

Maksymilian PLATA-GRYL, Grzegorz BOCZKAJ*

Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej,
ul. Gabriela Narutowicza 11/12 80-233 Gdańsk, Poland

*Autor do korespondencji, e-mail: grzegorz.boczka@gmail.com

Badania właściwości sorpcyjnych faz stacjonarnych na bazie frakcji asfaltenowych do rozdzielania mieszanin z zastosowaniem chromatografii gazowej

Streszczenie: W pracy przedstawiono wyniki badań nad możliwością wykorzystania faz stacjonarnych na bazie frakcji asfaltenowych do rozdzielania mieszanin związków chemicznych z wykorzystaniem chromatografii gazowej oraz porównano selektywność faz przygotowanych z frakcji asfaltenowych wyizolowanych z różnych surowców. Na podstawie uzyskanych wyników obliczono wartości liniowych indeksów retencji oraz stałych Rohrschneidera-McReynoldsa, za pomocą których charakter badanych faz określono jako średniopolary. Przeprowadzone badania wykazały, że przygotowane fazy stacjonarne pozwalają na rozdzielenie związków w ramach grup związków tj. węglowodory aromatyczne, ketony, alkohole, sulfidy. Ponadto zaobserwowano różnice w selektywności faz stacjonarnych w zależności od surowca z jakiego były wyizolowane.

Słowa kluczowe: asfalteny, chromatografia gazowa, stałe McReynoldsa, fazy stacjonarne

Sorption properties of asphaltene stationary phases for gas chromatography separations

Abstract: The purpose of this paper was to evaluate the usefulness of asphaltene stationary phases for gas chromatography separations and to compare selectivity of asphaltene stationary phases isolated from different raw materials. On the basis of information obtained from test mixture chromatograms, chromatographic parameters were calculated to characterize prepared columns. The values of linear retention indices and Rohrschneider-McReynolds constants allowed to determine types of interactions between test solutes and stationary phases and for comparison with commercial stationary phases. The use of novel stationary phases enables the separation of substances among classes of compounds e.g. aromatic hydrocarbons, ketones, alcohols, sulfides. Calculated values of Rohrschneider-McReynolds constants characterize asphaltene stationary phases as phases of medium polarity and revealed differences in selectivity between phases obtained from different bitumens.

Key words: asphaltenes, gas chromatography, McReynolds constants, stationary phases

1. Wstęp (Introduction)

Asfalteny definiowane są na podstawie rozpuszczalności. Jest to frakcja występująca w bituminach, ropie naftowej i pozostałościach po destylacji ropy naftowej, nierozpuszczalna w n-alkanach, a rozpuszczalna w toluenie. Są to wielkocząsteczkowe węglowodory, stanowiące najbardziej aromatyczną i polarną frakcję ropy naftowej, składające się głównie ze skondensowanych pierścieni aromatycznych, mogące zawierać w swojej strukturze heteroatomy siarki, tlenu, azotu, wanadu, niklu, żelaza [1-5]. Przeprowadzone badania wskazują, że rozkład masy molekularnej, związków zaliczanych do asfaltenów, mieści się w zakresie od 250 g/mol do 2000 g/mol, ze średnią masą na poziomie 750 g/mol [2].

Suche, wyizolowane asfalteny, mają czarno-brązową barwę. Nie posiadają wyraźnie określonej temperatury topnienia. Podgrzane stopniowo mięknią, przechodząc w formę ciekłą. Zakres temperatury mięknięcia, różni się w zależności od pochodzenia surowca, z którego zostały wyizolowane. W temperaturze około 350°C, zaczynają ulegać rozkładowi [6].

Ze względu, na złożony skład frakcji asfaltenowej, dotychczas nie udało się jednoznacznie określić jej składu chemicznego. Asfalteny są mieszaniną wielu związków różniących się masą, polarnością i zawartością grup funkcyjnych [2, 4, 7].

Centralną strukturę, cząsteczki asfaltenów, stanowi rdzeń zbudowany z pojedynczej cząsteczki policyklicznych węglowodorów aromatycznych (tzw. struktura wyspowa), z przyłączonymi podstawnikami – są to głównie łańcuchy alifatyczne i rozgałęzione, do C₃₀. Cząsteczki asfaltenów, zawierają niewielkie ilości heteroatomów, spośród których dominującym jest siarka. Występuje ona w grupach o charakterze niepolarnym, z tego względu ma niewielki wpływ na oddziaływania międzycząsteczkowe. Azot, z kolei, występuje w grupach polarnych (np. pirydynowych), i może wpływać na oddziaływania międzycząsteczkowe [2, 4, 8]. Jedną z cech wspólnych, asfaltenów izolowanych z różnych źródeł, jest stosunek atomów H/C (charakteryzujący aromatyczność), który jest na stosunkowo stałym poziomie, około 1,15 [5, 9].

W przemyśle naftowym, asfalteny są substancjami, które negatywnie wpływają na proces wydobywania, transportu i przerobu ropy naftowej. Można je postrzegać, jako „cholesterol” ropy naftowej - wykazują tendencję do wytrącania się (flokulacji) z fazy ciekłej. Powodują zatykanie i korozję rurociągów, a w skrajnych przypadkach, wytrącając się w złożu ropy naftowej, mogą doprowadzić do zatkania całego odwiertu [10, 11].

Dotychczas asfalteny znalazły zastosowanie przede wszystkim przy produkcji mas bitumicznych i asfaltów przemysłowych [12]. Obecnie pojawiły się pomysły, aby zastosować asfalteny w technikach rozdzielania, jako sorbenty, zarówno w zastosowaniach analitycznych (fazy stacjonarne do GC), jak i procesowych (filtry do oczyszczania strumieni procesowych) [13, 14].

Celem badań tej pracy, było określenie i porównanie właściwości sorpcyjnych faz stacjonarnych na bazie frakcji asfaltenowych wyizolowanych z dwóch różnych materiałów naftowych – asfaltu drogowego 20/30 i asfaltu naturalnego. W celu scharakteryzowania faz stacjonarnych, przeprowadzono analizy mieszanin testowych, zawierających typowe związki rozdzielane za pomocą chromatografii gazowej. W badaniach wykorzystano kolumny pakowane z fazą stacjonarną w postaci frakcji asfaltenowej naniesionej na stały nośnik (Chromosorb W AW-DCMS), które stanowią wygodne narzędzie do wstępnego określenia właściwości badanych faz stacjonarnych, ze względu na łatwość przygotowania i niski koszt (w przeciwieństwie do kolumn kapilarnych). Obliczenie stałych Rohrschneidera-McReynoldsa, pozwoliło na określenie rodzaju oddziaływań i polarności badanych faz, oraz porównanie ich z innymi fazami stacjonarnymi stosowanymi w chromatografii gazowej.

2. Część eksperymentalna (*Experimental*)

2.1. Materiały i próbki (*Materials and samples*)

Do wyizolowania frakcji asfaltenowych wykorzystano asfalt drogowy 20/30 (LOTOS Asfalt, Polska), asfalt naturalny ZECO UINTAITE 11-A (USA), n-heptan EMPLURA® (Merck, Niemcy). Do przygotowania faz stacjonarnych, oprócz wyizolowanych frakcji asfaltenowych, wykorzystano (jako nośnik) Chromosorb W AW-DCMS 80/100 mesh (Johns-Manville, USA), dichlorometan cz.d.a. (POCH, Polska).

