

благоприятно влияет на процесс образования 2,3-ДМ-6-ФП, где его выход от 300 до 450⁰С растёт от 55,5 до 71,1%. Высококипящих соединений отделить не смогли. Они представляет собой тяжелые смолистые вещества темного цвета. Дальнейшее увеличение температуры не желательно, так как выход катализата резко падает, соответственно и продукты.

Таким образом, с целью получения алкил- и фенилпиридины, опробованы гетерогенные многофункциональные катализаторы, полученные на основе фторидов никеля, цинка и оксидов цинка, хрома и алюминия.

Литература

1. Чумаков Ю.И. Пиридиновые основания. Киев: Техника, 1965. 192с.
2. Pesticidolol pyriolines ciba itol noth, appe 6, 1965, 6414, 307, С.А. 1966. Т.64.-р.713

МЕТИЛЭТИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛ, АЦЕТОФЕНОННЫҢ АММИАКПЕН ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯСЫ

М.Ф.Файзуллаева., Ж.К.Каирбеков., Е.А. Аубакиров

Әл-фараби атындағы қазақ ұлттық университеті

Зерттелген катализаторлардың ішінде 3,5-дифенилпиридин мен 2,3-диметил-6-фенилпиридинді синтезі үшін ең тиімдісі ЦФХА-2 катализаторы екендігі анықталды.

HETEROCYCLIZATION METHYLETILETINIL CARBINOL, ACETOPHENONE WITH AMMONIA

Fayzullaeva M.F., Kairbekov J.K., Aubakirov E.A.

Al-Farabi Kazakh National University

Established that among the tested catalysts, the most selective, with respect to the synthesis of 3,5-difenilpiridina and 2,3-dimethyl-6-phenylpyridine, a catalyst TSFHA-2

УДК 662.769:542.973

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ ТОПЛИВНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ПОЛИОКСИДНЫХ И ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

С.А. Тунгатарова

АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского»

В сообщении представлены данные по синтезу водорода из метана и пропан-бутановой смеси, определены оптимальные условия синтеза при варьировании температуры процесса, состава катализатора, содержания активной фазы, соотношения реагирующих компонентов.

Загрязнение окружающей среды выхлопными газами увеличивается из года в год. По прогнозам рост мирового автопарка будет расти и в XXI веке. В связи с этим проблема защиты окружающей среды остро стоит перед мировым сообществом. Установлена высокая эффективность введения водорода в качестве добавки к автомобильным топливам. Показано, что добавка 5-15 мас.% H₂ от расхода бензина позволяет снизить концентрацию CO, NO и углеводородов в отработанных газах автотранспорта, уменьшить расход бензина на 20-30%.

Российскими учеными из ИК СО РАН, российского ядерного центра, ВНИИЭФ, г. Саров разработан недорогой и эффективный риформер для природного газа, который производит водород для работы двигателя автомобиля типа «Газель». Эта технология полезна не только для автомобильной промышленности. Углеводородные двигатели для получения энергии могут извлечь из него пользу.

Материалы и методы

Для процесса окислительной конверсии метана и пропан-бутановой смеси разработаны полиоксидные низкопроцентные катализаторы на основе ГПС Mo и W на блочных (кордиерит) носителях. В качестве вторичного носителя использованы кордиерит, SiO₂, цеокар, Al₂O₃, алюмосиликат. В качестве стабилизирующих добавок для уменьшения летучести и стабилизации поверхности вводились Zr, SiO₂. Также испытаны полиоксидные контакты на основе Mo, Ga, Cr, нанесенных на гранулированные носители, при 623-1023 К.

Результаты и обсуждение

С целью подбора оптимальных условий синтеза из метана водорода и C₂-углеводородов изучено влияние ряда технологических параметров на выход и селективность образования названных продуктов. Выход H₂, C₂H₆, C₂H₄ из CH₄ в зависимости от соотношения CH₄ : O₂ в реакционной смеси проходит через максимум, который при T = 973-1073 К приходится на область смесей CH₄ : O₂ = 70 : 30 – 100 : 10 об., или 43 - 10 об.% O₂.

Показано, что процесс условно можно разбить на две области: ниже и выше 1073 К (I и II, соответственно). В области I оптимальной температурой образования H₂ и C₂H₄ является 973-1023 К. Затем происходит некоторое уменьшение выхода этих продуктов. Однако, при дальнейшем повышении температуры (> 1073 К, область II) наблюдается снова возрастание выхода C₂H₄ и H₂. На основании известных литературных данных можно предположить, что до 1073 К протекает преимущественно процесс окислительной дегидродимеризации метана с образованием этилена и водорода, выше 1073 К - также процесс крекинга метана, сопровождающийся дополнительным образованием водорода и этилена.

