках настоящей ПНИ эти свойства можно оценить лишь косвенно, по результатам определения углеводородного и элементного состава, а также по результатам испытаний стандартными методами определения отдельных нормируемых показателей элементного и группового углеводородного состава, для которых требуется незначительное количество испытуемого образца..

Значения ряда важных показателей физико-химических и эксплуатационных свойств экспериментальных образцов дизельных топлив и авиакеросинов, приведенных в [6], могут быть оценены расчётным путём с помощью различных зависимостей, полученных в результате обработки массива экспериментальных данных, приведенных, например, в [7-9] и др.

В данной комплексной методике, в основном, используются методы, освоенные в лаборатории ООО «Бологоенфтепродукт» и обеспеченные необходимым оборудованием. Кроме того, в комплексную методику включены методы испытаний, отсутствующие в лаборатории, но необходимые для получения данных об испытуемом образце топлива и поэтому планируемые к освоению в ООО «Бологоенфтепродукт» в случае внедрения разрабатываемых в рамках данных ПНИ технологий на предприятии.

7.1 Методы аналитического контроля экспериментальных образцов топлив

7.1.1 Методы, определения показателей, характеризующих групповой углеводородный состав топлив

Определение содержания ароматических соединений

Определение содержания ароматических соединений в образцах дизельных топлив и авиационных керосинов по ГОСТ Р ЕН 12916 «Нефтепродукты. Определение типов ароматических углеводородов в средних дистиллятах. Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с детектированием по коэффициенту рефракции»

Сущность метода. Образец определенной массы разбавляют гептаном, и известный объем полученного раствора вводят в высокоэффективный жидкостной хроматограф, снабженный полярной колонкой. Колонка обладает слабым сродством к неароматическим углеводородам, но обладает определенной селективностью в отношении ароматических углеводородов. Вследствие этого ароматические углеводороды (АУ) разделяются в зависимости от числа ароматических колец, то есть на соединения моно- (МАУ), ди- (ДАУ) и три- (ТАУ). Колонка соединена с дифференциальным рефрактометром, который детектирует различные соединения по мере их элюирования из колонки. Сигнал детектора непрерывно регистрируется системой накопления данных. Амплитуды сигналов, соответствующих ароматическим соединениям в образце, сравнивают с сигналами, полученными при анализе эталонных растворов. Это сравнение позволяет определить массовые доли в процентах МАУ, ДАУ и ТАУ в образце. Сумма массовых долей ДАУ и ТАУ в процентах соответствует массовой доле ПОЛИ-АУ в процентах. Сумма массовых долей МАУ, ДАУ и ТАУ соответствует общей массовой доле ароматических углеводородов в образце в процентах.

Суммарные ароматические углеводороды: сумма моноароматических, диароматических и триароматических углеводородов.

Следует отметить, что наиболее важными составляющими каждой группы углеводородов являются следующие:

а) неароматические углеводороды: циклические и линейные алканы (нафтены и парафины), моноолефины (при наличии);

б) МАУ: бензолы, тетралины, инданы, высшие нафтенбензолы (например, октогидрофенантрены), тиофены, стиролы, сопряженные полиолефины;

в) ДАУ: нафталины, бифенилы, индены, флуорены, аценафтены, бензотиофены и дибензотиофены;

г) ТАУ: фенантрены, пирены, флуорантены, хризены, трифенилены, бензантрацены.

#### Исследовательский метод определения ароматических углеводородов

Определение ароматических углеводородов исследовательским методом [10] производят на инфракрасном Фурье-спектрометре Nicolet iS10 фирмы Thermo Fisher Scientific (США), предназначенном для измерения содержания различных органических и неорганических веществ в твердых, жидких и газообразных образцах, полимерах, нефтепродуктах, почвах, продуктах питания и т.д. по спектрам поглощения в инфракрасной области электромагнитных излучений.

Фурье-спектрометр представляет собой стационарный автоматизированный настольный прибор, состоящий из двухлучевого интерферометра, источника и приемника излучения, оптической системы и блока электроники.

Принцип действия прибора основан на том, что при движении одного из зеркал интерферометра происходит изменение разности хода между интерферирующими лучами; контроль положения и скорости движения зеркала интерферометра осуществляется с использованием встроенного вспомогательного маломощного лазера. Регистрируемый световой поток на

выходе интерферометра (интерферограмма) представляет собой Фурье-образ регистрируемого оптического спектра вещества. Сам спектр (в шкале волновых чисел) получается после выполнения специальных математических расчетов над интерферограммой (обратное преобразование Фурье).

Методика определения. Из полимерных материалов, в качестве которых используется полиэтилен или полипропилен, нарезают полоски размером 15×35 мм, после чего их промывают ацетоном и просушивают при комнатной температуре. Подготовленные полоски взбалтывают 10 минут в исследуемом образце нефтепродукта, высушивают и далее проводят измерение ИК-спектров полоски с нанесенным на нее исследуемым образцом в диапазоне частот 500-4000 см<sup>-1</sup>.

Определение йодного числа по ГОСТ 2070-82 «Нефтепродукты светлые. Метод определения йодных чисел и содержания непредельных углеводородов»

По значению йодного числа (ЙЧ) можно судить о содержании олефинов в образце топлива, а также, косвенно, об ожидаемом уровне его химической (термоокислительной) стабильности.

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

Образец нагревают до температуры 18-20 °С, удаляют воду, осушая его безводным сульфатом натрия либо прокаленной кристаллической поваренной солью крупного помола или прокаленным хлористым кальцием с последующими фильтрованием от солей через бумажный фильтр.

Готовят требуемые реактивы. Необходимое количество испытуемого продукта отбирают при помощи пипетки, при этом предварительно определяют плотность нефтепродукта при температуре испытания и вычисляют массу умножением взятого объема нефтепродукта на его плотность.

Массу образца топлива, необходимую для проведения испытания, определяют в зависимости от предполагаемого йодного числа в соответствии с таблицей 7.1.

Таблица 7.1 – Диапазоны значений массы топлива при определении йодного числа

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

Образец топлива вносят в колбу с 15 см<sup>3</sup> ацетона. Из бюретки добавляют 25 см<sup>3</sup> спиртового раствора йода, плотно закрывают колбу пробкой, предварительно смоченной раствором йодистого калия, встряхивают колбу.

Прибавляют 150 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, закрывают колбу пробкой, содержимое колбы встряхивают в течение 5 мин и оставляют в темноте еще на 5 мин.

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

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

Для вычисления йодного числа проводят контрольный опыт по описанной методике без испытуемого нефтепродукта.

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

$$X = \frac{(V - V_0) \cdot F \cdot 0,01269}{m} \cdot 100,$$

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 принимают среднее арифметическое значение двух последовательных определений, округляя его до первого десятичного знака.

## 7.2 Методы определения показателей, характеризующих содержание гетероорганических и других неуглеводородных соединений в топливах

Определение кислотности по ГОСТ 5985-79 «Нефтепродукты. Метод определения кислотности и кислотного числа»

Для испытания светлых нефтепродуктов отбирают от 50 до 100 см<sup>3</sup> пробы. Массу топлива в пробе для испытания определяют согласно таблице 7.2.

Таблица 7.2 – Диапазоны значений массы топлива при определении кислотного числа

кислотное число, мг КОН/г	Масса пробы, г
До 0,2	20 ± 2
От 0,2 до 0,5	10 ± 2
От 0,5 до 1,0	5,0 ± 0,5
Свыше 1,0	2,0 ± 0,5

В коническую колбу помещают пробу испытуемого продукта, добавляют при взбалтывании не менее 40 см<sup>3</sup> щелочного голубого 6Б до полного растворения пробы. Затем содержимое колбы титруют при легком взбалтывании спиртовым раствором гидроокиси калия до изменения голубой окраски на красную или голубого оттенка на красный.

Параллельно проводят контрольный опыт без испытуемой пробы, используя то же количество раствора щелочного голубого 6Б.

Кислотное число испытуемой пробы (К) в мг КОН/г при использовании в качестве индикатора щелочного голубого вычисляют по формуле:

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

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>;

$m_1$ -масса пробы, г;

$m_1$  – масса образца топлива, г.

За результат испытания принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений.

Определение наличия водорастворимых кислот и щелочей по ГОСТ 6307-75 «Нефтепродукты. Метод определения наличия водорастворимых кислот и щелочей»

Пробу испытуемого топлива перемешивают встряхиванием в течение 5 мин в склянке, заполненной не более чем на три четверти ее вместимости.

В делительную воронку помещают 50 см<sup>3</sup> испытуемого топлива и 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, нагретой до 50÷60 °С.

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

Если при смешении топлива с водой образуется эмульсия, то водорастворимые кислоты и щелочи экстрагируют, обрабатывая топливо спиртовым раствором (1:1), нагретым до 50÷60 °С.

В вытяжках определяют наличие водорастворимых кислот и щелочей по значению рН или с помощью индикаторов.

Для определения наличия водорастворимых кислот и щелочей по значению рН в стаканчик помещают 35÷50 см<sup>3</sup> вытяжки, погружают электроды на глубину 10÷12 мм и измеряют рН в соответствии с требованиями инструкции по эксплуатации рН-метра.

#### Определение содержания воды в топливе

Вода является нежелательной примесью и по техническим нормам ее присутствие в топливе не допускается. При охлаждении вода образует кристаллы льда, которые забивают топливные фильтры. Наличие в топливе воды в жидком состоянии усиливает его склонность к окислению, способствует повышению коррозионного воздействия топлива на конструкционные материалы топливных систем техники, а также развитию биофазы и биоповреждениям как самого топлива при его хранении в резервуарах складов и баз и в баках техники, так и разрушению металлических и полимерных конструкционных и уплотнительных материалов. Применительно к авиационной технике жидкофазная вода приводит к искажениям показаний топливомеров.

Содержание воды в реактивных топливах определяется качественным методом по п. 7.4 ГОСТ 12308. Топливо, налитое в стеклянный цилиндр диаметром 40-50 мм, при рассмотрении его в проходящем свете должно быть прозрачным и не содержать взвешенных и осевших на дно цилиндра механических примесей и воды.

Количественный метод определения воды в нефтепродукте - метод Дина и Старка ( по ГОСТ Р 51946, ГОСТ 2477 и ASTM D 96).

Метод основан на дистилляции смеси воды, содержащейся в пробе, и органического растворителя, не смешивающегося с водой. Дистиллят собирают в калиброванный приемник и измеряют объем перегнанной воды.

### 7.3 Методы определения показателей, характеризующих элементный состав топлив

#### Определение массовой доли серы

Определение массовой доли серы по ГОСТ Р 51947 «Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии»

Для испытаний используют аппарат «Спектроскан-S» или подобный ему по характеристикам.

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

Прибор должен быть постоянно включенным для поддержания стабильности работы.

Кюветы для образцов тщательно очищают и просушиваются, рентгеновская пленка заменяется на новую после каждого испытания.

Перед отбором пробы для анализа образец тщательно перемешивают. Заполняют три четверти объема кюветы испытуемым образцом, оставляя сверху свободное пространство, предусмотрев вентиляционное отверстие для предотвращения прогиба пленки в окошечке кюветы во время испытания образцов топлива, имеющих повышенную летучесть.

Время счёта при испытании каждого образца топлива определяют в соответствии с рекомендациями таблицы 7.3 для определенного диапазона значений концентрации серы.

Концентрацию серы в образце рассчитывают по калибровочной кривой. При этом за результат принимают среднее из двух последовательно определённых значений содержания серы в испытуемом образце.

Таблица 7.3 – Рекомендуемые значения времени счета в зависимости от концентрации серы в топливе

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

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

Определение содержания серы в топливе по ГОСТ Р 53203 «Нефтепродукты. Определение серы методом рентгенофлуоресцентной спектromетрии с дисперсией по длине волны»

Массовая доля серы в дизельных топливах и авиакеросинах определяется по методике ГОСТ Р 53203, которая идентична методике, регламентированной стандартом ASTM D 2622 «Определение серы в нефтепродуктах стандартным методом рентгенофлуоресцентной спектromетрии с дисперсией по длине волны».

Стандарт устанавливает метод определения содержания общей серы в нефти и нефтепродуктах, которые являются однофазными и подвижными жидкостями при обычных условиях окружающей среды, а также переходящими в жидкое состояние при умеренном нагреве или растворимыми в углеводородных растворителях. К таким продуктам относятся дизельное топливо, реактивное топливо, осветительный керосин, другие дистиллятные нефтепродукты, нефтя, остаточные топлива, базовое смазочное масло, гидравлическое масло, сырая нефть, неэтилированный бензин и ряд других нефтепродуктов.

Определение производится на спектрометре Спектроскан МАКС-GV, который обеспечивает требуемую точность определения.

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. Используются следующие оборудование и реактивы:

рентгеновский спектрометр СПЕКТРОСКАН МАКС-GV;

кюветы измерительные;

пленка полиэтилентерефталатная;

испытуемый образец топлива.

Для определения содержания серы необходимо.

1. Ознакомиться с порядком работы на спектрометре и техникой безопасности.

2. Подготовить прибор к работе:

а) нажать кнопку «Power» (на задней панели прибора слева) – загорится индикатор 1 на передней панели спектрометра;

б) через 5 мин подать высокое напряжение, повернув ключ 5 по часовой стрелке на 90 градусов (загорится фонарь);

в) включить компьютер;

г) прогреть трубку в течение 45 мин.

3. Подготовить пробу к анализу: налить образец в кювету. Уровень образца в кювете должен быть чуть выше уступа, находящегося в верхней части корпуса. Плотнo натянув, зафиксировать пленку с помощью обсадного кольца, закрепить пленку зажимным кольцом до характерного щелчка.

При использовании кювет перед каждым применением их очищают и сушат. Для каждого образца требуется новый (неиспользованный) кусочек рентгеновской пленки для кюветы. Необходимо избегать касания руками внутренней поверхности кюветы, части пленки внутри кюветы, так как в случае низких концентраций серы отпечатки пальцев могут повлиять на показания прибора. Морщины на пленке влияют на интенсивность пропускаемых рентгеновских лучей, поэтому для обеспечения достоверных результатов важно, чтобы пленка была натянутой и чистой.

4. Открыть основную рабочую программу прибора «SpV-4296» на рабочем столе компьютера

5. Проверить готовность спектрометра к анализу: открыть вкладку «Настройки», выбрать программу «Управление ВИП», в открывшемся окне 43 «ВИП-250» в меню «Статус» должен гореть зеленым цветом параметр «Готов».

6. Открыть во вкладке «Исследования» программу «Измерение SPW-спектров».

7. Создать протокол испытаний нового образца. Для этого в программе «Мастер образцов»: задать имя, адрес папки, в которой необходимо сохранить спектр, можно ввести краткое описание исследуемого образца, и указать номер гнезда, в которое будет помещен образец. Нажать «Вперед».

8. Указать метод сканирования – «Задать элементы». Во вкладке «Таблица» выбрать определяемый элемент - сера S, выбрать команду

«Вперед». С помощью функции «Изменить» увеличить время экспозиции до 4 сек. для обоих диапазонов, выбрать команду «Вперед».

9. Установить кювету в пробозагрузочное устройство 2 спектрометра. Для этого в меню «Гнезда» выбрать функцию «Вывести под загрузку». Установить образец в гнездо и нажать «ОК».

10. Запустить измерения «Измерения» - «Пуск».

Обработка результатов:

1. По окончании измерений открыть в программе «Качественный анализ» измеренный спектр.

2. Провести идентификацию спектра образца, определив присутствующие на нем пики.

3. Сделать вывод о присутствии в образце серы.

4. Сохранить измеренный спектр в графическом редакторе и включить в отчет о работе.

#### Определение характеристик элементного состава топлива

Основную часть углеводородных топлив составляют углерод (83-87%) и водород (12-14%). Их содержание, иногда и соотношение, полезно знать для расчетов некоторых процессов. Например, теплота сгорания топлив является важным показателем, от которого зависит расход топлива. Теплота сгорания зависит от элементного состава топлив. Высокая теплота сгорания жидких топлив обеспечивается высоким содержанием в них водорода и углерода и малой зольностью.

#### Определение содержания углерода, водорода, азота и серы в топливе

Определение углерода, водорода, азота и серы (CHNS-анализ) в нефтепродуктах определяется по ASTM 5291 на анализаторе элементного состава FLASH 2000.

В приборе FLASH 2000 разложение навески образца происходит в кварцевом реакторе при температуре (900-1200) С.

Диапазон измерений массовой доли элементов - от 0,01 до 100%.

Точность определения содержания углерода, водорода, азота составляет (0,2...0,3) %, серы – (0,3...0,5) %.

Масса навески образца: от 0,1 до 5 мг.