Do sporządzenia mieszanin testowych wykorzystano szereg związków wzorcowych (Sigma-Aldrich, USA) oraz mieszaninę wzorcową n-alkanów (od C₅ do C₁₇) (Analytical Controls, Holandia). Rozpuszczalnik próbek stanowił disiarczki węgla cz.d.a. (Merck, Niemcy) oraz metanol cz.d.a. (POCH, Polska). W trakcie analiz chromatograficznych z detekcją płomiennowo jonizacyjną korzystano z następujących gazów: azot i powietrze (5N, Linde Gas, Polska) oraz wodór (5,5N z generatora wodoru).

2.2. Aparatura (*Apparatus*)

Do przeprowadzenia analiz chromatograficznych wykorzystano chromatograf gazowy Clarus 500 z detektorem płomiennowo-jonizacyjnym (FID) oraz automatycznym podajnikiem próbek (Perkin Elmer, USA) i oprogramowaniem TotalChrom 6.3 (Perkin Elmer, USA) oraz kolumny pakowane ze stali nierdzewnej (1/8", L = 3 m). W tabeli 1 zestawiono fazy stacjonarne wykorzystane w trakcie badań.

Tabela 1. Zestawienie przebadanych faz stacjonarnych
Table 1. Compilation of packed column studied.

Nazwa kolumny	Faza stacjonarna	Zawartość procentowa fazy na nośniku [%]	Grubość filmu fazy stacjonarnej [µm]
Asf7	Frakcja asfaltenowa wyizolowana z asfaltu drogowego 20/30	10,03	0,0863
Asf13	Frakcja asfaltenowa wyizolowane z asfaltu naturalnego ZECO UINTAITE 11-A	10,04	0,0864

2.3. Procedura prowadzenia badań (Procedures)

2.3.1. Izolacja frakcji asfaltenowych (Isolation of asphaltenes)

Frakcje asfaltenowe, użyte do badań, wyizolowano na drodze precypitacji, z wykorzystaniem n-heptanu według normy ASTM D4124 [15]. Próbkę asfaltu drogowego 20/30 i naturalnego ZECO UINTAITE 11-A rozpuszczono w rozpuszczalniku w proporcjach 1g asfaltu: 100 mL n-heptanu. Roztwory doprowadzono do wrzenia i ogrzewano przez 1 godzinę co jakiś czas mieszając ręcznie zawartość, po czym odstawiono na noc. Następnego dnia roztwory przefiltrowano przez spiek szklany z membraną teflonową (0,45 μm , hydrofobowa). Osad przemyto gorącym n-heptanem do momentu, aż przesącz był bezbarwny (w praktyce jasno-słomkowy). Sączek wraz z przemytym osadem przeniesiono do zlewki, dodano 80 mL świeżego n-heptanu i podgrzewano, okazjonalnie mieszając, przez 30 min. Roztwór przefiltrowano przez nowy, starowany sączek (PTFE, 0,45 μm , hydrofobowy). Otrzymany osad ponownie przemyto gorącym rozpuszczalnikiem do momentu aż przesącz był bezbarwny. Osad wraz z filtrem wysuszono w 104°C przez 1 h. Otrzymane frakcje asfaltenowe oznaczono jako Asf7 (z asfaltu drogowego 20/30) i Asf13 (z asfaltu naturalnego ZECO UINTAITE 11-A).

2.3.2. Nanoszenie fazy stacjonarnej na nośnik i napełnianie kolumn (Coating of asphaltenes onto solid support and GC columns packing)

Przed naniesieniem fazy stacjonarnej wykonano aktywację nośnika. Chromosorb W AW DMCS, w ilości niezbędnej do napełnienia kolumny (obliczonej na podstawie objętości kolumny oraz gęstości nasypowej nośnika), został umieszczony w kolbie okrągłodennej. Kolbę umieszczono w suszarce próżniowej, na co najmniej 4 h, w temperaturze 235°C. Po zakończonej aktywacji kolbę z nośnikiem wyjęto z suszarki i odstawiono, do ochłodzenia.

W celu naniesienia fazy stacjonarnej na nośnik, odpowiednia ilość frakcji asfaltenowej (obliczona na podstawie masy nośnika i oczekiwanej zawartości procentowej fazy stacjonarnej), została umieszczona w kolbie stożkowej. Za pomocą cylindra miarowego odmierzoną określoną ilość dichlorometanu (300 mL na 1 g frakcji asfaltenowej) i przelano do kolby zawierającej odważoną frakcję asfaltenową. Zawartość kolby mieszano ręcznie do momentu całkowitego rozpuszczenia frakcji asfaltenowej (zaniku widocznych cząstek stałych w kolbie).

Frakcję asfaltenową rozpuszczoną w dichlorometanie przelano do kolby okrągłodennej z nośnikiem. Zawartość kolby wymieszano delikatnymi, kolistymi ruchami i umieszczono w wyparce obrotowej w celu odparowania rozpuszczalnika. Obroty kolby ustawiono na około 150 obrotów na minutę. Początkową odparowanie dichlorometanu prowadzono w temperaturze otoczenia, po około 40 minutach temperaturę podwyższono do 40°C i kontynuowano odparowywanie przez 15 minut. Imobilizację prowadzono w warunkach podciśnienia (0,8 atm). Po całkowitym odparowaniu rozpuszczalnika kolbę z fazą stacjonarną odłączyło od wyparki obrotowej i umieszczono w suszarce próżniowej. Suszenie fazy stacjonarnej prowadzono w temperaturze 100°C, przez noc.

Przed napełnieniem kolumny fazą stacjonarną, pustą zwiniętą kolumnę rozprostowano tak aby uniknąć tworzenia się zagięć, w których mogłoby dochodzić do zatrzymywania się fazy stacjonarnej. Jeden koniec rozprostowanej kolumny zatknięto watą silanizowaną i poprzez odpowiednią przejściówkę podłączono do źródła próżni.

Do drugiego końca kolumny podłączono lejek szklany, poprzez który do kolumny wsypywana była faza stacjonarna. Po włączeniu próżni, do lejka, porcjami wsypywano fazę stacjonarną. W celu lepszego upakowania kolumny wprowadzono ją w drgania, poprzez ostukiwanie jej na całej długości. Wsypywania fazy stacjonarnej zaprzestawano w momencie uznania, że faza nie osuwa się dalej wzdłuż kolumny.

Po napełnieniu kolumny fazą stacjonarną odłączyło od niej lejek i źródło próżni. Koniec kolumny, do którego podłączony był lejek, zatknięto watą silanizowaną. Na kolumnie zaznaczono kierunek wsypywania fazy stacjonarnej i zwinięto ją w zwój, z wykorzystaniem okrągłego przedmiotu o pożądanej średnicy (ok. 20 cm).

