



Imię i nazwisko autora rozprawy: mgr inż. Dorota Wojewódka

Dyscyplina naukowa: Nauki chemiczne

ROZPRAWA DOKTORSKA

Tytuł rozprawy w języku polskim:

Asfalteny jako fazy stacjonarne w chromatografii cieczowej w normalnych układach faz

Tytuł rozprawy w języku angielskim:

Asphaltenes as stationary phases in liquid chromatography in normal phase systems

| | |
|------------------------------------|---------------------|
| Promotor | Promotor pomocniczy |
| <i>podpis</i> | <i>Podpis</i> |
| Prof. dr hab. inż. Marian Kamiński | |





OŚWIADCZENIE

Autor rozprawy doktorskiej: mgr inż. Dorota Anna Wojewódka

Ja, niżej podpisana, wyrażam zgodę na bezpłatne korzystanie z mojej rozprawy doktorskiej zatytułowanej:

Asfalteny jako fazy stacjonarne w elucyjnej chromatografii cieczowej w normalnych układach faz

do celów naukowych lub dydaktycznych.¹

Gdańsk, dnia

.....
podpis doktoranta

Świadoma odpowiedzialności karnej z tytułu naruszenia przepisów ustawy z dnia 4 lutego 1994 r. o prawie autorskim i prawach pokrewnych (Dz. U. z 2006 r., nr 90, poz. 631) i konsekwencji dyscyplinarnych określonych w ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym (Dz. U. z 2012 r., poz. 572 z późn. zm.),² a także odpowiedzialności cywilno-prawnej oświadczam, że przedkładana rozprawa doktorska została napisana przeze mnie samodzielnie.

Oświadczam, że treść rozprawy opracowana została na podstawie wyników badań prowadzonych pod kierunkiem i w ścisłej współpracy z promotorem Prof. dr hab. inż. Marianem Kamińskim, prof. zw. PG.

Niniejsza rozprawa doktorska nie była wcześniej podstawą żadnej innej urzędowej procedury związanej z nadaniem stopnia doktora.

Wszystkie informacje umieszczone w ww. rozprawie uzyskane ze źródeł pisanych i elektronicznych, zostały udokumentowane w wykazie literatury odpowiednimi odnośnikami zgodnie z art. 34 ustawy o prawie autorskim i prawach pokrewnych.

Potwierdzam zgodność niniejszej wersji pracy doktorskiej z załączoną wersją elektroniczną.

Gdańsk, dnia

.....
podpis doktoranta

Ja, niżej podpisana, wyrażam zgodę na umieszczenie ww. rozprawy doktorskiej w wersji elektronicznej w otwartym, cyfrowym repozytorium instytucjonalnym Politechniki Gdańskiej, Pomorskiej Bibliotece Cyfrowej oraz poddawania jej procesom weryfikacji i ochrony przed przywłaszczeniem jej autorstwa.

Gdańsk, dnia

.....
podpis doktoranta

*) niepotrzebne skreślić

¹ Zarządzenie Rektora Politechniki Gdańskiej nr 34/2009 z 9 listopada 2009 r., załącznik nr 8 do instrukcji archiwalnej PG.

² Ustawa z dnia 27 lipca 2005 r. Prawo o szkolnictwie wyższym: Rozdział 7 Odpowiedzialność dyscyplinarna doktorantów, Art. 226.







OPIS ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Autor rozprawy doktorskiej: mgr inż. Dorota Anna Wojewódka

Tytuł rozprawy doktorskiej w języku polskim: Asfalteny jako fazy stacjonarne w elucyjnej chromatografii cieczowej w normalnych układach faz

Tytuł rozprawy w języku angielskim: Asphaltenes as stationary phases in elution liquid chromatography in normal phase systems

Język rozprawy doktorskiej: polski

Promotor rozprawy doktorskiej: Prof. dr hab. inż. Marian Kamiński, prof. zw. PG

Data obrony: <dzień, miesiąc, rok>

Słowa kluczowe rozprawy doktorskiej w języku polskim: chromatografia cieczowa; fazy stacjonarne; asfalteny; normalne układy faz (NP); HPLC; TLC; TLC-FID; rozdzielanie grupowe – SARA; MIR-FTIR; H¹NMR

Słowa kluczowe rozprawy doktorskiej w języku angielskim: liquid chromatography; stationary phases; asphaltenes; normal phase systems (NP); HPLC; TLC; TLC-FID; group type separation – SARA; MIR-FTIR; H¹NMR