#### Определение содержания металлов и других элементов в топливе

Элементный состав образцов определяется на портативном рентгенофлуоресцентном кристалл-дифракционном сканирующем спектрометре серии «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV». Методика предназначена для измерений массовой доли элементов, начиная с магния (по таблице Д.И. Менделеева) в нефти или нефтепродуктах.

#### Определение фракционного состава топлив по ГОСТ 2177-99 «Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава»

Для целей испытаний используют полуавтоматический прибор ПЭ7510, 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.

До проведения испытаний из образца, нагретого до температуры (18...20) °С, удаляют воду, осушая его безводным сульфатом натрия, либо прокаленной крупнокристаллической поваренной солью, либо прокаленным хлористым кальцием с последующими фильтрованием от солей через бумажный фильтр.

В чистую подготовленную колбу наливают 100 см<sup>3</sup> обезвоженного нефтепродукта и устанавливают её в прибор.

Отводную трубку колбы подключают к трубке холодильника и помещают в горловину колбы термометр на плотно пригнанной пробке.

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

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

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

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

Объемы продукта в мерном цилиндре измеряют 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 сливают охлажденную жидкость, оставшуюся в колбе, в маленький мерный цилиндр с ценой деления 0,1 см<sup>3</sup> и прибавляют отмеченный объем к проценту отгона, чтобы получить общий процент отгона.

Вычитают общий процент отгона из 100, чтобы получить нескорректированный процент потерь.

Результаты испытания записывают в соответствии с требованиями ГОСТ 2177-99.

## Заключение по разделу 7

Таким образом, в ходе выполнения работ по 3 этапу ПНИ разработана комплексная методика исследования углеводородного и химического состава экспериментальных образцов дизельных топлив для арктических условий и авиации, вырабатываемых из нефтяного и непищевого растительного сырья. В отчёте представлены частные стандартные и исследовательские методики

испытаний экспериментальных образцов низкозастывающих моторных топлив, входящие в комплексную методику, в том числе:

- методики, определения показателей, характеризующих групповой углеводородный состав топлив;
- методики определения показателей, характеризующих содержание гетероорганических и других неуглеводородных соединений в топливах;
- методики определения показателей, характеризующих элементный состав топлив;
- методики определения фракционного состава топлив.

Результаты испытаний образцов дизельных и реактивных топлив в соответствии с разработанной комплексной методикой, а также результаты определения группового углеводородного состава и содержания меркаптановой серы (например, с помощью ИК-спектроскопии) позволяют достоверно оценить расчётным путём уровень таких важных эксплуатационных свойств топлив, как низкотемпературная прокачиваемость, термоокислительная стабильность, воспламеняемость и склонность к сажеобразованию и дымлению при горении.

Комплексная методика исследования углеводородного и химического состава экспериментальных образцов топлив приведена в приложении Д.

Настоящий раздел отчета выполнен Индустриальным партнером - Обществом с ограниченной ответственностью «Бологоенептепродукт» по договору о дальнейшем использовании результатов прикладных научных исследований.

## 8 Разработка лабораторного регламента получения экспериментальных образцов низкозастывающих топлив - дизельного арктического топлива из нефтяного сырья

Регламент разработан в соответствии с «Положением о технологических регламентах производства продукции на предприятиях химического комплекса», утвержденным 06.05.2000 г.. Разработанный лабораторный регламент описывает порядок проведения процесса получения экспериментальных образцов дизельного арктического топлива из нефтяного сырья. В качестве исходного сырья может быть использован легкий газойль каталитического крекинга с массовым содержанием ароматических углеводородов выше 35 %. Заявленные в лабораторном регламенте значения расходных коэффициентов выполнимы для использованных в работе образцов легкого газойля каталитического крекинга, содержащих 40 % масс. ароматических соединений в своём составе.

Лабораторный регламент, в соответствии с Положением, содержит следующие данные:

- назначение установки;
- краткую характеристику сырья, полупродуктов, готового продукта, отходов, стоков и выбросов;
- описание технологической схемы;
- требования к безопасной эксплуатации;
- требования к обеспечению экологической безопасности;
- чертеж технологической схемы.

Лабораторный регламент содержит следующие разделы:

- Введение;
- 1 Назначение установки;
- 2 Характеристика готового продукта;

- 3 Технологическая схема производства;
- 4 Аппаратурная схема производства и основное оборудование;
- 5 Характеристика сырья, вспомогательных материалов, полупродуктов;
- 6 Описание технологической схемы;
- 7 Материальный баланс;
- 8 Переработка и обезвреживание отходов производства;
- 9 Охрана окружающей среды;
- 10 Безопасная эксплуатация производства;
- 11 Информационные материалы;

Лабораторный регламент приведен в приложении Е.

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.

9 Нарботка экспериментального образца арктического топлива из нефтяного сырья (в объёме, не менее 0,5 л)

Нарботку экспериментального образца арктического топлива из нефтяного сырья проводили на экспериментальной лабораторной установке проточного типа ЭЛУПМТ.0000.000 в соответствии с лабораторным регламентом МРВЕ. 81101.00016 получения экспериментальных образцов низкозастывающих топлив - дизельного арктического топлива из нефтяного сырья. В качестве нефтяного сырья был использован легкий газойль каталитического крекинга. Нарботка была проведена с 05 декабря 2015 г. по 14 декабря 2015 г. в лаборатории химии углеводородов № 4 ИНХС РАН совместно с сотрудниками МГУ им. М.В.Ломоносова. Объем наработанного образца 2-АДТ-14.12.2015 составил 0,52 л. Акт наработки экспериментального образца арктического дизельного топлива приведен в приложении Ж.

## 10 Отчет о патентных исследованиях «Штамм грибов рода *Fomitopsis* – продуцент липидов»

Поиск патентной документации проведен в соответствии с заданием научного руководителя проекта проф., д.х.н. Лысенко С.В. № 2015/01-0074 от 13 октября 2015 г. и Регламентом поиска 2015/01-0074-1 от 15 октября 2015 г. для определения патентоспособности в отношении стран, доступных в базах данных ФИПС и ESP@CENET, объекта техники «Штамм грибов рода *Fomitopsis* – продуцент липидов».

Регламент поиска выполнен в полном объеме.

Результаты патентного поиска приведены в виде отдельного документа.

### Выводы по разделу 10

Разработанный объект техники «Штамм грибов рода *Fomitopsis* – продуцент липидов» соответствует условиям патентоспособности: 1) обладает новизной, 2) обладает изобретательским уровнем, 3) обладает промышленной применимостью. Проверяемый объект техники «Штамм грибов рода *Fomitopsis* – продуцент липидов» является патентоспособным. Проверяемый объект техники рекомендуется к правовой охране путем подачи заявки на патент на изобретение РФ.

## 11 Нарботка экспериментальных образцов высокоэнергетических липидных фракций грибов

При наработке экспериментальных образцов в качестве сырья был использован жмых семян подсолнечника. Нарботку проводили в соответствии с лабораторным регламентом конверсии биомассы масличных культур в липиды грибов в период с 19 октября по 27 ноября 2015 г в лаборатории биотехнологии РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина. Всего было наработано 3 экспериментальных образца массой от 33 до 42 г. Акт наработки экспериментальных образцов представлен в приложении В.

Внешний вид полученных экспериментальных образцов представлен на рисунке 11.1.



Рисунок 11.1 – Внешний вид экспериментальных образцов высокоэнергетических липидных фракций грибов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе работы:

- оптимизированы условия проведения процессов переработки биомассы в липидные полупродукты на созданном лабораторном стенде твердофазной ферментации. Было установлено, что при использовании в качестве субстрата жмыха семян подсолнечника оптимальное время для твердофазной ферментации, обеспечивающее почти 100%-ную колонизацию субстрата, составляет 10 дней. Данное значение было достигнуто при использовании в качестве ускорителя роста кукурузного экстракта и соевой муки;

- проведены экспериментальные исследования по разработке основ технологии получения низкозастывающих топлив из нефтяного сырья на разработанной установке. В ходе исследования процесса получения низкозастывающих топлив из нефтяного сырья исследовали влияние различных факторов (температуры, давления, объемной и линейной скоростей подачи сырья и состава катализатора) на характер образования продуктов, а также их состав;

- разработан лабораторный регламент получения экспериментальных образцов высокоплотного авиационного керосина из нефтяного сырья;

- разработан лабораторный регламент конверсии биомассы масляных культур в липиды грибов;

- наработан экспериментальный образец высокоплотного керосина из нефтяного сырья согласно разработанному регламенту. Нарботку экспериментального образца высокоплотного керосина из нефтяного сырья проводили на экспериментальной лабораторной установке проточного типа ЭЛУПМТ.0000.000. В качестве нефтяного сырья был использован легкий газойль каталитического крекинга. Объем наработанного образца 1-ВАК-02.12.2015 составил 0,51 л.;

- разработаны программа и методики исследовательских испытаний экспериментальных образцов низкозастывающих моторных топлив –

арктического дизельного топлива и высокоплотного авиационного керосина из нефтяного и непищевого растительного сырья. Результаты испытаний образцов дизельных и реактивных топлив в соответствии с разработанной комплексной методикой, а также результаты определения группового углеводородного состава и содержания меркаптановой серы (например, с помощью ИК-спектроскопии) позволяют достоверно оценить расчётным путём уровень таких важных эксплуатационных свойств топлив, как низкотемпературная прокачиваемость, термоокислительная стабильность, воспламеняемость и склонность к сажеобразованию и дымлению при горении;

- разработана комплексная методика исследования углеводородного и химического состава экспериментальных образцов топлив. Нарботку экспериментального образца арктического топлива из нефтяного сырья проводили на экспериментальной лабораторной установке проточного типа ЭЛУПМТ.0000.000. В качестве нефтяного сырья был использован легкий газойль каталитического крекинга. Объем наработанного образца 2-АДТ-14.12.2015 составил 0,52 л.;

- разработан лабораторный регламент получения экспериментальных образцов нискозастывающих топлив – дизельного арктического топлива из нефтяного сырья;

- наработан экспериментальный образец арктического топлива из нефтяного сырья согласно разработанному регламенту. Нарботку экспериментального образца арктического топлива из нефтяного сырья проводили на экспериментальной лабораторной установке проточного типа ЭЛУПМТ.0000.000. В качестве нефтяного сырья был использован легкий газойль каталитического крекинга. Объем наработанного образца 2-АДТ-14.12.2015 составил 0,52 л.;

- наработаны экспериментальные образцы высокоэнергетических липидных фракций грибов. При наработке экспериментальных образцов

в качестве сырья был использован жмых семян подсолнечника. Всего было наработано 3 экспериментальных образца массой от 33 до 42 г.

Информация о ходе выполнения проекта представлена на сайте Химического факультета МГУ по адресу:

[http://www.chem.msu.su/rus/nir/nir-0074/14\\_607\\_21\\_0074-Etap2-Otchet\\_o\\_PNI-ver3\\_7.pdf](http://www.chem.msu.su/rus/nir/nir-0074/14_607_21_0074-Etap2-Otchet_o_PNI-ver3_7.pdf)

Задачи этапа 3 выполнены полностью.

## Список использованных источников

1. Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 013/2011 «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту». 2011. – с. 24.
2. ГОСТ 32511-2013 (EN 590:2009) от 2015-01-01 Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия.
3. Т.Н. Митусова, М.В. Калинина, А.С. Недайборщ, И.В. Капитонов. Особенности испытаний дизельных топлив ЕВРО / Мир нефтепродуктов. – 2013. – № 8. – С. 24–25.
4. Т.Н. Митусова, И.В. Капитонов, М.А.Титоренко. Стабильность дизельного топлива ЕВРО и способы ее улучшения / Мир нефтепродуктов. – 2014. – № 3. – С. 19–21.
5. В.А. Хавкин, А.И. Белоусов. Технологии производства реактивных топлив / Нефтепереработка и нефтехимия. – 2014. – № 11. – С. 5–7.
6. ГОСТ 4.25-83 от 1984-07-01 Система показателей качества продукции. Нефтепродукты. Топлива жидкие. Номенклатура показателей.
7. Л.С. Яновский, Н.Ф. Дубовкин и др. Инженерные основы авиационной химмотологии: Изд-во Казанск. Ун-та. – Казань, 2005. – 714 с.
8. Н.Ф. Дубовкин, Л.С. Яновский и др. Инженерные методы определения физико-химических и эксплуатационных свойств топлив. – Изд-во «Мастер Лайн». – Казань, 2000. – 378 с.
9. Н.Ф. Дубовкин, В.Г. Маланичева и др. Физико-химические и эксплуатационные свойства реактивных топлив. – М.: Химия, 1985. – 240 с.
10. Т.Н. Митусова, М.В. Калинина, А.С. Недайборщ, И.В. Капитонов. Особенности испытаний дизельных топлив ЕВРО / Мир нефтепродуктов. – 2013. – № 8. – С. 24–25.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А.

Лабораторный регламент получения экспериментальных образцов  
высокоплотного авиационного керосина из нефтяного сырья

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза  
имени А.В.Топчиева Российской академии наук

УТВЕРЖДАЮ  
Заместитель директора  
ИНХС РАН



Антонов С.В.

« » \_\_\_\_\_ 2015 г.

ЛАБОРАТОРНЫЙ РЕГЛАМЕНТ  
получения экспериментальных образцов высокоплотного авиационного  
керосина из нефтяного сырья  
МРВЕ. 81101.00015

срок действия регламента:  
до 31 декабря 2016 г.

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение	151
1 Назначение установки	152
2 Характеристика готового продукта	152
3 Технологическая схема производства	153
4 Аппаратурная схема производства и основное оборудование	154
5 Характеристика сырья, вспомогательных материалов, полупродуктов	156
6 Описание технологической схемы	156
7 Материальный баланс	156
8 Переработка и обезвреживание отходов производства	161
9 Охрана окружающей среды	161
10 Безопасная эксплуатация производства	162
11 Информационные материалы	163

## ВВЕДЕНИЕ

Настоящий лабораторный регламент разработан в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы».

Основанием для выполнения работы является Соглашение о предоставлении субсидии № 14.607.21.0074 от 20.10.2014 г. на выполнение научно-исследовательских работ по теме «Разработка технических решений для получения низкозастывающих дизельных топлив и высокоплотных керосинов для арктических условий с использованием возобновляемого и нефтяного сырья».

Лабораторный регламент разработан в соответствии с требованиями Технического задания на выполнение научно-исследовательских работ (Приложение №1 к о предоставлении субсидии № 14.607.21.0074 от 20.10.2014 г.).

## 1 Назначение установки

Установка предназначена для переработки углеводородного, растительного и смесового сырья с получением углеводородных топливных фракций. На установке возможно осуществление процесса гидроконверсии различных типов сырья при давлении до 10МПа, температуре 200-400 °С, объемной скорости подачи сырья от 0,1 до 3,0 ч<sup>-1</sup> и соотношении водорода к сырью до 2500 нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> сырья.

## 2 Характеристика готового продукта

Высокоплотный авиационный керосин – горючая смесь жидких углеводородов от С8 до С15 с температурой кипения в интервале 150-270 °С, прозрачная и бесцветная, представляющая собой фракцию продукта гидроконверсии легкого газойля каталитического крекинга и предназначенная в качестве топлива для реактивных двигателей. К готовому продукту предъявляются следующие требования:

- содержание ароматических соединений не более 5,0 % об.;
- кинематическая вязкость при 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

Упаковка и хранение: В хорошо закупоренных сосудах в сухом темном месте при температуре не выше 10 °С.

### 3 Технологическая схема производства

Технологическая схема производства показана на Рис.1.