Po napełnieniu kolumnę poddano kondycjonowaniu. Jeden koniec kolumny, napełnionej fazą stacjonarną, podłączono do dozownika chromatografu, tak aby przepływ gazu był zgodny z kierunkiem napełniania kolumny. Następnie, przepuszczano przez nią gaz obojętny (azot) o natężeniu przepływu 20 mL/min. Kondycjonowanie prowadzono, w chromatografie, poprzez dwukrotne ogrzewanie programem temperaturowym (40°C – 2°C/min – 300°C). Kolejnym krokiem, było podłączenie drugiego końca kolumny do detektora płomieniowo-jonizacyjnego (FID, ang.: *flame ionization detector*). Kolumnę ogrzewano w temperaturze 300°C, do osiągnięcia stabilnego przebiegu sygnału z detektora.

2.3.3. Badanie właściwości sorpcyjnych faz stacjonarnych (Investigation of GC retention characteristics of asphaltene-based stationary phases)

W celu zbadania właściwości sorpcyjnych faz stacjonarnych, na bazie frakcji asfaltenowych, przeprowadzono analizę chromatograficzną mieszanin testowych, które zawierały typowe związki rozdzielane z wykorzystaniem chromatografii gazowej. Mieszaniny zostały przygotowane, poprzez pobranie 10 μL substancji wzorcowych do fiolek o pojemności 12 mL i dodanie do każdej z nich 10 mL disiarczku węgla.

Roztwory mieszanin testowych umieszczono w fiolkach, z membraną, o pojemności 2 mL. Fiolki umieszczono w automatycznym podajniku próbek chromatografu. Dla każdej mieszaniny wykonano dwie analizy w założonych warunkach chromatograficznych, przedstawionych w tabeli 2.

Tabela 2. Warunki chromatograficzne.
Table 2. Chromatographic conditions.

Warunki chromatograficzne	
Program temperaturowy	40°C (5 min) – 10°C/min – 250°C (25 min)
Program ciśnieniowy	180 kPa (5 min) – 5,7 kPa/min – 300 kPa (25 min)
Przepływ gazu nośnego (azotu)	20 mL/min
Przepływ wodoru przez detektor FID	40 mL/min
Przepływ powietrza przez detektor FID	450 mL/min
Temperatura detektora FID	300°C
Temperatura dozownika	300°C
Objętość dozowania	0,5 μL w trybie splitless

3. Wyniki i ich dyskusja (Results and discussion)

3.1. Porównanie wyników rozdzielania mieszanin testowych (Compilation of GC separations results of test mixtures)

W tabeli 3 przedstawiono wartości współczynników retencji i współczynników selektywności dla rozdzielanych związków. Związki zostały podzielone na grupy, a w ramach grup posegregowane względem rosnącej wartości współczynnika retencji na fazie Asf7.

Tabela 3. Wyniki analizy mieszanin testowych na fazie Asf7 i Asf13 Warunki chromatograficzne podane w tabeli 2.

Table 3. Results of chromatographic separations of test mixtures for Asf7 and Asf13 stationary phases. Chromatographic conditions as in table 2.

Grupa	Związek	t.w. [°C]	k [-]		α_{C7} [-]	
			Asf7	Asf13	Asf7	Asf13
Węglowodory aromatyczne	benzen	80,1	13,01	11,16	1,04	0,84
	toluen	110,8	15,56	13,58	1,24	1,02
	etylobenzen	136,2	17,48	15,45	1,39	1,16
	propylobenzen	159,2	19,29	17,01	1,54	1,28
	butylobenzen	183,3	20,97	18,58	1,67	1,40
Ketony	diizopropylloketon	125,2	13,14	14,63	1,05	1,10
	metyloizopropylloketon	94,2	15,07	15,00	1,20	1,13
	2-pentanon	102,2	16,00	16,63	1,27	1,25
	cyklopentanon	130,5	16,95	17,69	1,35	1,33
	2-heksanon	127,6	17,83	18,45	1,42	1,39
	cykloheksanon	155,4	19,00	19,98	1,51	1,50
	3-heptanon	146,0	19,20	19,23	1,53	1,45
	3-metylocykloheksanon	169,3	20,34	20,80	1,62	1,57
	acetofenon	202,1	22,47	24,15	1,79	1,82
Tiofeny	tiofen	84,1	12,79	11,18	1,02	0,84
	2-metylotiofen	112,5	15,39	13,90	1,23	1,05
	3-metylotiofen	115,4	15,51	13,91	1,23	1,05
	2-etylotiofen	136,0	17,37	15,68	1,38	1,18

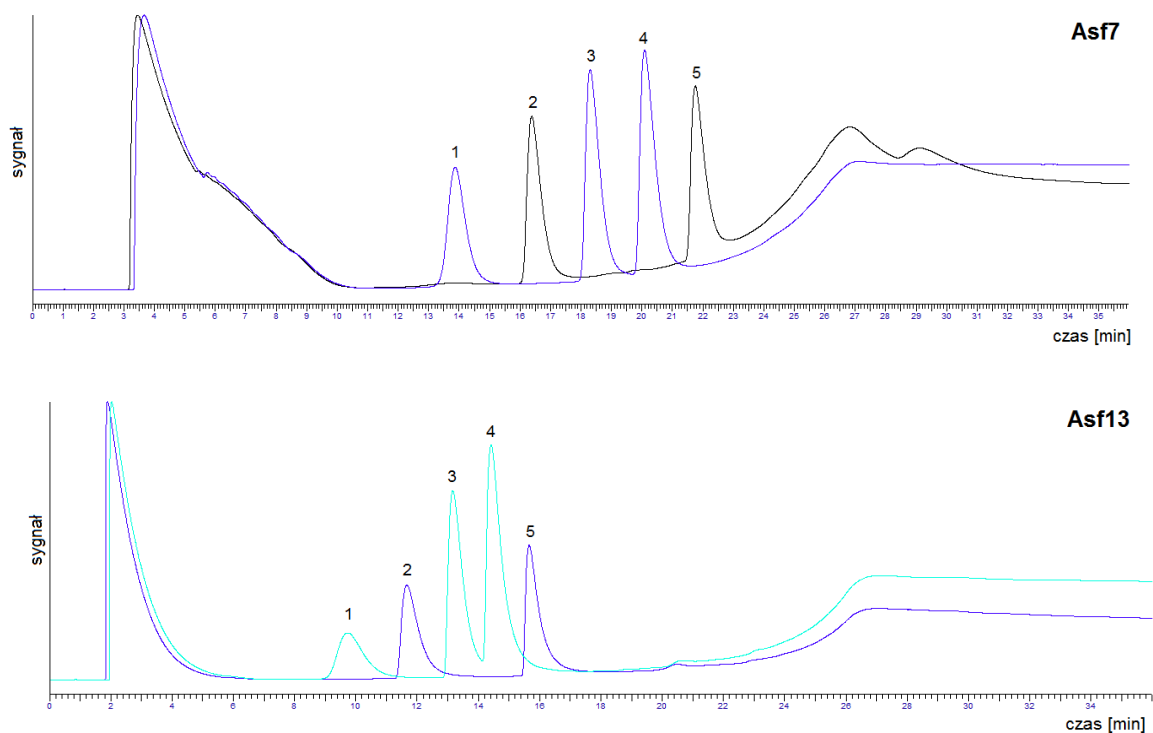
Sulfidy i disulfidy	sulfid dietylu	92,1	14,46	12,45	1,15	0,94
	disulfid dimetylu	109,7	14,91	15,44	1,19	1,16
	sulfid dipropylu	142,8	18,30	18,33	1,46	1,38
	disulfid dietylu	154,0	18,54	16,55	1,48	1,25
	sulfid dibutyli	168,0	21,62	21,65	1,72	1,63
	disulfid dipropylu	196,0	21,70	19,43	1,73	1,46
	disulfid ditertbutyli	201,0	22,14	19,11	1,76	1,44
Tiole	1-pentanotiol	126,6	12,92	11,59	1,03	0,87
	1-heksanotiol	152,7	13,33	17,01	1,06	1,28
	tiofenol	169,1	17,54	15,39	1,40	1,16
	1-dekanotiol	240,0	19,61	23,39	1,56	1,76
Pirydyny	pirydyna	115,2	17,63	16,24	1,40	1,22
	3-metylopirydyna	144,1	20,47	22,41	1,63	1,69
	4-metylopirydyna	145,3	20,63	23,23	1,64	1,75
	2,4-dimetylopirydyna	158,4	20,79	18,74	1,66	1,41
	2,4,6-trimetylopirydyna	170,0	21,19	18,94	1,69	1,43
	1-butanol	117,6	13,14	12,66	1,05	0,95
	2-butanol	99,4	14,29	15,03	1,14	1,13
	alkohol tertamylowy	102,4	14,69	12,81	1,17	0,97
	2-merkaptotanol	150,0	15,34	14,55	1,22	1,10
	2-pentanol	119,1	16,18	14,81	1,29	1,12
	alkohol amylowy	137,6	17,64	16,90	1,40	1,27
	cykloheksanol	160,9	18,68	19,80	1,49	1,49
	1-heksanol	156,9	19,20	17,79	1,53	1,34
	1-heptanol	178,0	21,01	19,88	1,67	1,50
	alkohol benzyłowy	205,3	22,09	21,44	1,76	1,61
	Inne	nitropropan	131,2	15,91	17,15	1,27
nitrobenzen		210,7	22,05	21,11	1,76	1,59
p-tolueno aldehyd		202,0	22,93	24,51	1,83	1,85