В следующей серии опытов изучено влияние времени контакта (τ) катализатора с реакционной средой на выход H₂ и C₂-углеводородов в присутствии незначительных количеств паров воды (T = 1073 К). Для синтеза H₂ и C₂H₄ из CH₄ оптимальным временем контакта является 0,45-0,9 с. В этих условиях можно синтезировать из метана до 13,3% H₂, 3,1% C₂H₄ и 4,7% C₂H₆ при минимально возможном протекании реакции глубокого окисления (CO₂ - 6%, τ = 0,45 с). Повышение τ > 0,9 с снижает выходы H₂ и C₂-углеводородов из метана и увеличивает интенсивность процесса глубокого окисления.

Таким образом, варьирование условий окислительного дегидрирования метана на катализаторах из гетерополиосоединений 12 ряда, нанесенных на алюмосиликат, позволило выявить параметры реакции, обеспечивающие максимальные выходы H₂ в смеси с C₂-углеводородами: τ = 0,45-0,9 с, T = 1073-1173 К при содержании кислорода по отношению к метану 43-10 об.% и содержании в смеси минимальных количеств паров H₂O.

В таблице 1 представлены данные о влиянии состава катализаторов на алюмосиликате из Mo-содержащих полиоксометаллатов различного типа на направление окислительной конверсии CH₄ и образование H₂. На всех катализаторах в выбранных условиях эксперимента наблюдается образование в разном соотношении смеси H₂, CH₂O, C₂-C₄-углеводородов и CO₂. Увеличение T_p до 1173 К резко повышает конверсию метана (иногда до 67,1%), мало влияет на выход C₂-углеводородов, но увеличивает выход и селективность процесса по водороду. Можно выделить несколько составов катализаторов, которые по эффективности действия в процессе синтеза водорода образуют ряд: [BiSiMo₁₂] (B = 2,5%, S = 44%) < [ZnSiMo₁₂] (B = 12,3%, S = 43,6%) < [MgSiMo₁₂] (B = 19,4%, S = 61%) < [NH₄NiMo₆] (B = 56,9%, S = 84,8%).

На примере реакции окислительного превращения пропан-бутановой смеси в H₂ при 773-973 К и отношении C₃H₈-C₄H₁₀:O₂=20:1 в присутствии паров воды на катализаторах из Mg солей кремнемолибденовой ГПК, нанесенной на блок из кордиерита, исследовано влияние природы вторичного носителя. Показано, что наиболее оптимальными свойствами

по синтезу H_2 обладает вторичный носитель из кордиерита. На данном образце изучена роль стабилизирующих добавок различной природы и защитного слоя. Установлено, что вторичный носитель, стабилизированный солями Zr, а также защитный слой, содержащий 2,5-3,0% CeO_2 и SiO_2 повышают активность катализатора. Для реакции окислительной конверсии CH_4 и $C_3H_8-C_4H_{10}$ в H_2 -содержащие смеси была проведена разработка технологии нанесения полиоксикомплексных соединений Mo и W на блок из кордиерита. В таблице 2 представлены результаты окислительной конверсии CH_4 по влиянию метода нанесения путем варьирования вторичного носителя, связующего, защитного слоя ГПС (методы I-IV) при 873-1173 К при соотношении $CH_4 : O_2 = 7 : 3$, $V = 3200 \text{ ч}^{-1}$ в присутствии паров воды. В качестве тестовых ГПС использованы $Mg_2SiMo_{12}O_{40}$, $Na_5PV_6W_6O_x$, $(NH_4)_4NiMo_6O_{24}$.

Таблица 1 – Влияние состава 10% Mo-содержащих катализаторов, нанесенных на алюмосиликат, на окислительную конверсию метана

Состав катализатора	Выход, %			Селективность, %		
	C_2H_6	C_2H_4	H_2	C_2H_6	C_2H_4	H_2
$Fe_2(Mo_6)O_x$	-	-	4,9	-	-	100
$Mg(SiMo_{12})O_x$	1,5	4,8	19,4	4,5	16	61,0
$NH_4NiMo_6O_{24}$	0,9	1,9	56,9	1,3	2,9	84,8
$Zn(SiMo_{12})O_{40}$	1,7	4,8	12,3	6,0	17,0	43,6
$Na_5PV_3Mo_9O_{40}$	4,0	1,0	2,3	43,0	10,7	24,7
$BiSiMo_{12}O_x$	1,0	1,2	2,5	17,6	0,7	44,0

Примечание - $V = 4000 \text{ ч}^{-1}$, $\tau = 0,9 \text{ с}$, $T = 1173 \text{ К}$, $CH_4 : O_2 : Ar = 70 : 30 : 100$, об.