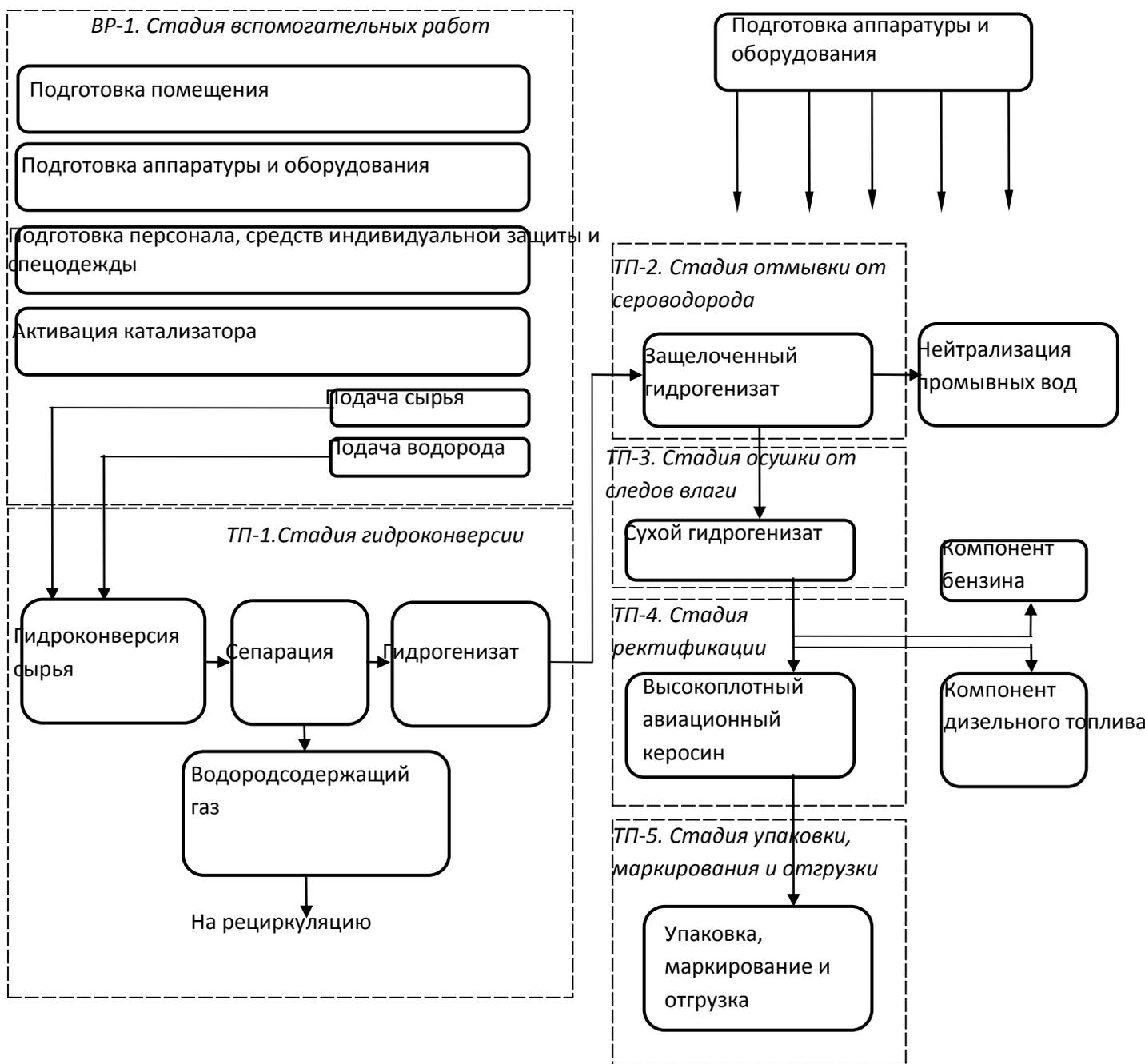


Рисунок 1 - Технологическая схема производства

#### 4 Аппаратурная схема производства и основное оборудование

Стадия гидроконверсии проводится на экспериментальной лабораторной установке получения низкозастывающих моторных топлив из растительного и нефтяного сырья. Чертеж общего вида представлен на рисунке 2. Её структурная схема представлена на рисунке 3.

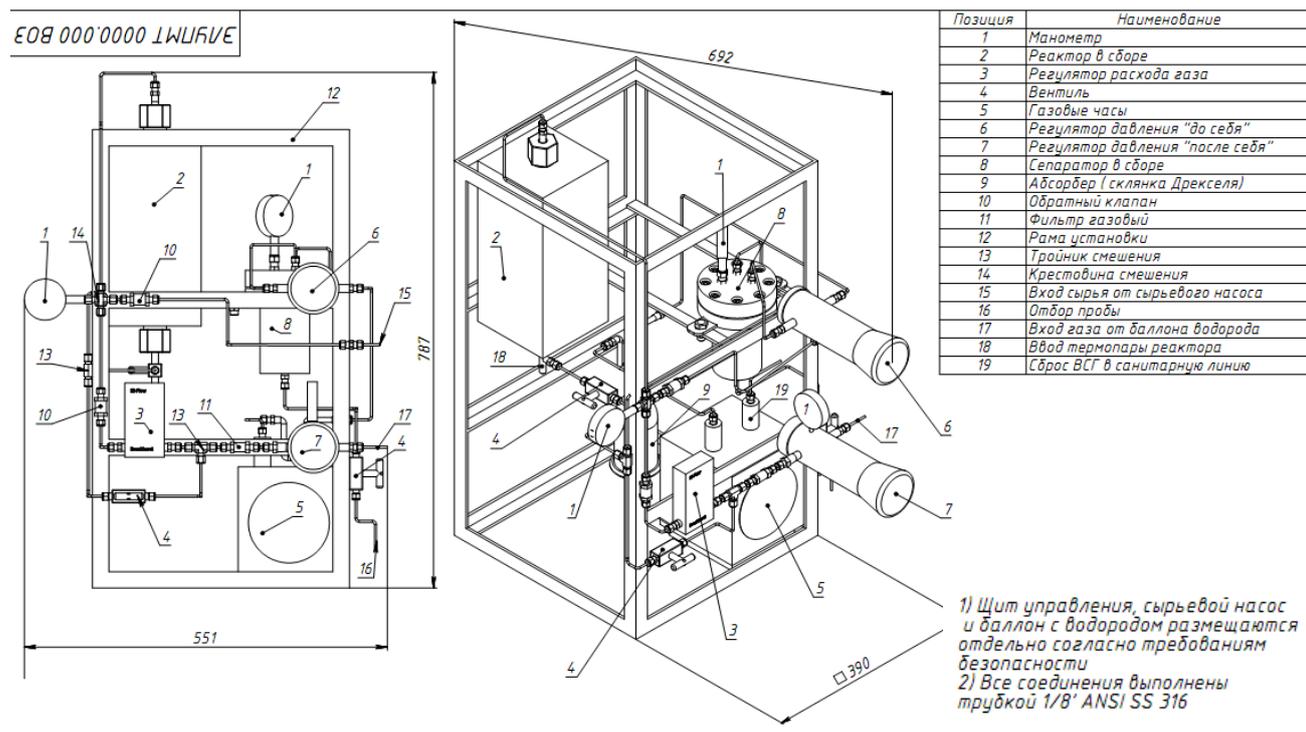


Рисунок 2 – Чертеж общего вида экспериментальной лабораторной установке получения низкозастывающих моторных топлив из растительного и нефтяного сырья

Стадия ректификации проводится с использованием стандартной лабораторной техники – прибора для ректификации, представленного на рисунке 4.

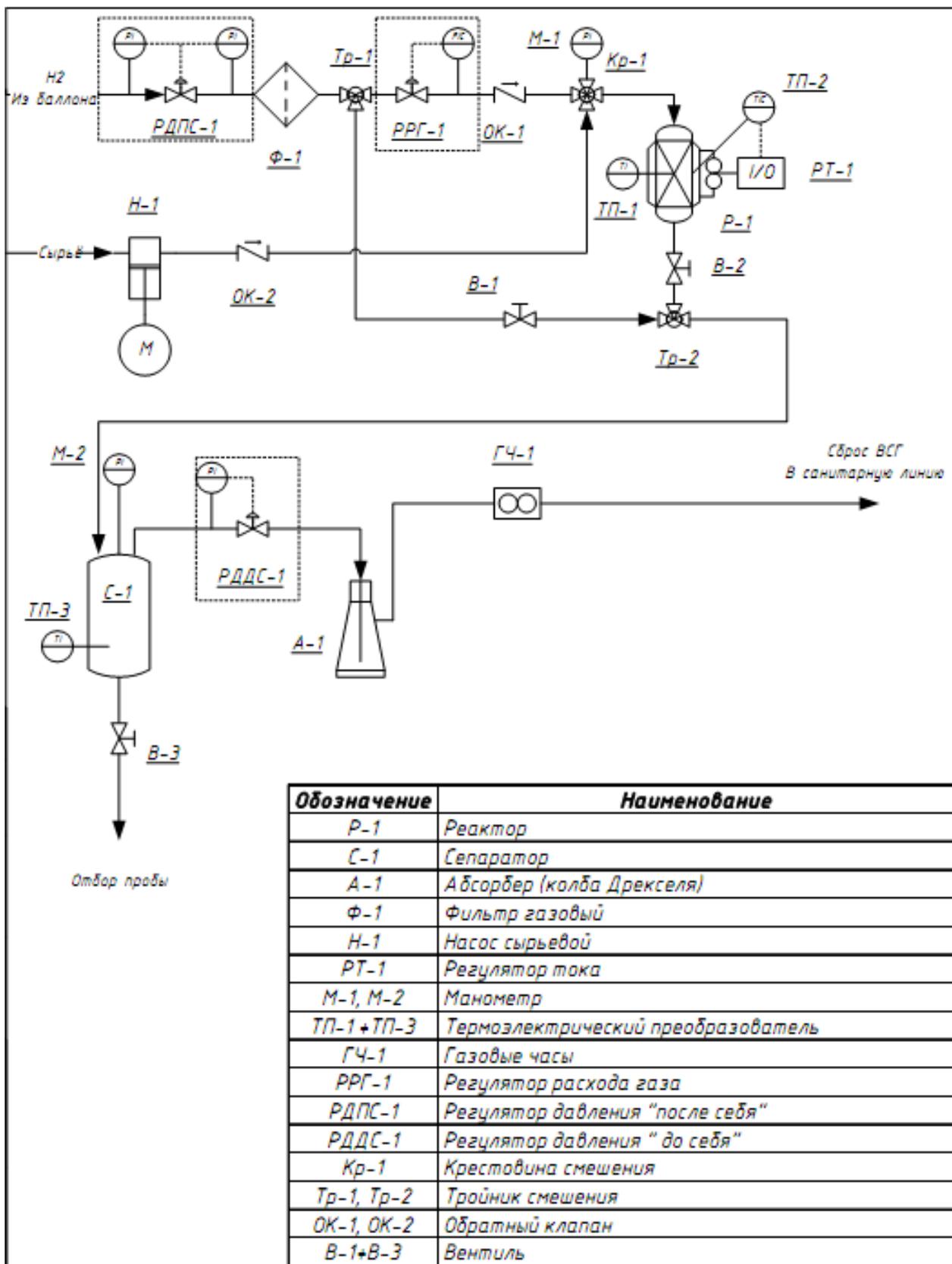


Рисунок 3 – Структурная схема экспериментальной лабораторной установки получения низкозастывающих моторных топлив из растительного и нефтяного сырья

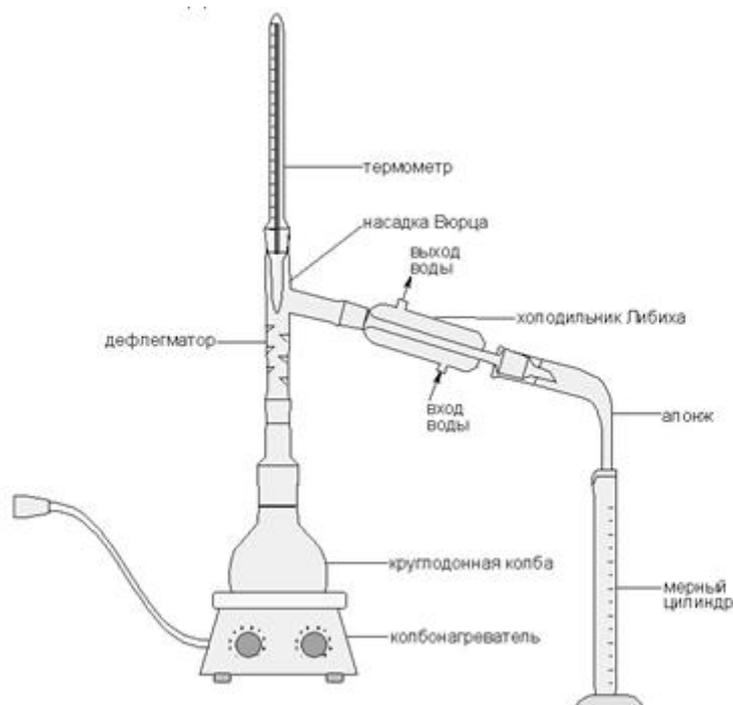


Рисунок 4 – Принципиальная схема прибора для ректификации

## 5 Характеристика сырья, вспомогательных материалов, полупродуктов

### Характеристика сырья:

В качестве исходного сырья используется легкий газойль каталитического крекинга с температурой кипения 155-380°C, плотность не менее 0,875 г/см<sup>3</sup>, содержанием серы не более 0,4 % масс., содержанием ароматических углеводородов не менее 35% и иодным числом не более 12 г I<sub>2</sub>/100г топлива.

### Характеристика вспомогательных материалов:

Используется водород марки А, ГОСТ 3022-80 с чистотой 99,99%;

Дистиллированная вода;

Гидроксид натрия химически чистый по ГОСТ 4328-77, с массовой долей NaOH не менее 99 %.

Молекулярные сита 3А по ТУ 2161-126-05766575-2005 с размером гранул 1,6±0,3 мм.

## 6 Описание технологической схемы

## BP-1 Вспомогательные работы

### BP-1.1 Подготовка помещения

Подготовка помещения проводится в соответствии с Техническим кодексом установившейся практики (ТКП 030-2006 (020040)).

### BP -1.2. Подготовка аппаратуры и оборудования

Подготовка аппаратуры и оборудования проводится в соответствии с требованиями ТКП 030-2006. Оборудование должно содержаться в вымытом и сухом состоянии.

### BP -1.3. Подготовка персонала, средств индивидуальной защиты и спецодежды.

Согласно ТКП 030-2006 персонал должен обладать необходимой квалификацией и практическим опытом, а также должен быть ознакомлен с Руководством по эксплуатации экспериментальной лабораторной установки получения низкозастывающих моторных топлив из растительного и нефтяного сырья ЭЛУПМТ.0000.000, настоящим Регламентом и Инструкцией по технике безопасности.

### BP-1.4. Активация катализатора.

Перед подачей сырья с целью его гидроконверсии, катализатор предварительно подвергают активации. Для этого после загрузки в реактор катализатора NiW/SBA-15\_ZSM-5 размером зерен 1-1,6 мм., пускают ток водорода при 20 атм., со скоростью нагревания 25°C/час поднимают температуру до 140°C и выдерживают при этой температуре в течение 4 часов. Затем давление в системе повышают до 50 атм и подают ЛГКК, содержащий 1% диметилдисульфида с объемной скоростью 0,5ч<sup>-1</sup>. При этом температуру в реакторе повышают до 340°C со скоростью 25°C/час. По достижении заданной температуры меняют сырьё на ЛГКК и пропускают его при этой температуре 8 часов. После активационной предобработки повышают давление до 100 атм. и температуру до 360 °C в соответствии с условиями каталитического эксперимента.

ВР-2 Подача сырья и водорода.

ВР-2.1 Подача сырья.

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

ВР-2.2 Подача водорода.

Водород подается из баллонов высокого давления (рис.4) и поступает на регулятор давления «после себя» РДПС-1. Водород в систему дозируется регулятором расхода водорода РРГ-1 с соотношением водород:сырьё = 1200:1, обеспечивающим подачу газа с точностью до 1 мл/мин после регулятора РДПС-1, который, в свою очередь, обеспечивает заданное давление в системе до реактора с точностью до 0,1 МПа. Реакционный водород перед регулятором расхода проходит фильтр Ф-1, который служит затвором, исключающим попадание жидких продуктов и растворителей, после промывки установки, в линию водорода высокого давления.

ТП-1 Гидроконверсия сырья.

Реактор гидроконверсии Р-1 представляет собой пустотельный аппарат, выполненный из коррозионостойкой стали. Обогрев реактора при заданной температуре 360 °С осуществляется электрической печью, расположенной по длине реактора, обеспечивающей перепад температур по высоте реактора не более 10 °С. Термопара ТП-1 установлена вдоль осевой линии внутри реактора в специальном кармане. Измеряющий спай термопары находится в геометрическом центре слоя катализатора. Температуру на внешней стенке реактора контролирует термопара ТП-2. Регулирование температурного режима в реакторе осуществляется по показаниям наружной термопары с учетом показаний внутренней термопары.

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, а также посредством этого вентиля отбирается гидрогенизат для наработки сырья.

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 Дрекслея, 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 рецикл, на свечу, в санитарную линию или на анализ.

ТП-2 Стадия отмывки от сероводорода.

Отобранные через вентиль В-3 в процессе каталитического эксперимента гидрогенизаты отмывают от растворенного в них сероводорода в делительной воронке, для чего в неё помещают равные объемы пробы и 10% водного раствора гидроксида натрия, интенсивно взбалтывают в течение 2 минут, давая время для полного разделения фаз (2-5 мин), после чего водную фазу удаляют. Повторяют указанную выше операцию еще один раз, а затем раствор гидроксида натрия

заменяют дистиллированной водой и так отмывают гидрогенизат не менее 5 раз до нейтральной реакции промывных вод (контроль с помощью индикатора фенолфталеина, который не должен окрашивать промывные воды в бледно –малиновый или розовый цвет). Удалив таким образом сероводород получают защелоченный гидрогенизат.