Badania wykazały, że fazy stacjonarne Asf7 wykazują selektywność wystarczającą do uzyskania rozdzielenia mieszanin związków w ramach badanych grup. Na fazie Asf7 analizowane związki, w większości grup, są eluowane zgodnie z rosnącą temperaturą wrzenia. Największe odstępstwa od tej reguły zaobserwowano dla ketonów i alkoholi. W przypadku fazy Asf13 jedynie węglowodory aromatyczne oraz tiofeny ulegają elucji zgodnie z rosnącą temperaturą wrzenia. W stosunku do fazy Asf7 zaobserwowano zmianę w kolejności elucji związków z grupy ketonów (2 związki), sulfidów (4 związki), tioli (2 związki), alkoholi (6 związków). Największą selektywność, faza stacjonarna na bazie asfaltenów wyizolowanych z asfaltu naturalnego, wykazywała względem związków z grup węglodorów aromatycznych i tioli. Dla wybranych grup związków obliczono także rozdzielczość (R), liczbę pólk teoretycznych (N), oraz współczynnik asymetrii (A_s). Wartości tych parametrów zostały przedstawione w tabelach 4-6, pod którymi zamieszczono chromatogramy mieszanin związków z wybranych grup. Powstały one poprzez nałożenie na siebie chromatogramów odpowiednich mieszanin testowych, gdyż wyjściowe mieszaniny testowe były dobrane w ten sposób, by uzyskać pełne rozdzielenie związków w celu łatwej identyfikacji pików.

Tabela 4. Zestawienie parametrów retencji dla badanych kolumn i mieszaniny węglodorów aromatycznych.

Table 4. Retention parameters on tested columns for aromatic hydrocarbons.

Związek	t.w. [°C]	k [-]		α_{c7} [-]		N [-]		R [-]		A_s [-]	
		Asf7	Asf13	Asf7	Asf13	Asf7	Asf13	Asf7	Asf13	Asf7	Asf13
benzen	80,1	13,01	11,16	1,04	0,84	2728	621			1,35	1,51
toluen	110,8	15,56	13,58	1,24	1,02	6002	2137	2,58	1,47	1,85	2,18
etylobenzen	136,2	17,48	15,45	1,39	1,16	7290	3538	2,17	1,54	1,87	2,30
propylobenzen	159,2	19,29	17,01	1,54	1,28	7922	4339	1,97	1,38	2,03	2,54
butylobenzen	183,3	20,97	18,58	1,67	1,40	11260	6663	1,86	1,48	2,01	2,93



Rys. 1. Chromatogramy mieszaniny węglowodorów aromatycznych, otrzymane z wykorzystaniem kolumn z fazą stacjonarną Asf7 i Asf13. Piki: 1 – benzen, 2 – toluen, 3 – etylobenzen, 4 – propylobenzen, 5 – butylobenzen. Warunki chromatograficzne podano w tabeli 2.

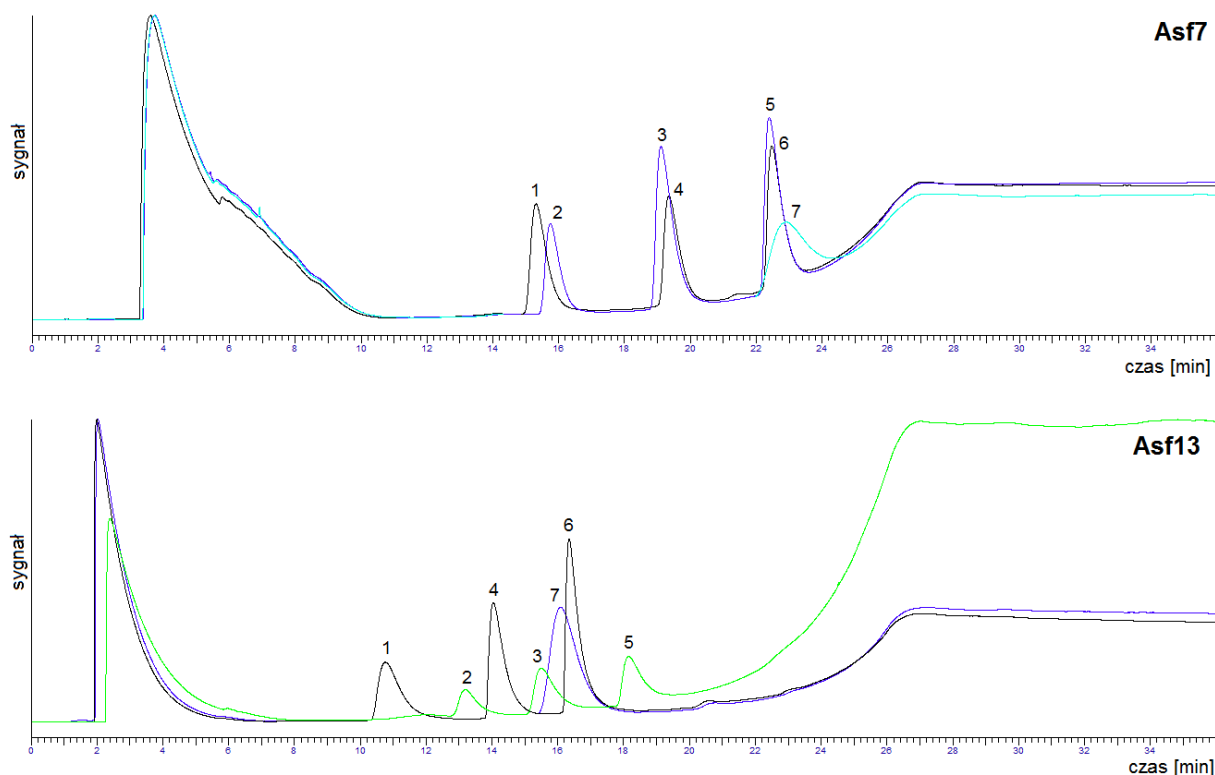
Fig. 1. Chromatograms of aromatic hydrocarbons for Asf7 and Asf13 stationary phases. Peaks: 1 – benzene, 2 – toluene, 3 – ethylbenzene, 4 – propylbenzene, 5 – butylbenzene. Chromatographic conditions as in table 2.