Метод I ГПС/кордиерит + оксинитрат алюминия (ОКН Al)/ кордиерит, в качестве связующего (ОКН Al).

Метод II ГПС/кордиерит + ОКН(Al + Zr)/кордиерит

Метод III ГПС/кордиерит + ОКН Al/кордиерит. Защитный слой 2-3% CeO_2/Al_2O_3 + ОКН Al.

Метод IV ГПС/кордиерит+ОКН(Al+Zr)/кордиерит. Защитный слой 2-3% CeO_2/Al_2O_3 + ОКН Al.

Таблица 2 - Зависимость выхода водорода в процессе окисления метана от температуры, состава катализатора и метода его приготовления

Катализатор	Температура, К				
	873	973	1073	1123	1173
Метод I					
$Mg_2SiMo_{12}O_{40}$	-	0,43	1,6		4,7
$Na_5PV_6W_6O_x$	сл	0,3	1,52	4,2	10,3
$(NH_4)_4NiMo_6O_{24}$	-	0,1	4,84	14,2	16,2
Метод II					
$Mg_2SiMo_{12}O_{40}$	-	1,8	1,9	2,03	4,0
$Na_5PV_6W_6O_x$	-	0,46	0,5	1,73	2,5
$(NH_4)_4NiMo_6O_{24}$	-	0,31	2,2	9,15	34,3
Метод III					
$Mg_2SiMo_{12}O_{40}$	сл	0,3	3,4	8,3	12,0-14,3
$Na_5PV_6W_6O_x$	сл	0,25	2,46	4,6	10,83
$(NH_4)_4NiMo_6O_{24}$	-	0,26	6,26	14,7	17,2
Метод IV					
$Mg_2SiMo_{12}O_{40}$	-	сл	1,65	5,0	14,9-17,9
$Na_5PV_6W_6O_x$	сл	0,3	1,72	4,47	12,43
$(NH_4)_4NiMo_6O_{24}$	-	0,3	0,3	2,5	18,6-22,9

Примечание - $CH_4 : O_2 : (Ar+H_2O) = 70 : 30 : 100$, об, $V = 3200 \text{ ч}^{-1}$.

Видно, что оптимальными свойствами обладает катализатор, приготовленный из $(\text{NH}_4)_4\text{NiMo}_6\text{O}_{24}$ способом II. При 1173 К выход H_2 из C_3H_8 достигает 34,3 об.%. В то же время использование $\text{C}_3\text{H}_8\text{-C}_4\text{H}_{10}$ позволяет резко увеличить выход H_2 на оптимальном катализаторе $(\text{NH}_4)_4\text{NiMo}_6\text{O}_{24}$ до 38,5 об.%, таблица 3 (метод III). Однако повышение объемной скорости до 10000 ч^{-1} не привело к улучшению характеристик процесса.

Таблица 3 – Зависимость выхода водорода в процессе окисления пропан-бутановой смеси от температуры, состава катализатора и метода его приготовления

Катализатор	Температура, К				
	673	773	873	973	1073
Метод I					
$\text{Mg}_2\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$	0	1,38	3,97	9,3	12,6
$\text{Na}_5\text{PV}_6\text{W}_6\text{O}_x$	0	2,8	6,4	15,0	17,3
$(\text{NH}_4)_4\text{NiMo}_6\text{O}_{24}$	0	5,32	14,4	16,3	26,7
Метод II					
$\text{Mg}_2\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$	0	0	1,9	7,4	11,2
$\text{Na}_5\text{PV}_6\text{W}_6\text{O}_x$	0	2,4	3,75	7,32	23,2
$(\text{NH}_4)_4\text{NiMo}_6\text{O}_{24}$	0	0	4,2	10,8	18,7
Метод III					
$\text{Mg}_2\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$	0	0,44	4,3	4,8	13,3
$\text{Na}_5\text{PV}_6\text{W}_6\text{O}_x$	0	2,8	9,6	14,5	17,75
$(\text{NH}_4)_4\text{NiMo}_6\text{O}_{24}$	0	1,6	7,0	20,5	38,5
Метод IV					
$\text{Mg}_2\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$	0	0	0,6	2,83	
$\text{Na}_5\text{PV}_6\text{W}_6\text{O}_x$	0	1,9	7,26	14,4	16,5
$(\text{NH}_4)_4\text{NiMo}_6\text{O}_{24}$	0	1,55	6,7	13,0	
Примечание - $\text{C}_3\text{H}_8\text{-C}_4\text{H}_{10} : \text{O}_2 = 20 : 1, V = 4000 \text{ ч}^{-1}$.					