Streszczenie rozprawy w języku polskim: Rozprawa doktorska dotyczy zbadania możliwości wykorzystania asfaltenów wydzielonych z: próżniowej pozostałości ropy naftowej, produktów jej utleniania i naturalnego asfaltu jako fazy stacjonarnej na powierzchni sorpcyjnej żelu krzemionkowego do rozdzielania nisko polarnych organicznych związków chemicznych w warunkach chromatografii cieczowej w normalnych układach faz, w odniesieniu do żelu krzemionkowego jako nośnika. Opracowano metodykę wydzielenia i oczyszczania materiałów asfaltenowych. Określono ich charakterystyki spektralne i skład elementarny. Modelowano warunki impregnacji powierzchni żelu krzemionkowego w kolumnach HPLC w warunkach TLC i SPE. Na podstawie parametrów retencji i selektywności rozdzielania mieszanin testowych węglowodorów oraz badań składu grupowego, zarówno w warunkach TLC, szczególnie HPLC, stwierdzono zróżnicowaną w stosunku do żelu krzemionkowego i różną dla różnych asfaltenów retencję i selektywność rozdzielania nisko polarnych związków chemicznych o charakterze węglowodorów. Dotyczy to również grupowego rozdzielania benzyny pirolitycznej oraz olejów bazowych i smarowych. Stwierdzono też nieoczekiwaną zdolność materiałów asfaltenowych do wzbudzania fluorescencji asfaltenów i frakcji asfaltenowych przez alifatyczne i innego rodzaju molekularne struktury organicznych związków chemicznych niewykazujących absorpcji światła UV.





Streszczenie rozprawy w języku angielskim: The doctoral thesis aims to investigate the potential utilization of asphaltenes isolated from vacuum residue of crude oil, its oxidation products, and natural asphalt as a stationary phase on the sorbent surface of silica gel for the separation of low-polar organic chemical compounds under normal phase liquid chromatography conditions, with silica gel as the support. A methodology for the isolation and purification of asphaltene materials has been developed. Their spectral characteristics and elemental composition have been determined. The impregnation conditions of the silica gel surface in HPLC columns were modeled under TLC and SPE conditions. Based on the retention parameters and selectivity of the separation of test mixtures of hydrocarbons and group-type analysis, both under TLC conditions, especially HPLC, differentiated retention and selectivity of the separation of low-polar chemical compounds with hydrocarbon characteristics have been observed in comparison to silica gel, varying among different asphaltenes. This also applies to the group separation of pyrolytic gasoline, base oils, and lubricants. Furthermore, an unexpected ability of asphaltene materials to induce fluorescence of asphaltenes and asphaltene fractions by aliphatic and other types of molecular structures of organic chemical compounds that do not exhibit UV light absorption has been discovered.



Dziękuję,

Panu prof. dr. hab. inż. Marianowi Kamińskiemu
za przekazaną wiedzę i pomoc merytoryczną
na każdym z etapów realizacji tej pracy

Spółce LOTOS Asphalt
(aktualnie Rafinerii Gdańskiej Sp. z o.o.)
w szczególności

Panu Pawłowi Czajkowskiemu
za przekazane do badań materiały,
bez których nie udałoby się zrealizować tej pracy

Koleżankom, Kolegom, Pracownikom, Współpracownikom
Katedry Inżynierii Procesowej i Technologii Chemicznej
za miłą atmosferę pracy i wspólnie spędzony czas

Rodzinie i Przyjaciołom
za wsparcie, pomoc, wyrozumiałość,
nieustającą motywację i wiarę w moje możliwości

Pracę dedykuję najlepszemu na świecie mężowi **Przemkowi**
Oraz dwóm ukochanym synkom **Antkowi i Piotrowi**
Dzięki nim dałam radę i nie zwariowałam