Na fazie Asf7 uzyskano nieznacznie lepsze rozdzielnie związków z grupy węglowodorów aromatycznych, wynikające głównie z wyższej sprawności, w stosunku do fazy Asf13. Na fazie Asf13 uzyskano niższe wartości czasu retencji. Na obu fazach analizowane związki były eluowane zgodnie z rosnącą temperaturą wrzenia. Sprawność kolumn wzrastała wraz z czasem trwania analizy i była około dwukrotnie wyższa dla kolumny z fazą stacjonarną Asf7. Piki związków rozdzielanych na fazie Asf13 charakteryzowały się większym współczynnikiem asymetrii.

Tabela 5. Zestawienie parametrów retencji dla badanych kolumn i mieszaniny sulfidów i disulfidów.

Table 5. Chromatographic parameters compilation for sulphides and disulphides compounds on tested columns.

Związek	t.w. [°C]	k [-]		α_{C7} [-]		N [-]		R [-]		A_S [-]	
		Asf7	Asf13	Asf7	Asf13	Asf7	Asf13	Asf7	Asf13	Asf7	Asf13
(1)sulfid dietylu	92,1	14,46	12,45	1,15	0,94	4721	1230			1,82	2,08
(2) disulfid dimetylu	109,7	14,91	15,44	1,19	1,16	6145	2834	0,51	2,11	1,73	1,87
(3) sulfid dipropylu	142,8	18,30	18,33	1,46	1,38	6884	3064	3,77	1,42	2,13	1,92
(4) disulfid dietylu	154,0	18,54	16,55	1,48	1,25	8279	4642	0,25	0,95	1,90	2,61
(5) sulfid dibutyli	168,0	21,62	21,65	1,72	1,63	10552	5032	3,45	2,00	2,30	1,60
(6) disulfid dipropylu	196,0	21,70	19,43	1,73	1,46	11978	9020	0,09	0,22	2,10	3,03
(7) disulfid ditertbutyli	201,0	22,14	19,11	1,76	1,44	2340	1736	0,32	0,46	1,24	1,60



Rys. 2. Chromatogramy mieszaniny sulfidów i disulfidów, otrzymane z wykorzystaniem kolumn z fazą stacjonarną Asf7 i Asf13. Pik: 1 – sulfid dietylu, 2 – disulfid dimetylu, 3 – sulfid dipropylu, 4 – disulfid dietylu, 5 – sulfid dibutyłu, 6 – disulfid dipropylu, 7 – disulfid diterbutylu. Warunki chromatograficzne podano w tabeli 2.

Fig. 2. Chromatograms of sulphide and disulphide mixtures separated on Asf7 and Asf13 stationary phases. Peaks: 1 – diethyl sulphide, 2 – dimethyl sulphide, 3 – dipropyl sulphide, 4 – diethyl disulphide, 5 – dibutyl sulphide, 6 – dipropyl disulphide, 7 – diterbutyl disulphide. Chromatographic conditions as in table 2.

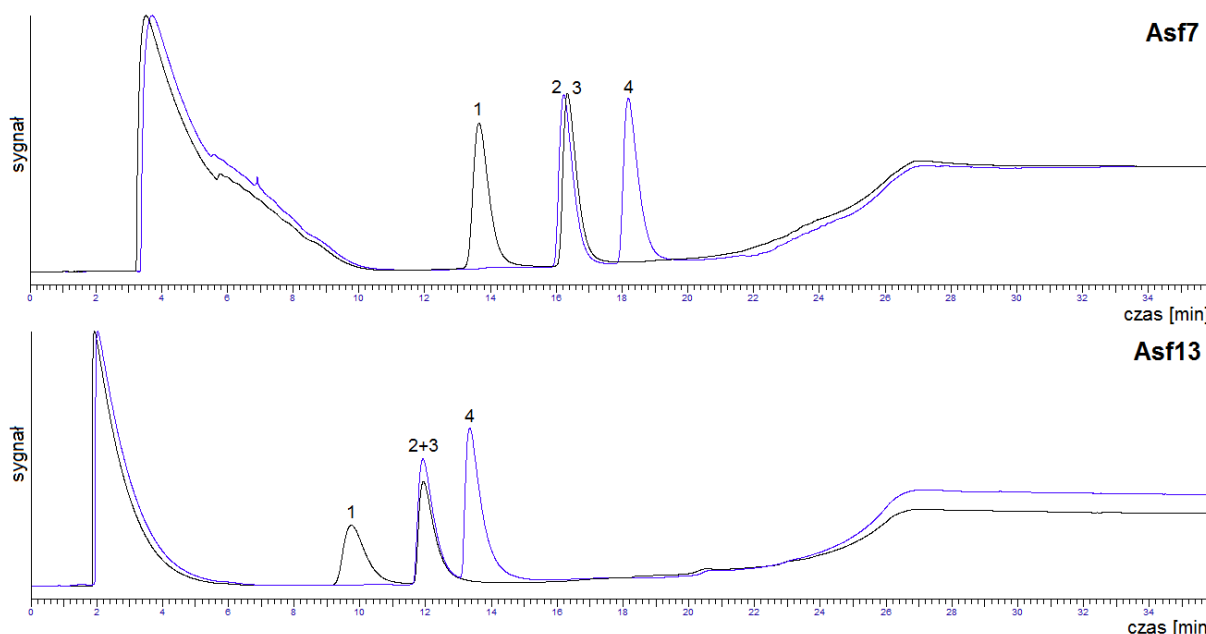
W przypadku sulfidów i disulfidów, na fazie Asf7 zaobserwowano nakładanie się pików sulfidu dietylu (1) i disulfidu dimetylu (2), sulfidu dipropylu (3) i disulfidu dietylu (4) oraz sulfidu dibutyłu (5), disulfidu dipropylu (6) i disulfidu diterbutylu (7). Związki te były eluowane w kolejności rosnącej temperatury wrzenia. Analiza pojedynczych składników prowadzi do otrzymania różnic w wartościach czasu retencji, lecz niewystarczająca sprawność kolumn uniemożliwia uzyskanie zadowalającego rozdzielania w mieszaninie.