ТП-3 Стадия осушки от следов влаги.

После удаления  $H_2S$  защелоченный гидрогенизат обезвоживают над предварительно высушенными молекулярными ситами  $3\text{\AA}$  для удаления следов влаги, для чего помещают на дно емкости с защелоченным гидрогенизатом сита  $3\text{\AA}$  из расчета 5 г /100 г защелоченного гидрогенизата. Емкость интенсивно встряхивают в течение 10 сек через каждый час с целью эффективного перемешивания. Через 12 часов удаление влаги считается полным с получением сухого гидрогенизата.

ТП-4 Стадия ректификации.

Выделением целевой фракции проводят на приборе для ректификации (ректификационной колонне), отбирая необходимую фракцию  $150(190)\text{-}270\text{C}^\circ\text{C}$ , контролируя её по термометру. Нагрев емкости с сухим гидрогенизатом лучше проводят в присутствии небольшого количества кипелок. проводят

ТП-5 Стадия упаковки, маркировки и отгрузки

Отобранную целевую фракцию упаковываются в стеклянные бутылки с пластиковыми герметично закрывающимися крышками совместно с сопроводительной этикеткой по форме:

№ образца - Аббревиатура продукта (ВАК) - Дата упаковки

Отгрузка производится в соответствии с актом приема-передачи.

## 7 Материальный баланс

Сырье, %масс.		Продукты, %масс.	
<i><u>ТП-1 Стадия гидроконверсии</u></i>			
Легкий газойль каталитического крекинга	89,1	Гидрогенизат	88,6
Водород очищенный	10,9	Водородсодержащий газ	11,4
ИТОГО:	100,0	ИТОГО:	100,0
<i><u>ТП-2 Стадия отмывки от сероводорода</u></i>			
Гидрогенизат	100,0	Защелоченный гидрогенизат	99,4
		Потери безвозвратные	0,6
ИТОГО:	100,0	ИТОГО:	100,0
<i><u>ТП-3 Стадия осушки от следов влаги</u></i>			
Защелоченный гидрогенизат	100,0	Сухой гидрогенизат	99,7
		Потери безвозвратные	0,3
ИТОГО:	100,0	ИТОГО:	100,0
<i><u>ТП-4 Стадия ректификации</u></i>			
Сухой гидрогенизат	100,0	Компонент бензина	28,4
		Компонент дизельного топлива	36,7
		Высокоплотный авиационный керосин	34,4
		Потери	0,5
ИТОГО:	100,0	ИТОГО:	100,0
<i><u>Общий баланс по сырью</u></i>			
Легкий газойль каталитического крекинга	100,0	Высокоплотный авиационный керосин	33,9

## 8 Переработка и обезвреживание отходов производства

На стадии ТП-1 водородсодержащий газ может быть направлен на рециркуляцию. В случае отсутствия рецикла газы гидроконверсии могут быть направлены на свечу или в санитарную линию. Образующийся в процессе гидроконверсии сероводород абсорбируется в склянке Дрекслея раствором щелочи. Жидкость из адсорбера периодически переливают в технологическую тару и сдаются на утилизацию в установленном порядке.

Образующиеся на стадии ТП-2 щелочные отходы сдаются на утилизацию в установленном порядке.

Молекулярные сита 3А, задействованные на стадии ТП-3 подлежат регенерации выдерживанием в сушильном шкафу или муфельной печи, после чего могут быть задействованы для повторного (многократного) использования без потери своих адсорбционных свойств.

На стадии ТП-4 помимо целевой фракции высокоплотного авиационного керосина остаются бензиновая и дизельная фракция. Благодаря своим низкотемпературным свойствам и высоким экологическим характеристикам они являются высокоценным побочным продуктом и востребованы в качестве компонентов бензина и дизельного топлива.

## 9 Охрана окружающей среды

Образующиеся в процессе производства отходы могут загрязнять окружающую среду в связи с чем должны быть подвергнуты процессам переработки и обезвреживанию, как описано в п.7 настоящего лабораторного регламента.

## 10 Безопасная эксплуатация производства

В процессе работы необходимо соблюдать требования действующих норм и правил техники безопасности, пожарной безопасности, промышленной санитарии и охраны труда ГОСТ ССБТ (серия 12), ГОСТ ИСО/ТО 12100-1-2001, ГОСТ ИСО/ТО 12100-2-2002, следовать «Правилам технической эксплуатации электроустановок потребителей» и «Правилам техники безопасности при эксплуатации электроустановок потребителей», «Правилам техники безопасности при работе в химической лаборатории», «Правилам техники безопасности

техническим персоналом, ознакомленным с Руководством по эксплуатации ЭЛУПМТ.0000.000 РЭ и прошедшим инструктаж по правилам электробезопасности при работах с электроустановками до 1000В.

11 Информационные материалы

Настоящий регламент разработан в Лаборатории химии углеводов №4 ИНХС РАН.

Разработчики:

Ведущий научный сотрудник, к.х.н.

Младший научный сотрудник



Куликов А.Б.

Самойлов В.О.

Приложение Б  
Лабораторный регламент конверсии биомассы масляных культур в  
липиды грибов



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

 Мурадов А.В.

30 ноября 2015 г.

ЛАБОРАТОРНЫЙ РЕГЛАМЕНТ  
конверсии биомассы масличных культур в липиды грибов  
ЛР-0074-2015-1

срок действия регламента:  
до 31 декабря 2016 г.

## СОДЕРЖАНИЕ

1 Характеристика готового продукта.....	167
2 Технологическая схема получения липидной фракции из биомассы масличных культур.....	168
3 Аппаратурная схема производства и спецификация оборудования.....	169
4 Характеристика сырья, вспомогательных материалов, полупродуктов.....	172
5 Описание процесса получения.....	172
6 Материальный баланс.....	175
7 Переработка и обезвреживание отходов производства.....	175
8 Охрана окружающей среды .....	176
9 Техничко-экономические нормативы.....	176
10 Контроль процесса получения.....	177
11 Безопасная эксплуатация производства.....	177
12 Информационные материалы.....	178

## 1 Характеристика готового продукта

Липиды грибов (липидная фракция грибов) – смесь неполярных жиров, продуцируемых базидиальными грибами, представляющих собой триглицериды жирных кислот, являются перспективным сырьем для производства биотоплив каталитическими методами.

Липиды грибов, предназначенные для каталитической переработки, не должны содержать в своем составе элементов-каталитических ядов, в первую очередь серы и фосфора.

По органолептическим показателям липиды грибов должны отвечать следующим требованиям:

вид и цвет – маслянистая густая жидкость желтоватого или красноватого цвета;

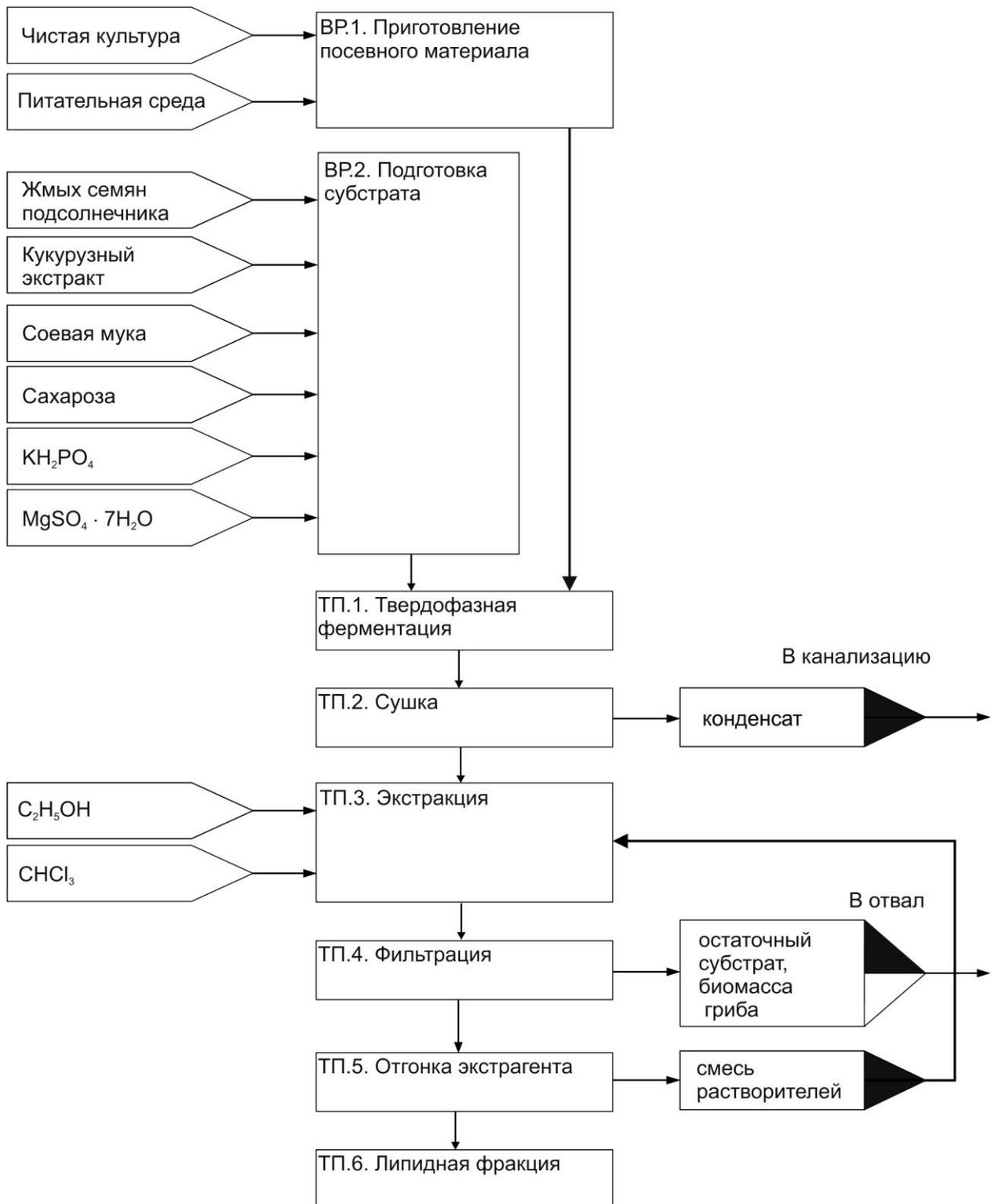
цвет – не интенсивнее светло-оранжевого, окраска обусловлена наличием свойственных для базидиальных грибов пигментов;

структура – однородная, гомогенная;

запах – насыщенный запах свежих грибов, запах растворителя указывает на недостаточную степень удаления экстрагента, что недопустимо;

механические примеси – не допускаются.

## 2 Технологическая схема получения липидной фракции из биомассы масличных культур



### 3 Аппаратурная схема производства и спецификация оборудования

Процесс проводится с использованием стандартной лабораторной техники, с использованием следующего оборудования:

Таблица 1 – Спецификация технологического оборудования

№	Наименование	Количество единиц	Материал рабочей зоны способ защиты	Техническая характеристика	Регистрационный номер
1	2	3	4	5	6
1	Шкаф сушильный СНОЛ-3,5.3,5.3,5/3,5-И2	1	Нержавеющая сталь	Номинальное напряжение, В – 220; Мощность, кВт -1,0; диапазон температуры, °С – 50-200	–
2	Стерилизатор медицинский паровой	1	Нержавеющая сталь	Типа АВК. Номинальное напряжение, В – 380; Мощность, кВт -5,0;	–
3	Настольная центрифуга	1	Алюминиевый сплав	Максимальная скорость вращения ротора – 6000 об/мин; объем загружаемой пробы – 600 мл.	–
4	Весы лабораторные GF-300	1	Нержавеющая сталь	Наибольший предел взвешивания – 300 г. Дискретность – 0,001 г	–
5	Ламинарный шкаф (бокс) ЛШ1	1	Нержавеющая сталь	Клас защиты-2А. Класс чистоты – 2 ИСО. Тип фильтра – НЕРА. Номинальное напряжение, В – 220.	–

№	Наименование	Количество единиц	Материал рабочей зоны способ защиты	Техническая характеристика	Регистрационный номер
1	2	3	4	5	6
6	Облучатель бактерицидный настенный ОБН-150	8	–	Количество источников излучения -2. Излучение длиной волны 253,7 Нм	–
7	Термостат лабораторный с охлаждением MIR-253	1	Нержавеющая сталь	Полезный объем - 254 л; диапазон температуры от -10 °С до +50 °С; потребляемая мощность: 2,92 кВт	–
8	Безмасляный компрессор с прямым приводом	2	Магниевый сплав	Производительность, м3/мин: 0,179; давление, бар: 8; мощность двигателя, кВт: 1,1; напряжение сети / фаза: 220 / 1	–
9	Автоклавируемый ферментер	1	Стекло, нержавеющая сталь	Объем сосуда, л: 1,3; рабочий объем, л: 0,4 – 1,0	–
10	Автоклавируемый ферментер	1	Стекло, нержавеющая сталь	Объем сосуда, л: 30; рабочий объем, л: 7 – 22,5	–
11	pH-метр ИТ-1101	1	Стекло	Рабочий диапазон: 0,0-14,0 рН; -5 ... +80,0 °С; разрешение: 0,01 рН; 0,1 °С	–

№	Наименование	Количество единиц	Материал рабочей зоны способ защиты	Техническая характеристика	Регистрационный номер
1	2	3	4	5	6
12	Вакуумный насос пластинчато-роторный 2НВР-5ДМ	1	Сталь	Предельное остаточное давление: 0,01 мм рт.ст. Наибольшее давление паров воды на входе: 20 мм рт.ст. Скорость откачки: 19,8 м <sup>3</sup> /ч	–
13	Плитка электрическая бытовая	1	Сталь	Номинальное напряжение, В – 220. Единовременно потребляемая мощность, кВт - 5,5-8,5	–
14	Шейкер-инкубатор BioSan ES-20/60	1	Нержавеющая сталь	диапазон регулирования оборотов – 50-250 об./мин. Диаметр орбиты – 20 мм, Диапазон регулировки температуры +25 °С...+60 °С	–
15	Ротационный испаритель Heidolph Hei-VAP	1	Боросиликатное стекло	нагрев бани, – от 20 до 210 °С с шагом 1 °С; скорость вращения ротора – 20-28 об/мин. Должен быть оснащен системой непрерывной подачи фильтрата на отгонку под действием вакуума.	–

#### 4 Характеристика сырья, вспомогательных материалов, полупродуктов

Таблица 2 – Требования к качеству сырья, материалов и полупродуктов

Наименование	Обозначение НД	Сорт или артикул	Показатели, обязательные для проверки	Примечание
1	2	3	4	5
Сахароза	ГОСТ 5833-75	ХЧ	–	–
Магний сернокислый 7-водный	ГОСТ 4523-77	ХЧ	–	–
Калий фосфорнокислый однозамещенный (KН <sub>2</sub> РO <sub>4</sub> )	ГОСТ 4198-75	ХЧ	–	–
Экстракт кукурузный	ТУ У 18.243-95	–	–	–
Соевая мука	ГОСТ 3898-56	Обезжиренная, высший сорт	–	–
Этанол	ГОСТ Р 55878-2013	«Экстра»	Объемная доля этилового спирта (по удельному весу)	–
Хлороформ	ГОСТ 20015-88	Очищенный, высший сорт	Удельный вес	–
Ткань фильтровальная	ТУ 8378-007-0327600-05	ТЛФ-5-1	Однородность	–

#### 5 Описание процесса получения

ВР.1: В качестве продуцента используют штамма базидиомицета *Fomitopsis pinicola* F-128.

Жидкий посевной материал выращивают в течение 3 суток в качалочных колбах объемом 750 мл. Посевная жидкая среда содержит глюкозу или сахарозу, источник азота соевую муку и, или кукурузный экстракт), дигидрофосфат калия и сульфат магния. Для посевной жидкой среды в качестве источника углерода используют глюкозу из расчета 20 г/л, источника азота – соевую муку из расчета 10 г/л, дигидрофосфат калия из расчета 2,5 г/л, семиводный сульфат магния из расчета 0,25 г/л.

В каждую колбу наливают 100 мл посевной жидкой среды. Среду стерилизуют в автоклаве при 1,2 атм. 30 минут. Колбы со средой

охлаждают до комнатной температуры и засевают культурой гриба из пробирки с агаризованной средой – картофельно-глюкозным агаром.