Проведена дальнейшая разработка технологии нанесения ГПС Мо на пористый блок из кордиерита. В качестве вторичного носителя использован алюмосиликат. В таблице 4 представлены результаты окислительной конверсии пропан-бутановой смеси по влиянию метода нанесения путем варьирования связующего и защитного слоя ГПС: (1, 1', 1'') – связующее оксинитрат алюминия (ОКН Al), (2, 2', 2'') – связующее ОКН Al + ОКН Zr, (3, 3', 3'') – связующее SiO_2 , (1', 2', 3') – защитный слой CeO_2 , (1'', 2'', 3'') – защитный слой SiO_2 .

Анализ результатов показал, что для катализатора 3% $(\text{NH}_4)_4\text{NiMo}_6\text{O}_{24}$ /алюмосиликат/кордиерит состав используемого связующего играет существенную роль. Выход водорода увеличивался в ряду применяемых связующих (при 1073 К): ОКН Al (13,0%) < SiO_2 (23,9%) < ОКН Al + ОКН Zr (30,6%)

Защитный слой из CeO_2 и SiO_2 , наносимый на поверхность катализатора, резко повышает активность образца со связующим из ОКН Al практически на всем температурном интервале (973 К: от 10,8% до 22,2% (CeO_2) и до 20,4% (SiO_2); 1073 К: от 13,0% до 18,6% (CeO_2) и до 23,6% (SiO_2)).

Противоположная зависимость наблюдается для связующих из ОКН Al + ОКН Zr и SiO_2 . Защитный слой из CeO_2 и SiO_2 играет отрицательную роль в этих случаях, снижая выход водорода на всем температурном интервале (связующее ОКН Al + ОКН Zr, 973 К: от 24,8% до 22,2% (CeO_2) и до 19,4% (SiO_2); связующее SiO_2 , 973 К: от 20,0% до 19,6% (CeO_2) и до 14,2% (SiO_2)).

Для сравнения приготовлен и испытан образец $(\text{NH}_4)_4\text{NiMo}_6\text{O}_{24}$, нанесенный на Si_3N_4 . В качестве вторичного носителя использован Чанканайский цеолит. Активность данного катализатора превышала активность исследуемого образца со связующим ОКН Al, но близка к активности $(\text{NH}_4)_4\text{NiMo}_6\text{O}_{24}$ /алюмосиликат/кордиерит со связующим SiO_2 .

Таблица 4 – Зависимость выхода водорода в процессе окисления пропан-бутановой смеси от температуры, состава связующего и защитного слоя на блочном катализаторе 3%(NH₄)₄NiMo₆O₂₄/ алюмосиликат/ кордиерит

Метод приготовления	Температура, К		
	873	973	1073
Связующее ОКН Al, 500° 1ч	10,7	10,8	13,0
Связующее ОКН Al, 500° 1ч Защитный слой CeO ₂ (6,2%), 550° 3ч	15,3	22,2	18,6
Связующее ОКН Al, 500° 1ч Защитный слой SiO ₂ (3,1%), 550° 3ч	15,2	20,4	23,6
Связующее ОКН Al + ОКН Zr, 500° 1ч	20,0	24,8	30,6
Связующее ОКН Al + ОКН Zr, 500° 1ч Защитный слой CeO ₂ (9,0%), 550° 3ч	8,6	22,2	28,6
Связующее ОКН Al + ОКН Zr, 500° 1ч Защитный слой SiO ₂ (3,5%), 550° 3ч	14,4	19,4	23,4
Связующее SiO ₂ , 500° 1ч	15,8	20,0	23,9
Связующее SiO ₂ , 500° 1ч Защитный слой CeO ₂ (9,0%), 550° 3ч	14,4	19,6	26,4
Связующее SiO ₂ , 500° 1ч Защитный слой SiO ₂ (3,0%), 550° 3ч	3,2	14,2	24,6
(NH ₄) ₄ NiMo ₆ O ₂₄ /Чанканайский цеолит/Si ₃ N ₄ Связующее ОКН Al, 500° 1ч	15,6	18,6	23,6
Примечание - C ₃ H ₈ -C ₄ H ₁₀ : O ₂ = 20 : 1, M = 4000ч ⁻¹ .			