Na fazie Asf13 uzyskano lepsze rozdzielanie związków, w krótszym czasie, z jednoczesną inwersją retencji pomiędzy disulfidem dietylu (4) i sulfidem dipropylu (3) oraz disulfidem diterbutylu (7), disulfidem dipropylu (6) i sulfidem dibutyłu (5). Podobnie jak w przypadku węglowodorów aromatycznych, faza Asf13 charakteryzuje się gorszą sprawnością i nieznacznie większą asymetrią pików.

Tabela 6. Zestawienie parametrów retencji dla badanych kolumn i mieszaniny tiofenów.

Table 6. Chromatographic parameters compilation for thiophenes on tested columns.

Związek	t.w. [°C]	k [-]		α_{c7} [-]		N [-]		R [-]		A_s [-]	
		Asf7	Asf13	Asf7	Asf13	Asf7	Asf13	Asf7	Asf13	Asf7	Asf13
tiofen	84,1	12,79	11,18	1,02	0,84	3945	1003			1,57	1,69
2-metylotiofen	112,5	15,39	13,90	1,23	1,05	6935	2879	3,05	2,02	1,82	2,20
3-metylotiofen	115,4	15,51	13,91	1,23	1,05	7428	3056	0,14	0,01	1,89	2,32
2-etylotiofen	136,0	17,37	15,68	1,38	1,18	7984	3816	2,28	1,59	1,89	2,54



Rys. 3. Chromatogramy mieszaniny tiofenów, otrzymane z wykorzystaniem kolumn z fazą stacjonarną Asf7 i Asf13. Chromatogramy powstały poprzez nałożenie chromatogramów odpowiednich mieszanin testowych. Pik: 1 – tiofen, 2 – 2-metylotiofen, 3 – 3-metylotiofen, 4- 2-etylotiofen. Warunki chromatograficzne podano w tabeli 2.

Fig. 3. Chromatograms of thiophenes mixtures separated on Asf7 and Asf13 stationary phases. Peaks: 1 – thiophene, 2 – 2-methylthiophene, 3 – 3-methylthiophene, 4 – 2-ethylthiophene. Chromatographic conditions as in table 2.

Dla związków z grupy tiofenów nie zaobserwowano znaczących różnic pomiędzy oboma badanymi fazami. Na obu dochodziło do koelucji pików 2-metylotiofenu i 3-metylotiofenu. Faza Asf13 charakteryzowała się gorszą sprawnością oraz większą asymetrią pików.

Dodatkową rzeczą odróżniającą obie fazy, widoczną na chromatogramach, jest kształt pików rozpuszczalnika (disiarczku węgla). Na fazie Asf13 jest on węższy i ma bardziej regularny kształt. Dla obu faz zaobserwowano wzrost sprawności, wraz ze wzrostem wartości czasu retencji.

3.2. Porównanie wartości liniowych indeksów retencji (Comparison of linear retention indices)

W tabeli 7, zamieszczonej na końcu artykułu, przedstawiono liniowe indeksy retencji dla związków w mieszaninach testowych, dla badanych faz na bazie asfaltenów oraz dwóch komercyjnie dostępnych faz: niepolarną DB-1 (100% PDMS) i polarną DB-Wax (PEG). LRI dla faz DB-1 i DB-Wax odczytano z bazy danych Narodowego Instytutu Standaryzacji i Technologii Stanów Zjednoczonych (NIST, ang. *National Institute of Standards and Technology*). W przypadku braku danych dla niektórych związków i danych faz stacjonarnych podano indeksy retencji na fazach o podobnej charakterystyce. W przypadku kilku związków nie udało się znaleźć informacji na temat indeksów LRI, w zamian podano wartość indeksu retencji Kovátsa.

Na podstawie liniowych indeksów retencji można stwierdzić, że wszystkie analizowane związki ulegają mniejszej retencji na obu fazach asfaltenowych, niż na polarną fazę na bazie PEG. W kolumnie z fazą stacjonarną Asf7 badane związki ulegają większej retencji, niż na niepolarną fazę stacjonarną DB-1, poza tiolami które są eluowane szybciej. W przypadku fazy Asf13 mniejszej retencji, niż na fazę niepolarną, ulegają wszystkie związki z grup węglowodorów aromatycznych, tiofenów i tioli.

3.3. Porównanie wartości stałych Rohrschneidera-McReynoldsa (Comparison of Rohrschneider-McReynolds constants)

W tabeli 8, przedstawiono wartości stałych Rohrschneidera-McReynoldsa dla badanych faz stacjonarnych oraz faz komercyjnie dostępnych, które zostały uszeregowane w kolejności rosnących wartości stałych. W tabeli uwzględniono, także wyniki z wcześniejszych badań nad fazami stacjonarnymi na bazie asfaltenów, które zostały opublikowane w artykule [13] – fazy Asf1, Asf2, i Asf3.

Stałe Rohrschneidera-McReynoldsa (X' , Y' , Z' , U' , S') obliczono na podstawie różnicy (ΔI) pomiędzy indeksami LRI, dla odpowiednich związków testowych, na fazach Asf7 i Asf13 a fazą odniesienia (skwalanem). Do wyznaczenia stałych wykorzystuje się pięć substancji (benzen, n-butanol, 2-pentanon, nitropropan i pirydynę), które uznaje się za wzorce dla różnych typów oddziaływań między fazą stacjonarną, a badanymi związkami [16-18].

Uzyskane wyniki ($\Sigma(\Delta I)$) wskazują, że badane fazy stacjonarne mają charakter średniopolarny, przy czym faza Asf13 (605) jest mniej polarna niż faza Asf7 (690). W obu fazach najmniejszy wkład w wypadkową selektywność tych faz okazują się mieć oddziaływania π - π (X'). Faza Asf13 jest pod tym względem zbliżona do skwalanu i fazy OV-1 (100% PDMS).

Na fazie Asf7 największe znaczenie, mają oddziaływania protonoakceptorowe oraz oddziaływania dipolowe (Z', U', S'). Zarówno pod względem ogólnej polarności, jak i siły poszczególnych oddziaływań faza Asf7 jest zbliżona do fazy OV-7 (20% fenylometylo-PDMS).

W przypadku fazy Asf13 największą wartość przyjmuje stała U', charakteryzowana poprzez oddziaływanie fazy z nitropropanem i opisująca oddziaływania dipolowe. Podobną stałą U' ma faza OV-17 (50% fenylometylo-PDMS). Najniższą wartość, dla fazy Asf13, przyjmuje stała S', która jest miarą silnych oddziaływań protonoakceptorowych, i jest znacznie niższa niż dla fazy Asf7.