Предварительно выращивают культуру гриба в пробирке при 25° С в течение 7 суток. Засев проводят из расчета ¼ пробирки на колбу со 100 мл среды. Проводят выращивание жидкого посевного материала 3 суток в колбах на роторной качалке со скоростью вращения 220 об/мин, при температуре 25°С.

ВР.2. Жмых семян подсолнечника при подготовке к процессу ферментации просеивают, разбивая крупные комки, параллельно готовят жидкую питательную основу, содержащую необходимые для грибов факторы роста и способствующую значительному сокращению времени полной колонизации субстрата. Состав жидкой питательной основы:

Кукурузный экстракт – 14 г/л,

Соевая мука – 22 г/л,

Глюкоза (сахароза) – 10 г/л,

$\text{KН}_2\text{PО}_4$ , – 13,6 г/л,

$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ , – 0,25г/л.

Жидкую питательную основу и субстрат стерилизуют в автоклаве при 1,2 атм 30 минут отдельно, смешивают после охлаждения (100 мл основы на 1 кг субстрата) в асептических условиях и засевают жидким трехдневным посевным материалом из расчета 10% жидкого посевного материала на объем субстрата.

ТП.1. . Ферментационный процесс на твердой среде проводят на стенде твердофазной ферментации при температуре 25 °С и периодическом перемешивании субстрата. Культивирование проводят 10 суток.

ТП.2. После окончания ферментации субстрат с мицелием распределяют на поддоне тонким слоем и высушивают при температуре 40-50 °С в течение 18 часов.

ТП.3. Высушенный субстрат подвергают экстракции смесью этанол-хлороформ (в соотношении 1:2 по массе) с использованием стандартной лабораторной техники.

ТП.4. Производят фильтрование через лавсановую ткань, отжимая субстрат от растворителя. Промывают на фильтре один раз.

ТП.5. Часть фильтрата помещают в круглодонную колбу объемом 4 л и производят отгонку растворителей на ротационном испарителе при температуре водяной бани не более 50 °С с непрерывным добавлением свежего фильтрата под действием вакуума с использованием соответствующей системы. Полученную смесь растворителей направляют на стадию ТП.3. В колбе после отгонки растворителей получают липидную фракцию.

Таблица 3.1 – Количество израсходованных при производстве сырья и материалов (суммарно)

Наименование сырья	Содержание основного вещества, %	Израсходовано				
		Масса			объем, л	количество, шт.
		кг	кг основного вещества	кг/моль		
1	2	3	4	5	6	7
Сахароза	100	0,01	0,01	–	–	–
КН <sub>2</sub> РО <sub>4</sub>	100	0,0016	0,0016	0,136	–	–
МgSO <sub>4</sub> · 7Н <sub>2</sub> О	100	0,00025	0,00025	0,246	–	–
Соевая мука	100	0,022	0,022	–	–	–
кукурузный экстракт	100	0,014	0,014	–	–	–
Вода водопроводная	100	1	1	0,018	1	–
Этанол	96,2	8,67	8,23	0,046	10,86	–
Хлороформ	100	32,9	32,9	0,119	22,74	–

Таблица 3.2 - Количество полученных продуктов, полупродуктов, отходов (суммарно)

Наименование сырья	Содержание основного вещества, %	получено				
		Масса			объем, л	количество, шт.
		кг	кг основного вещества	кг/моль		
1	2	3	4	5	6	7
<b>ПРОДУКТЫ</b>						

Липидная фракция грибов	100	1	1	–	–	–
ПОЛУПРОДУКТЫ						
-	-	-	-	-	-	-
ОТХОДЫ						
Остаточный субстрат	–	8,57	8,57	–	–	–
Биомасса гриба						
Водный конденсат	100	1,48	1,48	0,018	–	–

#### 6 Материальный баланс

Таблица 3 – Материальный баланс

ИЗРАСХОДОВАНО		ПОЛУЧЕНО	
Наименование сырья и полупродуктов	Значение	Наименование конечного продукта, отходов и потерь	Значение
Жмых семян подсолнечника	10		
Сахароза	0,01		
КН <sub>2</sub> РО <sub>4</sub>	0,0016		
MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	0,00025		
Соевая мука	0,022	Смесь этанол-хлороформ	41,57
кукурузный экстракт	0,014		
Вода водопроводная	1		
Этанол	8,67	Биомасса гриба	8,57 (суммарно)
		Остаточный субстрат	
Хлороформ	32,9	Водный конденсат	1,48
		Липидная фракция	1
ИТОГО	52,62	ИТОГО	52,62

#### 7 Переработка и обезвреживание отходов производства

Все выбросы стоки и отходы, образующиеся в процессе получения переработки биомассы масличных культур в липиды грибов, не опасны и могут быть легко утилизированы.

Остаточный субстрат в смеси с биомассой, отделяющийся на стадии ТП.4., может быть использован для получения компоста или жидких органо-минеральных удобрений. Отдельное внимание следует уделить удалению следов растворителей, оставшихся после стадии фильтрования. В лабораторных объемах количеством потерь экстрагента можно пренебречь, но при проведении промышленных пробегов с

целью соблюдения экологических норм и достижению необходимых показателей необходимо предусмотреть стадию отделения экстрагента на аппарате центробежной сушки вслед за стадией фильтрации.

Водяной конденсат, собираемый на стадии ТП.2 осушки субстрата, не содержит токсичных примесей и по составу похож на талую воду. Может быть направлен непосредственно в городскую канализацию.

## 8 Охрана окружающей среды

Процесс биотехнологической переработки твердых субстратов в липиды грибов является экологически безопасным, а, следовательно, не требует проведения дополнительных мероприятий по обезвреживанию опасных выбросов и отходов. В ходе процесса не образуется токсичных выбросов и сливов.

Используемые в процессе микроорганизмы отнесены к непатогенным, поэтому не существует риска биологического заражения при попадании их в окружающую среду в активном жизнеспособном виде. Следовательно, вся биомасса, незадействованная в процессе переработки может быть утилизирована без предварительной термической обработки.

## 9 Техничко-экономические нормативы

По результатам лабораторных исследований установлено, что максимальный выход липидной фракции составляет 10,6 % от массы взятого субстрата мас. поскольку показания варьируются в пределах 1 % от опыта к опыту, для расчета целесообразно взять среднее значение 10,0%.

Теоретический расходный коэффициент ( $K_m$ ) – 1,38

Регламентный расходный коэффициент ( $K_p$ ) – 0,72

Коэффициент полезного использования сырья ( $K_{исп.}$ ) – 1,92.

## 10 Контроль процесса получения

Таблица 4 – Контрольные точки процесса конверсии биомассы масличных культур

Наименование стадий, места измерения параметров или отбора проб	Наименование объекта контроля	Наименование контролируемого параметра, единицы измерений	Регламентированный норматив (значение параметра)	Методы и средства контроля
1	2	3	4	5
ВР.1.	Жидкий посевной материал	Чистота культуры	Отсутствие бактериальных заражений	Оптический микроскоп с фазовым контрастом
ТП.1.	Субстрат,	Чистота культуры	Отсутствие	Визуальный
	колонируемый мицелием		поражения мицелия базидиомицета бактериями или плесневыми грибами	осмотр
ТП.5.	Липидная фракция	Выход липидной фракции	10 г/л	–

## 11 Безопасная эксплуатация производства

При проведении работ персонал обязан соблюдать правила техники безопасности согласно «Правилам технической эксплуатации электроустановок потребителей» и «Правилам техники безопасности при эксплуатации электроустановок потребителей», «Правилам техники безопасности при работе в химической лаборатории», «Правилам техники безопасности при работе на электропечах, термостатах и сушильных шкафах», «Правилам техники безопасности при работе в вытяжном шкафу».

## 12 Информационные материалы

Настоящий регламент разработан в Лаборатории биотехнологии для нефтяной и газовой промышленности РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина в период с сентября по ноябрь 2015 года.

Научный руководитель НИР  
профессор, д.х.н.



Винокуров В.А.

Разработчики:

Старший научный сотрудник, к.х.н.

Старший научный сотрудник, к.х.н.

Младший научный сотрудник, к.т.н.



Барков А.В.

Иванов Е.В.

Зиангирова М.Ю.

## Приложение В

Акт наработки экспериментального образца высокоплотного  
керосина из нефтяного сырья

СОГЛАСОВАНО

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



В.В. Лунин

«15» декабря 2015 г.

М.П.

АКТ

Акт наработки экспериментального образца  
арктического топлива из нефтяного сырья

«14» декабря 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 представлен экспериментальный образец 2-АДТ-14.12.2015 арктического топлива из нефтяного сырья, созданный 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., Лабораторный регламент получения экспериментальных образцов высокоплотного авиационного керосина из нефтяного сырья МРВЕ.81101.00016 и техническое задание.

2. Комиссией установлено:

2.1. Экспериментальный образец 2-АДТ-14.12.2015 арктического топлива из нефтяного сырья получен в соответствии с лабораторным регламентом получения экспериментальных образцов низкозастывающих топлив - дизельного арктического топлива из нефтяного сырья МРВЕ.81101.00016 на экспериментальной лабораторной установке получения низкозастывающих моторных топлив из растительного и нефтяного сырья ЭЛУПМТ.0000.000 в период с 05.12.2015 г. по 14.12.2015 г. в лаборатории химии углеводородов №4 ИНХС РАН.

2.2. Объем экспериментального образца 2-АДТ-14.12.2015 составляет 0,52 л.

3. Выводы.

3.1. Представленный образец 2-АДТ-14.12.2015 арктического топлива из нефтяного сырья получен в соответствии с лабораторным регламентом МРВЕ.81101.00016.

3.2 Представленный образец 2-АДТ-14.12.2015 высокоплотного керосина из нефтяного сырья пригоден для исследовательских испытаний в соответствии с Программой и методиками испытаний.

Председатель комиссии



С.В.Антонов

Члены комиссии



М.А.Кипнис



Н.В.Колесниченко



З.М.Букина

## Приложение Г

Программа и методики исследовательских испытаний  
экспериментальных образцов низкозастывающих моторных топлив -  
арктического дизельного топлива и высокоплотного авиационного  
керосина

## 1 Объект исследовательских испытаний

1.1 Образцы экспериментальных низкозастывающих моторных топлив, предоставленных ФГБОУ «МГУ им. М.В. Ломоносова» в соответствии с договором на выполнение прикладных научных исследований № 0983-2014/4455/340 от 19.12.2014.

## 2 Цели и задачи исследовательских испытаний

2.1 Исследовательские испытания проводятся с целью оценки соответствия физико-химических показателей и эксплуатационных свойств экспериментальных образцов низкозастывающих моторных топлив – арктического дизельного топлива и высокоплотного авиационного керосина из нефтяного и непищевого растительного сырья требованиям ТЗ.

2.2 Основными задачами испытаний являются:

- оценка качества экспериментальных образцов низкозастывающих моторных топлив в объеме требований ТЗ;
- оценка качества экспериментальных образцов низкозастывающих моторных топлив исследовательскими методами;
- оформление протоколов испытаний экспериментальных образцов топлив, анализ и обобщение результатов испытаний с оформлением отчета по исследовательским испытаниям и степени пригодности испытанных образцов в качестве базового топлива.

## 3 Общие положения

3.1 Экспериментальные образцы низкозастывающих моторных топлив – арктического дизельного топлива и высокоплотного авиационного керосина из нефтяного и непищевого растительного сырья подлежат обязательному контролю предприятием-изготовителем.

3.2 До начала исследовательских испытаний в ФГУП «НИИСУ» должны быть представлены следующие документы:

- акты изготовления экспериментальных образцов топлив с кратким описанием технологического процесса;

- анализ качества на экспериментальные образцы топлив и сырьевые компоненты.

4.3 При проведении исследовательских испытаний экспериментальных образцов в качестве норм по показателям качества принимаются нормы ТЗ.

## 5 Объем и условия испытаний

5.1 Оценка показателей качества экспериментальных образцов низкозастывающих моторных топлив в объеме требований ТЗ (табл.1, 2).

Таблица 1 – Технические требования, предъявляемые к экспериментальным образцам низкозастывающих дизельных топлив

№	Наименование показателей	Норма ТЗ	НД, метод
1	Содержание ароматических соединений, % об.	Не более 5,0	По ГОСТ Р ЕН 12916 или исследовательским методом
2	Кинематическая вязкость при 20° С, мм <sup>2</sup> /сек	Не более 4,0	ГОСТ 33
3	Содержание серы, % мас.	Не более 0,001	ГОСТ Р 53203
4	Цетановое число	Не менее 50	Расчетным

№	Наименование показателей	Норма ТЗ	НД, метод
			методом
5	Пределная температура фильтруемости, °С	Не выше минус 50	ГОСТ 22254
6	Температура помутнения	Не выше минус 40	ГОСТ 5066 (метод Б)
7	Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле, °С	Не ниже 30	ГОСТ 6356

Таблица 2 – Технические требования, предъявляемые к  
экспериментальным образцам низкозастывающих реактивных топлив

№	Наименование показателей	Норма ТЗ	НД, метод
1	Содержание ароматических соединений, % об.	Не более 5,0	По ГОСТ Р ЕН 12916 или исследовательским методом
2	Кинематическая вязкость при минус 40° С, мм <sup>2</sup> /сек	Не более 16,0	ГОСТ 33
3	Содержание серы, % мас.	Не более 0,001	ГОСТ Р 53203
4	Высота некопящего пламени, мм	Не менее 20	ГОСТ 4338
5	Температура начала кристаллизации, °С	Не выше минус 60	ГОСТ 5066 (Б),
6	Температура вспышки, определяемая в закрытом		ГОСТ 6356

№	Наименование показателей	Норма ТЗ	НД, метод
	тигле, °С	Не ниже 45	
7	Плотность при 15 °С, кг/м <sup>3</sup>	Не более 0,81	ASTM D 4052
8	Теплота сгорания, кДж/кг	Не ниже 42900	ГОСТ 11065

5. Дополнительные методы испытания экспериментальных образцов низкозастывающих моторных топлив

Таблица 3- Дополнительные методы испытаний моторных топлив

№	Показатель	Нормативный документ на метод (метод определения)
1	Фракционный состав	ГОСТ 2177–99 (метод А )
2	Плотность при 15 °С, кг/м <sup>3</sup>	ASTM D 4052
3	Элементный состав (CNHS)	ASTM D 5291
4	Зольность	ГОСТ 1461
5	Анилиновая точка	ГОСТ 12329
6	Массовая доля полициклических ароматических углеводородов, %	Методом инфракрасной спектроскопии на Фурье-спектрометре
7	Противоизносные свойства	ГОСТ 9490
8	Коррозия медной пластинки	ГОСТ 32392, ГОСТ 6321
9	Массовая доля воды, мг/кг	Качественный анализ «по потрескиванию»

Примечание: в зависимости от результатов испытаний образцов показатели табл. 3 могут быть заменены на другие или исключены.

## 6 Материально-техническое обеспечение испытаний

6.1 Доставку образцов топлив организациям-участникам настоящей программы организует предприятие – изготовитель с обязательным представлением документов, указанных в п. 4.2.

## 7 Метрологическое обеспечение испытаний

7.1 Для испытаний применяются исправные средства измерений, прошедшие установленным порядком поверку, и испытательное оборудование, аттестованное согласно требованиям ГОСТ Р 8.568.

## 8 Отчетность

8.1 По результатам испытаний ФГУП «НИИСУ» оформляет научно-технический отчет (с приложением протоколов испытаний) и представляет их заказчику.

## Приложение Д

Комплексная методика исследования углеводородного и химического  
состава топлив

Приложение

ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ  
«БОЛОГОЕНЕФТЕПРОДУКТ»

СОГЛАСОВАНО

Декан химического факультета  
МГУ им. М.В. Ломоносова  
В.В. Луни

«\_\_» декабря 2015 г.



УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор  
ООО «Бологоенепетпродукт»  
С.А. Орехова

«\_\_» ноября 2015 г.



**КОМПЛЕКСНАЯ МЕТОДИКА  
ИССЛЕДОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДНОГО  
И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА  
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ ТОПЛИВ**

Дата введения 2016-01-01

**Ключевые слова:** методика, углеводородный состав, химический состав, элементный состав, углеводородное топливо, дизельное топливо, реактивное топливо, физико-химические показатели, эксплуатационные свойства.

## Предисловие

1 РАЗРАБОТАНА Обществом с ограниченной ответственностью  
«Бологоенептепродукт» (ООО «Бологоенептепродукт»)

2 УТВЕРЖДЕНА ООО «Бологоенептепродукт»

3 ЗАРЕГИСТРИРОВАНА ООО «Бологоенептепродукт» за № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_ 2015 г.