Анализ результатов окислительной конверсии метана по влиянию метода нанесения путем варьирования связующего и защитного слоя ГПС: (1, 1', 1'') – связующее оксинитрат алюминия (ОКН Al), (2, 2', 2'') – связующее ОКН Al + ОКН Zr, (3, 3', 3'') – связующее SiO₂, (1', 2', 3') – защитный слой CeO₂, (1'', 2'', 3'') – защитный слой SiO₂, показал, что для исследуемого катализатора состав используемого связующего играет существенную роль как в случае окисления пропан-бутановой смеси. Выход водорода увеличивается в ряду связующих (при 1173 К):



Защитный слой из CeO₂, наносимый на поверхность катализатора, несколько повышает выход водорода со связующими из ОКН Al + ОКН Zr (1173 К: от 41,1% до 43,0%) и со связующим SiO₂ (1173 К: от 40,6% до 41,9%) в то время как на связующем ОКН Al защитный слой из CeO₂ и SiO₂ резко снижают активность катализатора (1173 К: от 64,2% до 41,2% (CeO₂) и до 35,5% (SiO₂)). Отрицательная роль защитного слоя из SiO₂ показана практически на всем температурном интервале для всех образцов.

Проведены испытания образца (NH₄)₄NiMo₆O₂₄, нанесенного на Si₃N₄, где в качестве вторичного носителя использован Чанканайский цеолит (Казахстан). Активность данного катализатора достаточно высока (выход водорода выше 50%, начиная с 1073 К), но не превышает активность катализатора со связующим из ОКН Al без защитного слоя.

Как было установлено ранее, на солях молибденсодержащей кислоты возможно получение 19-57% H₂. Длительные испытания в течение 100-120 ч показали, что катализатор работает устойчиво при незначительном снижении активности примерно на 10%.

Проведены укрупненные испытания эффективности гранулированных катализаторов в процессе синтеза H₂ из метана (объем катализатора - 15 см³, в отличие от исследованных ранее 1,5 см³), а также на блочных носителях из кордиерита (объем блока - 40,5 см³). Ранее были испытаны блочные носители объемом 3,7 см³. Увеличение объема гранулированного

катализатора при сохранении остальных параметров процесса снизило выход водорода до 50,3% (56,9% при объеме катализатора 1,5 см³). Использование блочного носителя большего объема по сравнению с использованными ранее показало, что результаты имеют хорошую сходимость, однако применение последовательно трех блочных катализаторов в реакторе приводит, видимо, к увеличению сопротивления и повышению выхода водорода, в результате чего в реакторе происходили мелкие вспышки.

В серии опытов проведено изучение процесса окислительной конверсии метана в водородсодержащие смеси на нанесенных на гранулированный носитель, содержащий оксиды алюминия и кремния, гетерополисоединений вольфрама различного состава, табл. 5.

Таблица 5 – Окислительная конверсия метана в водород на катализаторах из ГПС 12 ряда W, нанесенных на гранулированный алюмосиликат

Катализатор	Выход H ₂ , %
Ni[SiW ₁₁ Ni]	68,7
Ni[SiW ₁₁ Cr]	63,1
K _x [SiW ₁₁ Cr]	71,4
Na _x [SiW ₁₁ Fe]	14,3
Na _x [PW ₁₁ Fe]	34,2
Ba _x [PW ₁₁ Ni]	80,8
Примечание - V = 8000ч ⁻¹ , τ = 0,45 с, CH ₄ : O ₂ : Ar = 70 : 30 : 100, об, T = 1123 К.	

Результаты указывают на то, что для гранулированных катализаторов на основе ГПС имеются резервы повышения выхода водорода. Оптимальными свойствами из исследованных катализаторов обладает образец, содержащий в составе активной фазы гетерополисоединение [Ba_xPW₁₁Ni]. Выход водорода в этом случае в расчете на пропущенный метан может составить 80,8% (T = 1123 К).