Mimo, że obie fazy mają charakter średniopolarny, to wartości poszczególnych stałych Rohrschneidera-McReynolds'a różnią się między sobą, w większym stopniu na fazie Asf13, niż fazie Asf7 (stałe Z', U', S' mają prawie identyczne wartości). Efektem tych różnic jest odmienna selektywność fazy, na bazie asfaltenów wyizolowanych z asfaltu naturalnego, która objawia się zmianą kolejności elucji niektórych związków, w stosunku do fazy Asf7 (np. sulfidów i disulfidów).

Tabela 8. Porównanie wartości stałych Rohrschneidera-McReynolds'a, dla faz stacjonarnych na bazie asfaltenów i faz komercyjnie dostępnych [19].

Table 8. Compilation of Rohrschneider-McReynolds constants for asphaltene and commercially available stationary phases.

Faza	Temp Min/Max	X'	Y'	Z'	U'	S'	Suma
		ΔI					$\Sigma(\Delta I)$
Skwalan	20/100	0	0	0	0	0	0
OV-1	100/350	16	55	44	65	42	222
OV-7	0/350	69	113	111	171	128	592
Asf13	25/380	-6	57	206	248	100	605
Asf7	25/380	68	97	172	182	171	690
Asf1	25/380	11	141	122	274	156	704
Asf3	25/380	40	155	121	232	156	704
OV-11	0/350	102	142	145	219	178	786
Asf2	25/380	58	154	136	294	178	820
OV-202	0/275	146	238	358	468	310	1520
Carbowax 20M	60/225	332	536	368	572	510	2318

4. Podsumowanie (Summary)

Przeprowadzone badania wykazały, że zastosowane fazy stacjonarne na bazie asfaltenów, wyizolowanych zarówno z asfaltu naturalnego (Asf13), jak i asfaltu drogowego (Asf7), mogą być wykorzystane do rozdzielania mieszanin związków, z wykorzystaniem chromatografii gazowej. W większości przypadków uzyskano rozdzielanie mieszanin testowych.

Mechanizm rozdzielania ma, prawdopodobnie, charakter adsorpcyjno-podziałowy. W niższych temperaturach zachodzi adsorpcja, a w miarę wzrostu temperatury i topnienia asfaltenów może pojawiać się mechanizm podziałowy, czego rezultatem byłyby różnice w sprawności kolumn zależne od czasu retencji analizowanych substancji wzorcowych. Sprawność rosła wraz ze wzrostem wartości czasu retencji, co może być spowodowane zmianą mechanizmu rozdzielania z adsorpcyjnego na adsorpcyjno-podziałowy. W przypadku kolumny Asf7, dla wielu pików uzyskano zadowalającą, jak na kolumnę pakowaną, sprawność rzędu 1000-2000 N/m. Dla kolumny z fazą Asf13 liczba pól teoretycznych była około dwukrotnie mniejsza, w porównaniu do fazy Asf7. Efektem niskich sprawności były szerokie piki.

Dodatkowo, dla większości związków, zaobserwowano znaczące ogonowanie pików chromatograficznych, które może być efektem silnego oddziaływania rozdzielanych związków z fazą stacjonarną oraz częściowo jest charakterystyczne dla chromatografii adsorpcyjnej. Korzystne z punktu widzenia jakości rozdzielania byłoby przygotowanie kolumn kapilarnych, co pozwoliłoby na uzyskanie węższych, bardziej symetrycznych pików i lepsze ich rozdzielanie, a co za tym idzie lepszą interpretację wyników.

Przygotowane kolumny chromatograficzne charakteryzowały się podobną polarnością wyrażoną za pomocą sumy stałych Rohrschneidera-McReynolds'a. Jednocześnie zauważalne są różnice w wartościach poszczególnych stałych pomiędzy badanymi fazami stacjonarnymi. Wpływ na to mają prawdopodobnie

różnice właściwości asfaltenów pomiędzy surowcami z jakich wyizolowano asfalteny. Wynikiem tego są różnice w selektywności względem rozdzielanych związków, widoczne m.in. w przypadku takich grup związków jak sulfidy i pirydyny. Porównanie stałych Rohrschneidera-McReynolds'a dla badanych faz oraz tych komercyjnie dostępnych pozwoliło stwierdzić, że fazy asfaltenowe są zbliżone, swoimi właściwościami, do faz polidimetylosiloksanowych z kilkudziesięcioprocentowym udziałem grup fenylowych (20-50%). Jednocześnie wszystkie fazy asfaltenowe (z tej i wcześniejszych prac) wykazały zbliżone właściwości.

Fazy asfaltenowe wykazują korzystne cechy z punktu widzenia chromatografii gazowej, a także szeroko pojętych technik rozdzielania (w skali analitycznej i procesowej). Szczególnie interesująca jest selektywność tych faz względem niektórych związków, która zachęca do dalszych badań. Powinny one uwzględniać porównanie faz asfaltenowych wyizolowanych z różnych surowców oraz przygotowanie kolumn kapilarnych, które mają szereg zalet nad pakowanymi. Dodatkową zaletą faz asfaltenowych jest niski koszt ich przygotowania, wynikający z niskiej ceny i wysokiej dostępności surowca oraz mało skomplikowanej metody izolacji asfaltenów.

Podziękowania (Acknowledgements)

Prace były współfinansowane przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach projektu badawczego (Program LIDER, edycja V, nr projektu: LIDER/036/573/L-5/13/NCBR/2014) pt. *Badania nad otrzymywaniem i właściwościami sorbentów wytwarzanych z asfaltów.*

Tabela 7. Liniowe indeksy retencji dla związków z mieszanin testowych dla badanych faz i wybranych faz odniesienia. Dane literaturowe pochodzą ze źródeł [20].
 Table 7. Linear retention indices of compounds on tested columns and two commercially available stationary phases – nonpolar DB1 and polar DB-Wax. Linear retention indices for DB1 and DB-Wax were extracted from [20].