## Содержание

1 Область применения .....	192
2 Нормативные ссылки .....	192
3 Термины, определения и сокращения .....	192
4 Общие положения .....	194
5 Перечень методов испытаний и порядок их применения при аналитическом контроле физико-химических показателей углеводородного и химического состава экспериментальных образцов дизельных топлив для арктических условий и авиации .....	194
6 Заключительные положения	204

## 1 Область применения

Настоящая комплексная методика распространяется на процедуры аналитического контроля физико-химических показателей углеводородного и химического состава экспериментальных образцов дизельных топлив для арктических условий и авиации, вырабатываемых из нефтяного и непищевого растительного сырья.

## 2 Нормативные ссылки

В настоящих методических указаниях использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 2517-85 Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб.

ГОСТ 1437-75 Нефтепродукты. Ускоренный метод определения серы.

ГОСТ 6370-83 Нефть, нефтепродукты и присадки. Метод определения.

ГОСТ 21534-76 Нефть. Метод определения хлористых солей.

ГОСТ 2477-65 Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды.

ГОСТ Р 51947-2002 Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии.

ГОСТ 11851-85 Нефть. Метод определения парафина.

ГОСТ Р 50802-95 Нефть. Метод определения сероводорода, метил- и этилмеркаптанов.

ГОСТ 52247-2004 Нефть. Метод определения хлорорганических соединений.

ГОСТ Р 53203-2008 Нефтепродукты. Определение серы методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии с дисперсией по длине волны.

ГОСТ Р 52660-2006 Топлива автомобильные. Метод определения содержания серы рентгенофлуоресцентной спектрометрией с дисперсией по длине волны.

ASTM D5291-10 Стандартный метод испытаний для определения содержания углерода, водорода и азота в нефтепродуктах и смазочных материалах.

ГОСТ ЕН 12916 Нефтепродукты. Определение типов ароматических углеводородов в средних дистиллятах. Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с детектированием по коэффициенту рефракции.

## 3 Термины, определения и сокращения

В настоящей комплексной методике применены следующие термины и определения:

3.1 Авиакеросин (реактивное топливо) – углеводородное топливо, предназначенное для применения в авиационных газотурбинных двигателях.

3.2 Дизельное топливо: углеводородное топливо, предназначенное для применения в поршневых двигателях с воспламенением от сжатия топливо-воздушной смеси.

3.3 Низкозастывающее топливо: углеводородное топливо, имеющее низкую отрицательную температуру застывания (для дизельного топлива) или температуру начала кристаллизации (для авиакеросина). В зависимости от требований нормативной документации на топливо, к низкозастывающим относятся топлива с температурой застывания (начала кристаллизации) ниже минус 50 °С или ниже минус 60 °С.

3.4 Сырьё нефтяного происхождения: фракции нефти (газового конденсата), полученные путём прямой перегонки и предназначенные для использования в качестве сырья при получении низкозастывающих авиакеросинов и дизельных топлив и/или их компонентов.

3.5 Сырьё растительного происхождения: растительные масла, высокоэнергетические липидные фракции продуктов жизнедеятельности грибов, являющиеся сырьём для технологических процессов получения компонентов жидких углеводородных топлив.

## 4 Общие положения

4.1 Аналитический контроль физико-химических показателей углеводородного и химического состава экспериментальных образцов дизельных топлив для арктических условий и авиации, производится при предварительной отработке технологии получения низкозастывающих авиакеросинов и дизельных топлив и/или их компонентов.

4.2 Целью определения физико-химических показателей углеводородного и химического состава экспериментальных образцов дизельных топлив для арктических условий и авиации в соответствии с настоящими методическими указаниями является оценка совершенства технологического процесса получения низкозастывающих авиакеросинов и дизельных топлив и/или их компонентов путём осуществления процессов гидроконверсии и гидроизодепарафинизации;

## 5 Перечень методов испытаний и порядок их применения при аналитическом контроле физико-химических показателей углеводородного и химического состава экспериментальных образцов дизельных топлив для арктических условий и авиации

5.1 Исследование экспериментальных образцов дизельных топлив для арктических условий и авиации производится в последовательности, в которой требуется минимально возможное количество продукта для получения требуемого объема информации.

5.2 Определение содержания ароматических соединений в образцах дизельных топлив и авиационных керосинов.

5.2.1 Определение содержания ароматических соединений в образцах дизельных топлив и авиационных керосинов по ГОСТ Р ЕН 12916 «Нефтепродукты. Определение типов ароматических углеводородов в средних дистиллятах. Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с детектированием по коэффициенту рефракции».

Сущность метода: образец определенной массы разбавляют гептаном, и известный объем полученного раствора вводят в высокоэффективный жидкостной хроматограф, снабженный полярной колонкой. Колонка обладает слабым сродством к неароматическим углеводородам, но обладает определенной селективностью в отношении ароматических углеводородов. Вследствие этого ароматические углеводороды (АУ) разделяются в зависимости от числа ароматических колец, то есть на соединения моно- (МАУ), ди- (ДАУ) и три- (ТАУ). Колонка соединена с дифференциальным рефрактометром, который детектирует различные соединения по мере их элюирования из колонки. Сигнал детектора непрерывно регистрируется системой накопления данных. Амплитуды сигналов, соответствующих ароматическим соединениям в образце, сравнивают с сигналами, полученными при анализе эталонных растворов. Это сравнение позволяет определить массовые доли в процентах МАУ, ДАУ и ТАУ в образце. Сумма массовых долей ДАУ и ТАУ в процентах соответствует массовой доле ПОЛИ-АУ в процентах. Сумма массовых долей МАУ, ДАУ и ТАУ соответствует общей массовой доле ароматических углеводородов в образце в процентах.

Суммарные ароматические углеводороды: сумма моноароматических, диароматических и триароматических углеводородов.

Следует отметить, что наиболее важными составляющими каждой группы углеводородов являются следующие:

а) неароматические углеводороды: циклические и линейные алканы (нафтены и парафины), моноолефины (при наличии);

б) МАУ: бензолы, тетралины, инданы, высшие нафтенбензолы (например, октогидрофенантрены), тιοфены, стиролы, сопряженные полиолефины;

в) ДАУ: нафталины, бифенилы, индены, флуорены, аценафтены, бензотиофены и дибензотиофены;

г) ТАУ: фенантрены, пирены, флуорантены, хризены, трифенилены, бензантрацены.

### 5.2.2 Исследовательский метод определения ароматических углеводородов.

Определение ароматических углеводородов исследовательским методом производят на инфракрасном Фурье-спектрометре Nicolet iS10 фирмы Termo Fisher Scientific (США) или аналогичном ему по характеристикам, предназначенном для измерения содержания различных органических и неорганических веществ в твердых, жидких и газообразных образцах, полимерах, нефтепродуктах, почвах, продуктах питания и т.д. по спектрам поглощения в инфракрасной области электромагнитных излучений.

Сущность метода заключается в том, что при движении одного из зеркал интерферометра прибора происходит изменение разности хода между интерферирующими лучами; контроль положения и скорости движения зеркала интерферометра осуществляется с использованием встроенного вспомогательного маломощного лазера. Регистрируемый световой поток на выходе интерферометра (интерферограмма) представляет собой Фурье-образ регистрируемого оптического спектра вещества. Сам спектр (в шкале волновых чисел) получается после выполнения специальных математических расчетов над интерферограммой (обратное преобразование Фурье).

Методика определения: из полимерных материалов, в качестве которых используется полиэтилен или полипропилен, нарезают полоски размером 15×35 мм, после чего их промывают ацетоном и просушивают при комнатной температуре. Подготовленные полоски взбалтывают 10 минут в исследуемом образце нефтепродукта, высушивают и далее проводят измерение ИК-спектров полоски с нанесенным на нее исследуемым образцом в диапазоне частот 500-4000 см<sup>-1</sup>.

### 5.3 Определение массовой доли серы.

#### 5.3.1 Определение массовой доли серы по ГОСТ Р 51947 «Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии»

Для испытаний используют аппарат «Спектроскан-S» или подобный ему по характеристикам.

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

Прибор должен быть постоянно включенным для поддержания стабильности работы.

Кюветы для образцов тщательно очищают и просушиваются, рентгеновская пленка заменяется на новую после каждого испытания.

Перед отбором пробы для анализа образец тщательно перемешивают. Заполняют три четверти объема кюветы испытуемым образцом, оставляя сверху свободное пространство, предусмотрев вентиляционное отверстие для предотвращения прогиба пленки в окошечке кюветы во время испытания образцов топлива, имеющих повышенную летучесть.

Время счёта при испытании каждого образца топлива определяют в соответствии с рекомендациями таблицы 1 для определенного диапазона значений концентрации серы.

Таблица 1 – Рекомендуемые значения времени счета в зависимости от концентрации серы в топливе

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

Концентрацию серы в образце рассчитывают по калибровочной кривой. При этом за результат принимают среднее из двух последовательно определённых значений содержания серы в испытуемом образце.

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

### 5.3.2 Определение содержания серы в топливе по ГОСТ Р 53203 «Нефтепродукты. Определение серы методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии с дисперсией по длине волны».

Данный метод пригоден для определения содержания общей серы в нефти и нефтепродуктах, которые являются однофазными и подвижными жидкостями при обычных условиях окружающей среды, а также переходящими в жидкое состояние при умеренном нагреве или растворимыми в углеводородных растворителях. К таким продуктам относятся дизельное топливо, реактивное топливо, осветительный керосин, другие дистиллятные нефтепродукты, нефтя, остаточные топлива, базовое смазочное масло, гидравлическое масло, сырая нефть, неэтилированный бензин и ряд других нефтепродуктов.

Определение производится на спектрометре Спектроскан МАКС-GV, который обеспечивает требуемую точность определения.

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.

Используются следующие оборудование и реактивы:

рентгеновский спектрометр СПЕКТРОСКАН МАКС-GV;

кюветы измерительные;

пленка полиэтилентерефталатная;

испытуемый образец топлива.

Для определения содержания серы необходимо.

- ознакомиться с порядком работы на спектрометре и техникой безопасности.

- подготовить прибор к работе:

а) нажать кнопку «Power» (на задней панели прибора слева) – загорится индикатор 1 на передней панели спектрометра;

б) через 5 мин подать высокое напряжение, повернув ключ 5 по часовой стрелке на 90 градусов (загорится фонарь);

в) включить компьютер;

г) прогреть трубку в течение 45 мин.

- подготовить пробу к анализу: налить образец в кювету. Уровень образца в кювете должен быть чуть выше уступа, находящегося в верхней части корпуса. Плотнo натянув, зафиксировать пленку с помощью обсадного кольца, закрепить пленку зажимным кольцом до характерного щелчка.

При использовании кювет перед каждым применением их очищают и сушат. Для каждого образца требуется новый (неиспользованный) кусочек рентгеновской пленки для кюветы. Необходимо избегать касания руками внутренней поверхности кюветы, части пленки внутри кюветы, так как в случае низких концентраций серы отпечатки пальцев могут повлиять на показания прибора. Морщины на пленке влияют на интенсивность пропускаемых рентгеновских лучей, поэтому для обеспечения достоверных результатов важно, чтобы пленка была натянутой и чистой.

- открыть основную рабочую программу прибора «SpV-4296» на рабочем столе компьютера

- проверить готовность спектрометра к анализу: открыть вкладку «Настройки», выбрать программу «Управление ВИП», в открывшемся окне 43 «ВИП-250» в меню «Статус» должен гореть зеленым цветом параметр «Готов».
- открыть во вкладке «Исследования» программу «Измерение SPW-спектров».
- создать протокол испытаний нового образца. Для этого в программе «Мастер образцов»: задать имя, адрес папки, в которой необходимо сохранить спектр, можно ввести краткое описание исследуемого образца, и указать номер гнезда, в которое будет помещен образец. Нажать «Вперед».
- указать метод сканирования – «Задать элементы». Во вкладке «Таблица» выбрать определяемый элемент - сера S, выбрать команду «Вперед». С помощью функции «Изменить» увеличить время экспозиции до 4 сек. для обоих диапазонов, выбрать команду «Вперед».
- установить кювету в пробозагрузочное устройство 2 спектрометра. Для этого в меню «Гнезда» выбрать функцию «Вывести под загрузку». Установить образец в гнездо и нажать «ОК».
- запустить измерения «Измерения» - «Пуск».

Обработка результатов:

1. По окончании измерений открыть в программе «Качественный анализ» измеренный спектр.
2. Провести идентификацию спектра образца, определив присутствующие на нем пики.
3. Сделать вывод о присутствии в образце серы.
4. Сохранить измеренный спектр в графическом редакторе и включить в отчет о работе.

#### 5.4 Определение характеристик элементного состава топлива.

##### 5.4.1 Определение содержания углерода, водорода, азота и серы в топливе

Определение углерода, водорода, азота и серы (CHNS-анализ) в нефтепродуктах определяется по ASTM 5291 на анализаторе элементного состава FLASH 2000.

В приборе FLASH 2000 разложение навески образца происходит в кварцевом реакторе при температуре (900-1200) С.

Диапазон измерений массовой доли элементов - от 0,01 до 100%.

Точность определения содержания углерода, водорода, азота составляет (0,2...0,3) %, серы – (0,3...0,5) %.

Масса навески образца: от 0,1 до 5 мг.

##### 5.4.2 Определение содержания металлов и других элементов в топливе

Элементный состав образцов определяется на портативном рентгенофлуоресцентном кристалл-дифракционном сканирующем спектрометре серии «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV». Методика

предназначена для измерений массовой доли элементов, начиная с магния (по таблице Д.И. Менделеева) в нефти или нефтепродуктах.

5.5 Определение фракционного состава топлив по ГОСТ 2177-99 «Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава».

Для целей испытаний используют полуавтоматический прибор ПЭ7510, 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.

До проведения испытаний из образца, нагретого до температуры (18...20) °С, удаляют воду, осушая его безводным сульфатом натрия, либо прокаленной крупнокристаллической поваренной солью, либо прокаленным хлористым кальцием с последующими фильтрованием от солей через бумажный фильтр.

В чистую подготовленную колбу наливают 100 см<sup>3</sup> обезвоженного нефтепродукта и устанавливают её в прибор.

Отводную трубку колбы подключают к трубке холодильника и помещают в горловину колбы термометр на плотно пригнанной пробке.

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

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

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

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

Объемы продукта в мерном цилиндре измеряют 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 сливают охлажденную жидкость, оставшуюся в колбе, в маленький мерный цилиндр с ценой деления 0,1 см<sup>3</sup> и прибавляют отмеченный объем к проценту отгона, чтобы получить общий процент отгона.

Вычитают общий процент отгона из 100, чтобы получить нескорректированный процент потерь.

Результаты испытания записывают в соответствии с требованиями ГОСТ 2177-99.

5.6 Определение содержания воды в топливе.

5.6.1 Определение содержания воды в реактивных топливах качественным методом по п. 7.4 ГОСТ 12308.

Топливо, налитое в стеклянный цилиндр диаметром 40-50 мм, при рассмотрении его в проходящем свете должно быть прозрачным и не содержать взвешенных и осевших на дно цилиндра механических примесей и воды.

5.6.2 Определение содержания воды в топливе количественным методом по ГОСТ Р 51946, ГОСТ 2477 и ASTM D 96 (методом Дина и Старка).

Метод основан на дистилляции смеси воды, содержащейся в пробе, и органического растворителя, не смешивающегося с водой. Дистиллят собирают в калиброванный приемник и измеряют объем перегнанной воды.

5.7 Определение наличия водорастворимых кислот и щелочей по ГОСТ 6307-75 «Нефтепродукты. Метод определения наличия водорастворимых кислот и щелочей».

Пробу испытуемого топлива перемешивают встряхиванием в течение 5 мин в склянке, заполненной не более чем на три четверти ее вместимости.

В делительную воронку помещают 50 см<sup>3</sup> испытуемого топлива и 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, нагретой до 50÷60 °С.

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

Если при смешении топлива с водой образуется эмульсия, то водорастворимые кислоты и щелочи экстрагируют, обрабатывая топливо спиртовым раствором (1:1), нагретым до 50÷60 °С.

В вытяжках определяют наличие водорастворимых кислот и щелочей по значению рН или с помощью индикаторов.

Для определения наличия водорастворимых кислот и щелочей по значению рН в стаканчик помещают 35÷50 см<sup>3</sup> вытяжки, погружают электроды на глубину 10÷12 мм и измеряют рН в соответствии с требованиями инструкции по эксплуатации рН-метра.

5.8 Определение кислотности по ГОСТ 5985-79 «Нефтепродукты. Метод определения кислотности и кислотного числа».

Для испытания светлых нефтепродуктов отбирают от 50 до 100 см<sup>3</sup> пробы. Массу топлива в пробе для испытания определяют согласно таблице 2.