Значительные выходы водорода возможно получить также на полиоксидных 1% MoCrGa/ТБГ катализаторах в реакционных смесях C₃-C₄ : O₂ : N₂ : Ar = 1 : 1 : 4 : 1 при температурах выше 823 К. Использование низкопроцентных образцов способствует максимальному превращению пропан-бутановой смеси в газообразные продукты, содержащие значительное количество водорода (58%).

Повышение объемной скорости от 750 до 3150 ч⁻¹ или, соответственно, снижение времени контакта при 823 К в смеси C₃-C₄ УВ : O₂ : N₂ : Ar = 0,95 : 1 : 3,76 : 0,95 способствует повышению количества водорода до 68% в продуктах реакции.

Исследования каталитической окислительной конверсии C₁, C₃-C₄-алканов в водородсодержащие смеси позволили показать возможность применения низкопроцентных нанесенных на гранулированные и блочные носители катализаторов на основе полиоксидных и гетерополисоединений для получения на них достаточно высоких выходов водорода в расчете на пропущенный углеводород.

ПОЛИОКСИДТІ ЖӘНЕ ГЕТЕРОПОЛИҚЫШҚЫЛДЫ КАТАЛИЗАТОРЛАРДА СУТЕК ҚҰРАМДАС ЖАНАРМАЙ КОМПОЗИЦИЯЛАРЫН АЛУ

Тунғатарова С.А.

«Д.В.Сокольский атындағы органикалық катализ және электрохимияның институты» АҚ

Осы жұмыста пропан-бутанды қоспадан және CH₄ сутегі алуда, процестің қолайлы температурасы, катализатор құрамы, активті фаза мөлшері, әрекеттесуші компоненттердің қатынасы анықталды.

PRODUCTION OF HYDROGEN CONTAINING FUEL COMPOSITES OVER POLYOXIDE AND HETEROPOLY ACID CATALYSTS

Tungatarova S.A.

JSC «Institute of an organic catalysis and electrochemistry of D.V.Sokolsky»

The data on synthesis of hydrogen from propane-butane mixture and methane are presented. Optimum conditions for synthesis at a variation of reaction temperature, composition of catalyst, contents of active phase, ratio of reacting ingredients are determined.

KARACHAGANAK FIELD - INNOVATIONAL METHOD OF DIRECT DETERMINATION OF SATURATES-WAXES-AROMATICS- RESINS-ASPHALTENS BY TLC-FID TECHNIQUE

Germi F., Gabdushev B.Y., Zakiyev T.M.

Production Chemical Laboratory, Karachaganak Petroleum Operating b.v.,
Kazakhstan, Aksai, GermiF@kpo.kz

Based on separation of fluid compounds on the thin bonded layer of absorber (the stationary phase is a Chromarods – quartz rod with a silica surface) by means of the selective solvents (mobile phase) combined with technique of ionization of separated compounds by Flame Ionization Detector (FID), the KPO b.v. Chemical Laboratory could achieve direct separation of crude oil sample in one run into 5 compounds qualified as SWARA (Saturated-Waxes-Aromatics-Resins-Asphaltenes)

As a reference of performed research work was taken the “IP 469/D1 - standard method for determination of saturated, aromatic and polar compounds in petroleum products by thin layer chromatography and flame ionization detector” performing the analyses on “Iatroscan MK-6” instrument. Conducted program can be subdivided in several steps summarized as following:

Preliminary steps – method verification: in order to get familiar with technology and instrument a different number of test runs, that has involved different type samples, variation of implemented solution’s ratios, concentrations and elution sequences. During this to preliminary phase was possible to obtain three and four compound chromatogram according to IP 469/D1 and SARA (Saturates-Aromatics-Resins-Asphaltenes) method, specifications.

Secondary step – methodic optimization: In order to obtain good separation of compounds on chromatograms and define the right dilution ratio were chosen three different aliquots of KPO crude oil and diluted in solvent (0.05 g, 0.1 g, 0.15 g in 10 ml of dichloromethane). Different prepared aliquot were then spotted on chromarods (picture 1) and straight eluted (picture 2) with different agent, begun with heptane (70 ml), then a mixture of toluene/heptane (70 ml) in ratio of 80:20 volume percentages and finally a mixture of dichloromethane /methanol (70 ml) in ratio of 95:5 volume percentages. The chromarods (after terminate elution process) were passed on ionization process (FID burns chromarods providing signal proportional of eluted substances on chromarods) obtaining four peak and respective component determination, according to SARA method. In compliance with obtained results / chromatograms (example in Figure 1), the optimal concentration of aliquots was established approximately 10 mg/ml.