Grupa	Związek	t.w. [°C]	LRI [-]		DB-1			DB-Wax		
			Asf7	Asf13	LRI [-]	ΔLRI [-]		LRI [-]	ΔLRI [-]	
						Asf7	Asf13		Asf7	Asf13
Węglowodory aromatyczne	benzen	80,1	713	639	649	64	-10	957	-244	-318
	toluen	110,8	784	711	745	39	-34	1059	-275	-348
	etylobenzen	136,2	871	777	850	21	-73	1146	-275	-369
	propylobenzen	159,2	974	852	946	28	-94	1194	-220	-342
	butylobenzen	183,3	1086	948	1046	40	-98	1301	-215	-353
Ketony	diizopropylketon	125,2	716	748	783 ¹	-67	-35	1048 ^z	-332	-300
	metyloizopropylketon	94,2	770	761	638	132	123	929	-159	-168
	2-pentanon	102,2	796	830	661	135	169	990	-194	-160
	cyklopentanon	130,5	843	891	761	82	130	1154	-311	-263
	2-heksanon	127,6	888	940	770	118	170	1100	-212	-160
	cykloheksanon	155,4	957	1039	858	99	181	1281	-324	-242
	3-heptanon	146,0	969	990	860	109	130	1161	-192	-171
	3-metylocykloheksanon	169,3	1043	1095	931 ³	112	164	1333	-290	-238
acetofenon	202,1	1197	1267	1026	171	241	1670	-473	-403	
Tiofeny	tiofen	84,1	706	639	685	21	-46	1022	-316	-383
	2-metylotiofen	112,5	779	722	767	12	-45	1095	-316	-373
	3-metylotiofen	115,4	782	722	757 ^o	25	-35	1110	-328	-388
	2-etylotiofen	136,0	865	785	851	14	-66	1173	-308	-388
Sulfidy i disulfidy	sulfid dietylu	92,1	753	676	690 ¹	63	-14	903 ¹	-150	-227
	disulfid dimetylu	109,7	766	776	740	26	36	1066	-300	-290
	sulfid dipropylu	142,8	915	931	872	43	59	1069 ¹	-154	-138
	disulfid dietylu	154,0	929	825	910	19	-85	1209	-280	-384
	sulfid dibutyli	168,0	1134	1152	1073 ¹	61	79	1256	-122	-183
	disulfid dipropylu	196,0	1140	1003	1096 ¹	44	-93	1390	-250	-294
	disulfid ditertbutylu	201,0	1172	982	b.d.	b.d.	b.d.	1323	-151	-341
Tiole	1-pentanotiol	126,6	710	651	795	-85	-144	1039 ^{g,k}	-329	-388
	1-heksanotiol	152,7	722	852	908 ¹	-186	-56	1145 ^g	-423	-293
	tiofenol	169,1	873	774	942 ^{g,k}	-69	-168	1491	-618	-717
	1-dekanotiol	240,0	993	1238	1320 ^{1,k}	-327	-82	1571 ¹⁰	-578	-333
Pirydyny	pirydyna	115,2	878	807	728	150	79	1204	-326	-397
	3-metylopirydyna	144,1	1052	1201	835	217	366	1289	-237	-88
	4-metylopirydyna	145,3	1063	1232	848	215	384	1298	-235	-66
	2,4-dimetylopirydyna	158,4	1074	958	908	166	50	1338	-264	-380
	2,4,6-trimetylopirydyna	170,0	1102	971	976 ¹	126	-5	1378	-276	-407

Alkohole	1-butanol	117,6	716	682	634	82	48	1152	-436	-470
	2-butanol	99,4	749	762	596	153	166	1028	-279	-266
	alkohol tertamylowy	102,4	760	687	626	134	61	975	-215	-288
	2-merkaptoetanol	150,0	778	745	725 ¹	53	20	1501 ¹¹	-723	-756
	2-pentanol	119,1	803	754	674	129	80	1125	-322	-371
	alkohol amylowy	137,6	878	846	744	134	102	1255	-377	-409
	cykloheksanol	160,9	937	1028	880 ¹	57	148	1403	-466	-375
	1-heksanol	156,9	969	897	852	117	45	1357	-388	-460
	1-heptanol	178,0	1089	1033	955	134	78	1443	-354	-410
alkohol benzylowy	205,3	1169	1138	1008	161	130	1905	-736	-767	
Inne	nitropropan	131,2	794	860	725 ¹²	69	135	1220 ⁹	-426	-360
	nitrobenzen	210,7	1166	1116	1059 ¹	107	57	1683 ⁹	-517	-567
	p-tolueno aldehyd	202,0	1219	1281	1042 ¹³	177	239	1643	-424	-362

1 – OV-101, 2 – HP-Wax, 3 – BP-1, 4 – SPB-1, 5 – AT-Wax, 6 – CP Sil 5 CB, 7 – HP-Innowax, 8 – skwalan, 9 – Carbowax 20M, 10 – PEG-20M, 11 – CP-Wax 58CB, 12 – OV-1, 13 – HP-1, K – indeks retencji Kovátsa

5. Literatura (Literature)

- [1] D. Chruszczyk, G. Boczkaj, Techniki i metody wyodrębniania, rozdzielania i oznaczania frakcji asfaltenowej w rafineryjnych strumieniach procesowych, *Camera Separatoria* 7 (2015) 5.
- [2] O.C. Mullins, The Asphaltenes, *Annual Review of Analytical Chemistry* (2011) 393.
- [3] H. Groenzin, O.C. Mullins, Molecular size and structure of asphaltenes from various sources, *Energy Fuels* 14 (2000) 677.
- [4] P. Redelius, Asphaltenes in bitumen, what they are and what they are not, *Road Materials and Pavement Design* 10 (2009) 25.
- [5] J.G. Speight, Petroleum asphaltenes - Part 1: Asphaltenes, resins and the structure of petroleum, *Oil & Gas Science and Technology* 59 (2004) 467.
- [6] M.R. Gray, G. Assenheimer, L. Boddez, W.C. McCaffrey, Melting and fluid behavior of asphaltene films at 200-500 C, *Energy Fuels* 18 (2004) 1419.
- [7] B. Schuler, G. Meyer, D. Peña, O.C. Mullins, L. Gross, Unraveling the molecular structures of asphaltenes by atomic force microscopy, *Journal of the American Chemical Society* 137 (2015) 9870.
- [8] T.F. Yen, Structure of petroleum asphaltene and its significance, *Energy Sources* 1 (1974) 447.
- [9] N. Nciri, S. Song, N. Kim, N. Cho, Chemical characterization of gilsonite bitumen, *Journal of Petroleum and Environmental Biotechnology* 5 (2014) 1.
- [10] C.H. Arnaud, Digging into asphaltenes: mass spectrometry uncovers chemical details of petroleum's most recalcitrant fraction, *Chemical & Engineering News* 87 (2009) 12.
- [11] S.L. Kokal, S.G. Sayegh, Asphaltenes: the cholesterol of petroleum, *SPE Middle East Oil Show*, 1995.
- [12] F.S. Rostler, H.W. Sternberg, Compounding rubber with petroleum products - correlation of chemical characteristics with compounding properties and analysis of petroleum products used as compounding ingredients in rubber, *Industrial and Engineering Chemistry* 41 (1949) 598.
- [13] G. Boczkaj, M. Momotko, D. Chruszczyk, A. Przyjazny, M. Kamiński, Novel stationary phases based on asphaltenes for gas chromatography, *Journal of Separation Science* 39 (2016) 2527.
- [14] G. Boczkaj, M. Kamiński, M. Momotko, D. Chruszczyk, Sorbent, kolumna sorpcyjna lub chromatograficzna: sposób wykonania tych kolumn oraz sposób ich wykorzystania, patent PL P.412584, 2015.
- [15] ASTM D4124-01, Standard test methods for separation of asphalt into four fractions.
- [16] L. Rohrschneider, Chromatographic characterization of liquid phases and solutes for column selection and identification, *Journal of Chromatographic Science* 11 (1973) 160.
- [17] M.H. Abraham, C.F. Poole, S.K. Poole, Classification of stationary phases and other materials by gas chromatography, *Journal of Chromatography A* 842 (1999) 79.
- [18] O.W. McReynolds, Characterization of some liquid phases, *Journal of Chromatographic Science* 8 (1970) 685.
- [19] T.J. Bruno, P.D.N. Svoronos, *Handbook of basic tables for chemical analysis*, CRC Press, Boca Raton, 2011.
- [20] NIST Chemistry Web Book, www.webbook.nist.gov/chemistry/, data dostępu: 03.02.2016.