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

Таблица 2 – Диапазоны значений массы топлива при определении кислотного числа

Кислотное число, мг КОН/г	Масса пробы, г
До 0,2	20 ± 2
От 0,2 до 0,5	10 ± 2
От 0,5 до 1,0	5,0 ± 0,5
Свыше 1,0	2,0 ± 0,5

Параллельно проводят контрольный опыт без испытуемой пробы, используя то же количество раствора щелочного голубого бБ.

Кислотное число испытуемой пробы (К) в мг КОН/г при использовании в качестве индикатора щелочного голубого вычисляют по формуле:

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

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>;

$m_1$  - масса пробы, г.

За результат испытания принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений.

5.9 Определение йодного числа по ГОСТ 2070-82 «Нефтепродукты светлые. Метод определения йодных чисел и содержания непредельных углеводородов».

Образец нагревают до температуры 18-20 °С, удаляют воду, осушая его безводным сульфатом натрия либо прокаленной кристаллической поваренной солью крупного помола или прокаленным хлористым кальцием с последующими фильтрованием от солей через бумажный фильтр.

Готовят требуемые реактивы. Необходимое количество испытуемого продукта отбирают при помощи пипетки, при этом предварительно определяют плотность нефтепродукта при

температуре испытания и вычисляют массу умножением взятого объема нефтепродукта на его плотность.

Массу образца топлива, необходимую для проведения испытания, определяют в зависимости от предполагаемого йодного числа в соответствии с таблицей 1.

Таблица 1 – Диапазоны значений массы топлива при определении йодного числа

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

Образец топлива вносят в колбу с 15 см<sup>3</sup> ацетона. Из бюретки добавляют 25 см<sup>3</sup> спиртового раствора йода, плотно закрывают колбу пробкой, предварительно смоченной раствором йодистого калия, встряхивают колбу.

Прибавляют 150 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, закрывают колбу пробкой, содержимое колбы встряхивают в течение 5 мин и оставляют в темноте еще на 5 мин.

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

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

Для вычисления йодного числа проводят контрольный опыт по описанной методике без испытуемого нефтепродукта.

Йодное число (X) испытуемого топлива, г йода на 100 г нефтепродукта, вычисляют по формуле:

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

где:

V - объем раствора тиосульфата натрия 0,1 моль/дм<sup>3</sup>, израсходованный на титрование в контрольном опыте, см<sup>3</sup>;

V<sub>1</sub> - 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 принимают среднее арифметическое значение двух последовательных определений, округляя его до первого десятичного знака.

## 6 Заключительные положения

6.1 Описание процедур проведения аналитического контроля физико-химических показателей углеводородного и химического состава экспериментальных образцов дизельных топлив для арктических условий и авиации оформляются в виде протокола испытаний, который подписывается начальником лаборатории ООО «Бологоенептепродукт», согласовывается главным технологом и утверждается заместителем генерального директора ООО «Бологоенептепродукт» (главным инженером).

## СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель темы:  
Главный инженер



С.В. Емельянов

Ответственный исполнитель:  
Начальник испытательной лаборатории



В.В. Девярых

Исполнители:  
Заместитель Генерального директора  
по производственной работе



В.А. Спиридонов

Начальник Установки БДУ-2К



А.А. Аветисов

Заместитель Главного инженера

С.В. Матвеев

Старший лаборант



А.С. Дукачев

Лаборант



О.В. Некрасова

## ПРИЛОЖЕНИЕ Е.

Лабораторный регламент получения экспериментальных образцов  
низкозастывающих топлив - дизельного арктического топлива из нефтяного  
сырья

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза  
имени А.В.Топчиева Российской академии наук

УТВЕРЖДАЮ  
Заместитель директора ИНХС  
РАН



Антонов С.В.

« » \_\_\_\_\_ 2015 г.

## ЛАБОРАТОРНЫЙ РЕГЛАМЕНТ

получения экспериментальных образцов низкозастывающих топлив -  
дизельного арктического топлива из нефтяного сырья

МРВЕ. 81101.00016

срок действия регламента:

до 31 декабря 2016 г.

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение	209
1 Назначение установки	210
2 Характеристика готового продукта	210
3 Технологическая схема производства	211
4 Аппаратурная схема производства и основное оборудование	212
5 Характеристика сырья, вспомогательных материалов, полупродуктов	214
6 Описание технологической схемы	215
7 Материальный баланс	219
8 Переработка и обезвреживание отходов производства	219
9 Охрана окружающей среды	220
10 Безопасная эксплуатация производства	220
11 Информационные материалы	221

## ВВЕДЕНИЕ

Настоящий лабораторный регламент разработан в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы».

Основанием для выполнения работы является Соглашение о предоставлении субсидии № 14.607.21.0074 от 20.10.2014 г. на выполнение научно-исследовательских работ по теме «Разработка технических решений для получения низкозастывающих дизельных топлив и высокоплотных керосинов для арктических условий с использованием возобновляемого и нефтяного сырья».

Лабораторный регламент разработан в соответствии с требованиями Технического задания на выполнение научно-исследовательских работ (Приложение №1 к Соглашению о предоставлении субсидии № 14.607.21.0074 от 20.10.2014 г.).

## 1 Назначение установки

Установка предназначена для переработки углеводородного, растительного и смесового сырья с получением углеводородных топливных фракций. На установке возможно осуществление процесса гидроконверсии различных типов сырья при давлении до 10МПа, температуре 200-400 °С, объемной скорости подачи сырья от 0,1 до 3,0 ч<sup>-1</sup> и соотношении водорода к сырью до 2500 нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> сырья.

## 2 Характеристика готового продукта

Арктическое дизельное топливо – горючая смесь жидких углеводородов преимущественно С10 до С20 (до 180 °С выкипает не более 10%, а выше 340 °С – не менее 5 %), прозрачная и бесцветная, представляющая собой фракцию продукта гидроконверсии легкого газойля каталитического крекинга и предназначенная в качестве топлива для двигателей с воспламенением от сжатия. К готовому продукту предъявляются следующие требования:

- 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.

Упаковка и хранение: В хорошо закупоренных сосудах в сухом темном месте при температуре не выше 10 °С.

### 3 Технологическая схема производства

Технологическая схема производства показана на Рис.1.

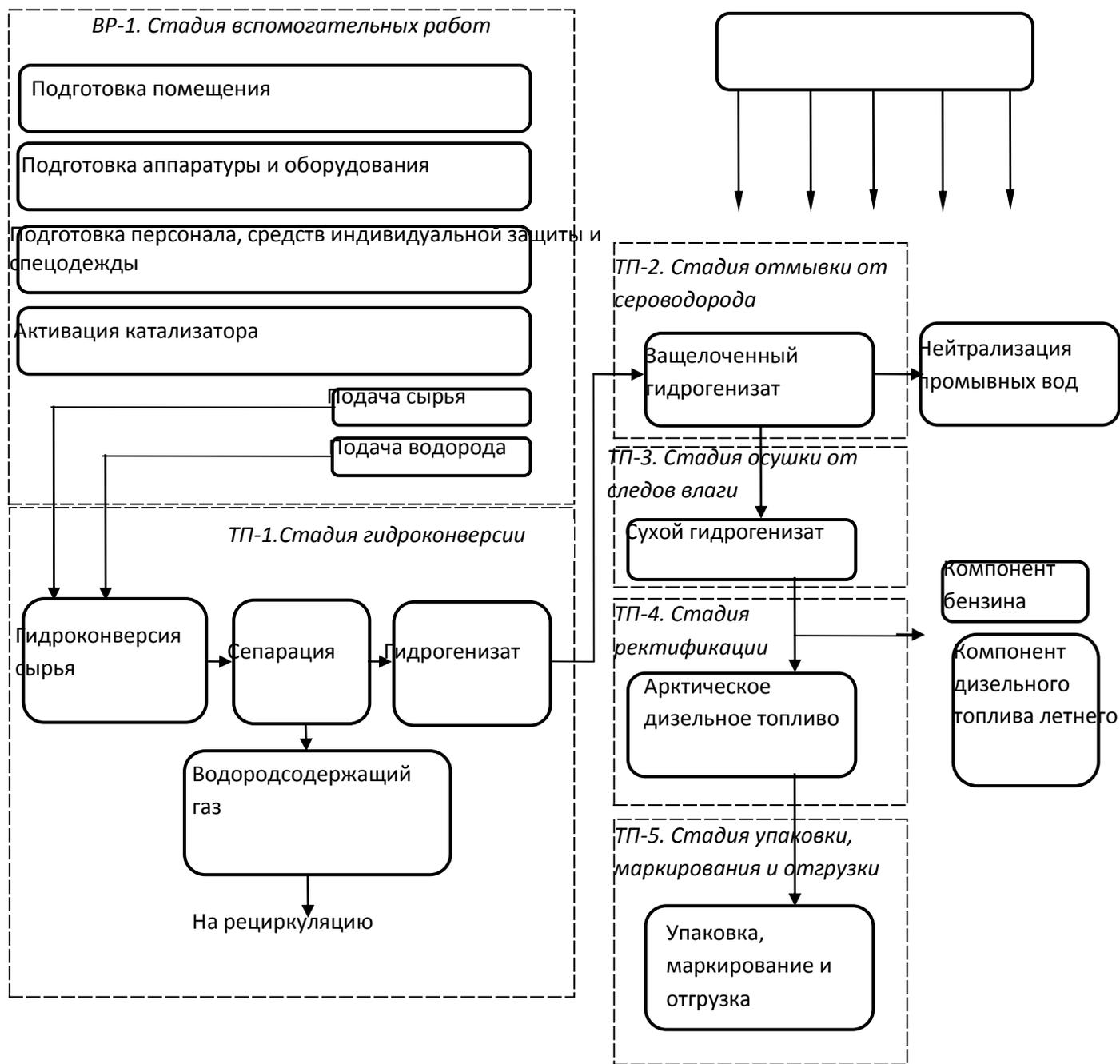


Рисунок 1 - Технологическая схема производства

#### 4 Аппаратурная схема производства и основное оборудование

Стадия гидроконверсии проводится на экспериментальной лабораторной установке получения низкозастывающих моторных топлив из растительного и нефтяного сырья. Чертеж общего вида представлен на рисунке 2. Её структурная схема представлена на рисунке 3.

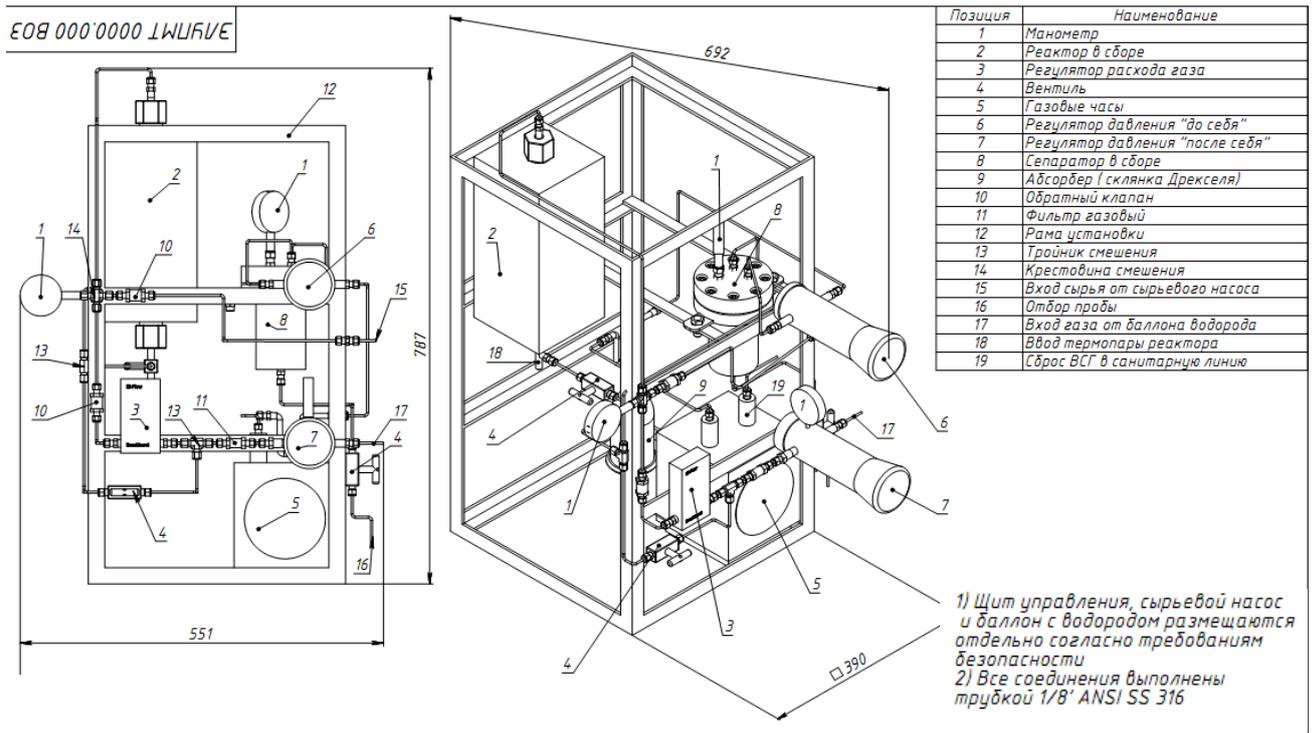


Рисунок 2 – Чертеж общего вида экспериментальной лабораторной установке получения низкозастывающих моторных топлив из растительного и нефтяного сырья

Стадия ректификации проводится с использованием стандартной лабораторной техники – прибора для ректификации, представленного на рисунке 4.

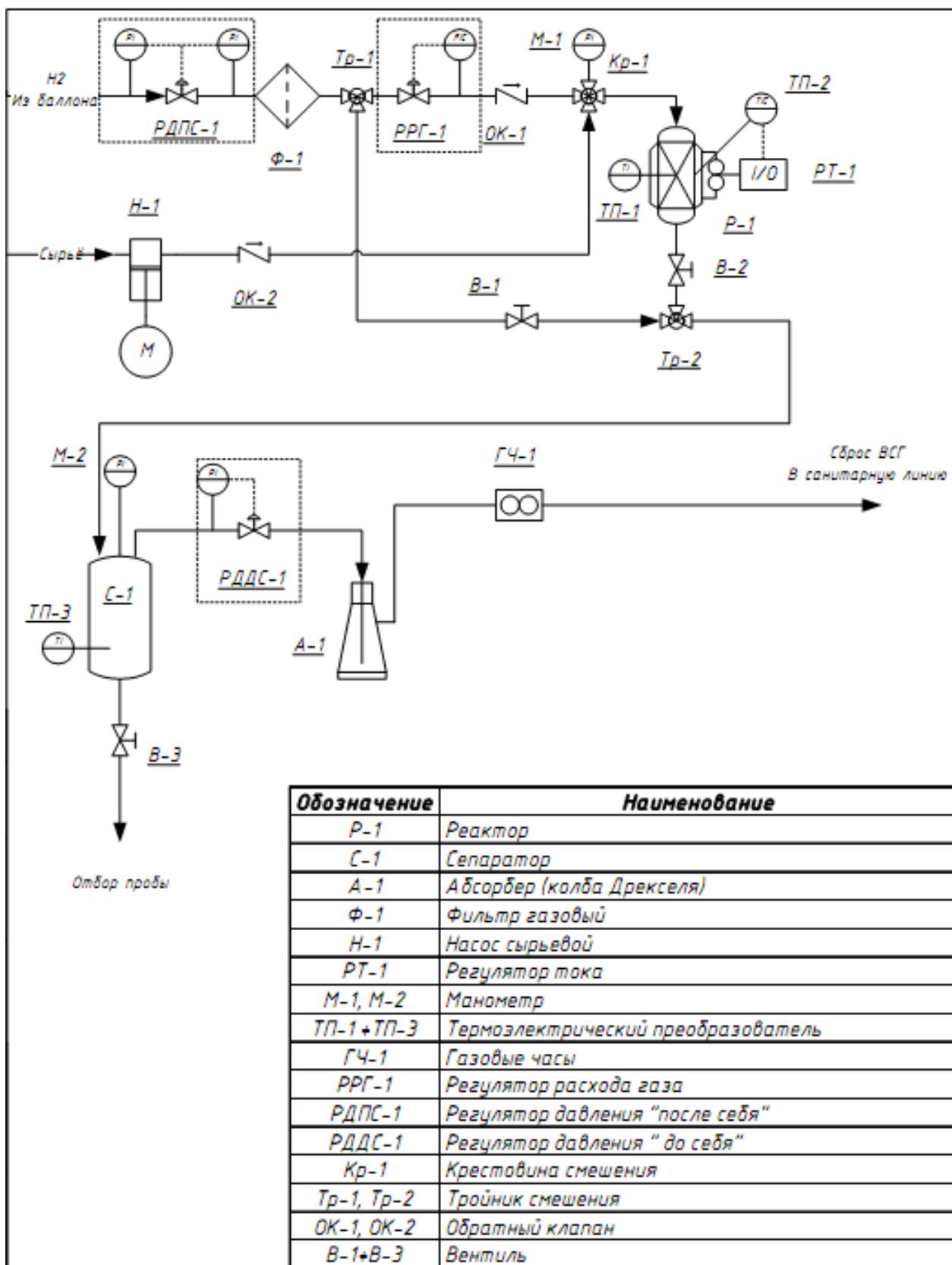


Рисунок 3 – Структурная схема экспериментальной лабораторной установки получения низкозастывающих моторных топлив из растительного и нефтяного сырья

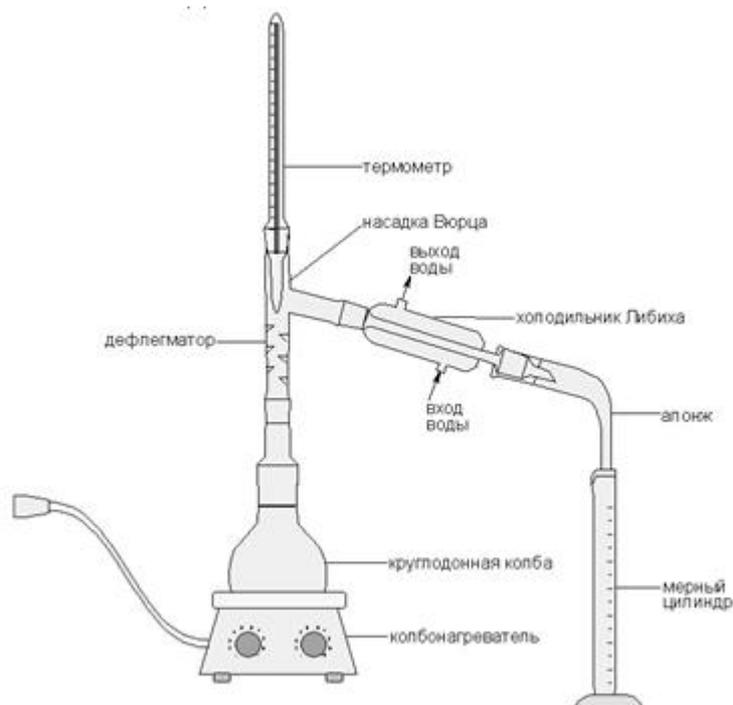


Рисунок 4 – Принципиальная схема прибора для ректификации

## 5 Характеристика сырья, вспомогательных материалов, полупродуктов

### Характеристика сырья:

В качестве исходного сырья используется легкий газойль каталитического крекинга с температурой кипения 155-380°C, плотностью не менее 0,875 г/см<sup>3</sup>, содержанием серы не более 0,4 % масс., содержанием ароматических углеводородов не менее 35% и иодным числом не более 12 г I<sub>2</sub>/100г топлива.

### Характеристика вспомогательных материалов:

Используется водород марки А, ГОСТ 3022-80 с чистотой 99,99%;

Дистиллированная вода;

Гидроксид натрия химически чистый по ГОСТ 4328-77, с массовой долей NaOH не менее 99 %.

Молекулярные сита 3А по ТУ 2161-126-05766575-2005 с размером гранул 1,6±0,3 мм.

## 6 Описание технологической схемы

### BP-1 Вспомогательные работы

#### BP-1.1 Подготовка помещения

Подготовка помещения проводится в соответствии с ГОСТ Р 52249-2009 GMP «Правила производства и контроля качества лекарственных средств. Часть I - 3. Помещения и оборудование».

#### BP -1.2. Подготовка аппаратуры и оборудования

Оборудование должно содержаться в вымытом и сухом состоянии. Подготовка помещения проводится в соответствии с ГОСТ Р 52249-2009 GMP «Правила производства и контроля качества лекарственных средств. Часть I - 3. Помещения и оборудование».

#### BP -1.3. Подготовка персонала, средств индивидуальной защиты и спецодежды.

Согласно ГОСТ Р 52249-2009 GMP «Правила производства и контроля качества лекарственных средств. Часть I - 2. Персонал» персонал должен обладать необходимой квалификацией и практическим опытом. Он также должен быть ознакомлен с Руководством по эксплуатации экспериментальной лабораторной установки получения низкозастывающих моторных топлив из растительного и нефтяного сырья ЭЛУПМТ.0000.000, настоящим Регламентом и Инструкцией по технике безопасности.

#### BP-1.4. Активация катализатора.

Перед подачей сырья с целью его гидроконверсии, катализатор предварительно подвергают активации. Для этого после загрузки в реактор катализатора NiW/SBA-15\_ZSM-5 размером зерен 1-1,6 мм., пускают ток водорода при 20 атм., со скоростью нагревания 25°C/час поднимают температуру до 140°C и выдерживают при этой температуре в течение 4 часов. Затем давление в системе повышают до 50 атм и подают ЛГКК, содержащий 1% диметилдисульфида с объемной скоростью 0,5ч<sup>-1</sup>. При этом температуру в реакторе повышают до 340°C со скоростью 25°C/час. По

достижении заданной температуры меняют сырьё на ЛГКК и пропускают его при этой температуре 8 часов. После активационной предобработки повышают давление до 100 атм. и температуру до 360 °С в соответствии с условиями каталитического эксперимента.

ВР-2 Подача сырья и водорода.

ВР-2.1 Подача сырья.

Сырьё процесса насосом Н-1 под давлением 10 МПа подаётся в крестовину смешения Кр-1, где встречается с потоком водорода и направляется на вход реактора.

ВР-2.2 Подача водорода.

Водород подается из баллонов высокого давления (рис.4) и поступает на регулятор давления «после себя» РДПС-1. Водород в систему дозируется регулятором расхода водорода РРГ-1 с соотношением водород:сырьё = 1200:1, обеспечивающим подачу газа с точностью до 1 мл/мин после регулятора РДПС-1, который, в свою очередь, обеспечивает заданное давление в системе до реактора с точностью до 0,1 МПа. Реакционный водород перед регулятором расхода проходит фильтр Ф-1, который служит затвором, исключаяющим попадание жидких продуктов и растворителей, после промывки установки, в линию водорода высокого давления.

ТП-1 Гидроконверсия сырья.

Реактор гидроконверсии Р-1 представляет собой пустотелый аппарат, выполненный из коррозионостойкой стали. Обогрев реактора при заданной температуре 360 °С осуществляется электрической печью, расположенной по длине реактора, обеспечивающей перепад температур по высоте реактора не более 10 °С. Термопара ТП-1 установлена вдоль осевой линии внутри реактора в специальном кармане. Измеряющий спай термопары находится в геометрическом центре слоя катализатора. Температуру на внешней стенке реактора контролирует термопара ТП-2. Регулирование температурного

режима в реакторе осуществляется по показаниям наружной термопары с учетом показаний внутренней термопары.

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, а также посредством этого вентиля отбирается гидрогенизат для наработки сырья.

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 Дрекслея, 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 рецикл, на свечу, в санитарную линию или на анализ.

ТП-2 Стадия отмывки от сероводорода.

Отобранные через вентиль В-3 в процессе каталитического эксперимента гидрогенизаты отмывают от растворенного в них сероводорода в делительной воронке, для чего в неё помещают равные объемы пробы и 10% водного раствора гидроксида натрия, интенсивно взбалтывают в

течение 2 минут, давая время для полного разделения фаз (2-5 мин), после чего водную фазу удаляют. Повторяют указанную выше операцию еще один раз, а затем раствор гидроксида натрия заменяют дистиллированной водой и так отмывают гидрогенизат не менее 5 раз до нейтральной реакции промывных вод (контроль с помощью индикатора фенолфталеина, который не должен окрашивать промывные воды в бледно-малиновый или розовый цвет). Удалив таким образом сероводород, получают защелоченный гидрогенизат.

ТП-3 Стадия осушки от следов влаги.

После удаления  $H_2S$  защелоченный гидрогенизат обезвоживают над предварительно высушенными молекулярными ситами  $3\text{\AA}$  для удаления следов влаги, для чего помещают на дно емкости с защелоченным гидрогенизатом сита  $3\text{\AA}$  из расчета 5 г /100 г защелоченного гидрогенизата. Емкость интенсивно встряхивают в течение 10 сек через каждый час с целью эффективного перемешивания. Через 12 часов удаление влаги считается полным с получением сухого гидрогенизата.

ТП-4 Стадия ректификации.

Выделением целевой фракции проводят на приборе для ректификации (ректификационной колонне), отбирая необходимую фракцию 175-340 °С, контролируя её по термометру. Нагрев емкости с сухим гидрогенизатом лучше проводить в присутствии небольшого количества кипелок.

ТП-5 Стадия упаковки, маркировки и отгрузки

Отобранную целевую фракцию упаковываются в стеклянные бутылки с пластиковыми герметично закрывающимися крышками совместно с сопроводительной этикеткой по форме:

№ образца - Аббревиатура продукта (АДТ) - Дата упаковки

Отгрузка производится в соответствии с актом приема-передачи.

## 7 Материальный баланс

Сырье, %масс.		Продукты, %масс.	
<i><u>ТП-1 Стадия гидроконверсии</u></i>			
Легкий газойль каталитического крекинга	89,1	Гидрогенизат	88,6
Водород очищенный	10,9	Водородсодержащий газ	11,4
ИТОГО:	100,0	ИТОГО:	100,0
<i><u>ТП-2 Стадия отмывки от сероводорода</u></i>			
Гидрогенизат	100,0	Защелоченный гидрогенизат	99,4
		Потери безвозвратные	0,6
ИТОГО:	100,0	ИТОГО:	100,0
<i><u>ТП-3 Стадия осушки от следов влаги</u></i>			
Защелоченный гидрогенизат	100,0	Сухой гидрогенизат	99,7
		Потери безвозвратные	0,3
ИТОГО:	100,0	ИТОГО:	100,0
<i><u>ТП-4 Стадия ректификации</u></i>			
Сухой гидрогенизат	100,0	Компонент бензина	33,8
		Арктическое дизельное топливо	60,4
		Компонент летнего дизельного топлива	5,2
		Потери	0,6
ИТОГО:	100,0	ИТОГО:	100,0
<i><u>Общий баланс по сырью</u></i>			
Легкий газойль каталитического крекинга	100,0	Арктическое дизельное топливо	59,5

## 8 Переработка и обезвреживание отходов производства

На стадии ТП-1 водородсодержащий газ может быть направлен на рециркуляцию. В случае отсутствия рецикла газы гидроконверсии могут быть направлены на свечу или в санитарную линию. Образующийся в процессе гидроконверсии сероводород абсорбируется в склянке Дрекселя

раствором щелочи. Жидкость из адсорбера периодически переливают в технологическую тару и сдаются на утилизацию в установленном порядке.

Образующиеся на стадии ТП-2 щелочные отходы сдаются на утилизацию в установленном порядке.

Молекулярные сита 3А, задействованные на стадии ТП-3 подлежат регенерации выдерживанием в сушильном шкафу или муфельной печи, после чего могут быть задействованы для повторного (многократного) использования без потери своих адсорбционных свойств.

На стадии ТП-4 помимо целевой фракции арктического дизельного топлива остаются бензиновая и дизельная фракция. Благодаря своим высоким экологическим характеристикам они являются высокоценным побочным продуктом и востребованы в качестве компонентов бензина и летнего дизельного топлива.

## 9 Охрана окружающей среды

Образующиеся в процессе производства отходы могут загрязнять окружающую среду в связи с чем должны быть подвергнуты процессам переработки и обезвреживанию, как описано в п.7 настоящего лабораторного регламента.

## 10 Безопасная эксплуатация производства

В процессе работы необходимо соблюдать требования действующих норм и правил техники безопасности, пожарной безопасности, промышленной санитарии и охраны труда ГОСТ ССБТ (серия 12), ГОСТ ИСО/ТО 12100-1-2001, ГОСТ ИСО/ТО 12100-2-2002, следовать «Правилам технической эксплуатации электроустановок потребителей» и «Правилам техники безопасности при эксплуатации электроустановок потребителей», «Правилам техники безопасности при работе в химической лаборатории», «Правилам техники безопасности при работе на электропечах, термостатах и

моторных топлив из растительного и нефтяного сырья производится научно-техническим персоналом, ознакомленным с Руководством по эксплуатации ЭЛУПМТ.0000.000 РЭ и прошедшим инструктаж по правилам электробезопасности при работах с электроустановками до 1000В.

#### 11 Информационные материалы

Настоящий регламент разработан в Лаборатории химии углеводов №4 ИНХС РАН.

Разработчики:

Ведущий научный сотрудник, к.х.н.

Младший научный сотрудник



Куликов А.Б.

Самойлов В.О.

Приложение Ж

Акт наработки экспериментального образца арктического топлива из  
нефтяного сырья

СОГЛАСОВАНО

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



В.В. Лунин

«15» декабря 2015 г.

М.П.

АКТ

наработки экспериментального образца  
высокоплотного керосина из нефтяного сырья

«02» декабря 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. № ба, составила настоящий акт о нижеследующем:

1. Комиссии представлен экспериментальный образец 1-ВАК-02.12.2015 высокоплотного керосина из нефтяного сырья, созданный 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., Лабораторный регламент получения экспериментальных образцов высокоплотного авиационного керосина из нефтяного сырья МРВЕ.81101.00015 и техническое задание.

2. Комиссией установлено:

2.1. Экспериментальный образец 1-ВАК-02.12.2015 высокоплотного керосина из нефтяного сырья получен в соответствии с лабораторным регламентом получения экспериментальных образцов высокоплотного авиационного керосина из нефтяного сырья МРВЕ.81101.00015 на экспериментальной лабораторной установке получения низкозастывающих моторных топлив из растительного и нефтяного сырья ЭЛУПМТ.0000.000 в период с 21.11.2015 г. по 02.12.2015 г. в лаборатории химии углеводородов №4 ИНХС РАН.

2.2. Объем экспериментального образца 1-ВАК-02.12.2015 составляет 0,51 л.

3. Выводы.

3.1. Представленный образец 1-ВАК-02.12.2015 высокоплотного керосина из нефтяного сырья получен в соответствии с лабораторным регламентом МРВЕ. 81101.00015.

3.2 Представленный образец 1-ВАК-02.12.2015 высокоплотного керосина из нефтяного сырья пригоден для исследовательских испытаний в соответствии с Программой и методиками испытаний.

Председатель комиссии



С.В.Антонов

Члены комиссии



М.А.Кипнис



Н.В.Колесниченко



З.М.Букина

## Приложение И.

Акт наработки высокоэнергетических липидных фракций грибов



УТВЕРЖДАЮ

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

А.В. Мурадов

«30» ноября 2015 г.

АКТ № 0074/01-01

наработки высокоэнергетических липидных фракций грибов  
Соглашение о предоставлении субсидий с Минобрнауки России  
№ 14.607.21.0074 от 20.10.2014 г.  
Уникальный идентификатор проекта RFMEFI60714X0074

«30» ноября 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. Комиссии предъявлены:

1.1 Экспериментальные образцы высокоэнергетических липидных фракций грибов, полученные из жмыха семян подсолнечника микробиологическим способом, в количестве 3 шт.

1.2 Лабораторный регламент конверсии биомассы масличных культур в липиды грибов ЛР-0074-2015-1.

2. В результате проверки установлено:

Экспериментальные образцы были получены в лаборатории биотехнологии РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина с использованием стенда твердофазной ферментации и другого оборудования в соответствии с лабораторным регламентом в период с 19 октября по 27 ноября 2015 г.

Обозначения, условия получения экспериментальных образцов, масса, а также даты их изготовления приведены в таблице:

№	Обозначение образца	Время ферментации, сут.	Штамм	Масса, г	Дата приготовления
1	Л-1	10	<i>Fomes fomentarius</i> MT-4.09	33	19.10.15
2	Л-2	10	<i>Fomitopsis pinicola</i> F-1285	42	02.11.15
3	Л-3	10	<i>Laetiporus sulphureus</i> MT-11.29	35	26.11.15

### 3. Выводы

3.1 Представленные образцы высокоэнергетических липидных фракций грибов получены в точном соответствии с лабораторным регламентом.

3.2 Полученные экспериментальные образцы высокоэнергетических липидных фракций грибов пригодны для каталитической переработки в низкозастывающие моторные топлива.

Председатель комиссии

Члены комиссии

Секретарь комиссии

  
В.А. Винокуров

  
Е.В. Иванов

  
А.П. Семенов

  
А.А. Новиков

  
П.А. Гушин