SPIS TREŚCI

| | | |
|------------|---|-----------|
| 1 | WPROWADZENIE | 3 |
| 2 | PRZEGLĄD LITERATURY | 5 |
| 2.1 | Pojęcie składu grupowego i adsorpcyjno – desorpcyjne oraz chromatograficzne techniki i metodyki rozdzielania i oznaczania składu grupowego materiałów naftowych o różnych zakresach lotności | 5 |
| 2.1.1 | Pojęcie składu grupowego definicja i metody oznaczania | 5 |
| 2.1.2 | Adsorpcyjno – desorpcyjne techniki i metodyki rozdzielania i oznaczania składu grupowego średnio i nisko lotnych materiałów naftowych..... | 7 |
| 2.1.3 | Rozdzielanie i oznaczanie składu grupowego średnio i nisko lotnych materiałów naftowych techniką wysokosprawnej chromatografii cieczowej | 9 |
| 2.1.4 | Rozdzielanie grupowe i oznaczanie składu grupowego nisko lotnych i nielotnych materiałów naftowych technikami chromatografii cienkowarstwowej TLC i TLC-FID | 16 |
| 2.1.5 | Oznaczanie składu grupowego asfaltenów technikami chromatografii cienkowarstwowej TLC i TLC-FID | 20 |
| 2.2 | Asfalteny i frakcje asfaltenowe – pojęcie, źródła pochodzenia, charakterystyka | 20 |
| 2.2.1 | Asfalteny – informacje ogólne | 20 |
| 2.2.2 | Problem szkodliwości asfaltenów w technologii ropy naftowej | 21 |
| 2.2.3 | Metodyki wydzielenia oraz oczyszczania asfaltenów/ frakcji asfaltenowych | 22 |
| 2.2.4 | Charakterystyka asfaltenów/ frakcji asfaltenowych..... | 26 |
| 2.2.5 | Charakterystyka sorpcyjna materiałów asfaltenowych | 28 |
| 2.2.6 | Techniki spektroskopowe w badaniach właściwości asfaltenów/ frakcji asfaltenowych | 29 |
| 2.2.7 | Zastosowania i potencjalne zastosowania asfaltenów/ frakcji asfaltenowych | 33 |
| 2.3 | Chromatografia cieczowa w normalnych układach faz (NP-LC) | 34 |
| 2.3.1 | Chromatografia cieczowa – wprowadzenie | 34 |
| 2.3.2 | Fazy stacjonarne w normalnych układach faz (NP) – zakres zastosowań, oddziaływania | 35 |
| 2.4 | Ogólne zasady i metodyki charakterystyki adsorbentów i kolumn separacyjnych do adsorpcji – desorpcji/ klasycznej ciśnieniowej, elucyjnej chromatografii cieczowej (LC) oraz wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) | 38 |
| 2.4.1 | Czas martwy, objętość martwa kolumny..... | 38 |
| 2.4.2 | Porowatość i przepuszczalność wypełnienia/ kolumny | 39 |
| 2.4.3 | Sprawność ziarnistego wypełnienia kolumny/ sprawność kolumny – miara dyspersji masy | 39 |
| 2.4.4 | Parametry charakteryzujące retencję, selektywność rozdzielania i rozdzielczość pików | 41 |
| 2.4.5 | Wpływ izotermy sorpcji na kształt pików chromatograficznych..... | 43 |
| 3 | PODSUMOWANIE I UZASADNIENIE CELOWOŚCI BADAŃ | 45 |
| 4 | CEL PRACY I CELE CZĄSTKOWE | 47 |
| 5 | CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA | 49 |
| 5.1 | Materiały | 49 |
| 5.1.1 | Źródła asfaltenów i frakcji asfaltenowych..... | 49 |
| 5.1.2 | Rozdzielane substancje i mieszaniny | 49 |
| 5.1.3 | Rozpuszczalniki, fazy ruchome, eluenty i inne materiały..... | 50 |
| 5.1.4 | Materiały inne..... | 51 |
| 5.2 | Aparatura i wyposażenie | 51 |
| 5.2.1 | Aparatura..... | 51 |
| 5.2.2 | Inna aparatura i wyposażenie dodatkowe..... | 52 |
| 5.2.3 | Kolumny chromatograficzne..... | 53 |
| 5.3 | Metody postępowania | 54 |



| | | |
|------------|--|-----------|
| 5.3.1 | Wysycanie n-heksanu wodą..... | 54 |
| 5.3.2 | Wydzielanie i oczyszczanie asfaltenów/ frakcji asfaltenowych | 54 |
| 5.3.3 | Rozdzielanie i ocena składu grupowego oraz czystości materiałów naftowych techniką chromatografii cienkowarstwowej (NP-TLC) | 55 |
| 5.3.4 | Badanie składu grupowego techniką chromatografii cienkowarstwowej z detekcją płomieniowo – jonizacyjną TLC-FID | 55 |
| 5.3.5 | Oznaczanie składu pierwiastkowego asfaltenów i frakcji asfaltenowych..... | 56 |
| 5.3.6 | Charakterystyka spektralna badanych materiałów..... | 56 |
| 5.3.7 | Badanie pozornej rozpuszczalności asfaltenów/ frakcji asfaltenowych w potencjalnych fazach ruchomych z jednoczesnym modelowaniem trwałości związania na powierzchni żelu krzemionkowego oraz rozpuszczalności z wykorzystaniem płytek do chromatografii cienkowarstwowej | 57 |
| 5.3.8 | Impregnacja żelu krzemionkowego na płytkach TLC tzw. techniką elucyjną | 58 |
| 5.3.9 | Charakterystyka żelu krzemionkowego stosowanego do wypełniania kolumn w badaniach techniką HPLC oraz modelowaniu wypełniania i impregnacji w warunkach SPE | 59 |
| 5.3.10 | Wypełnianie żelem krzemionkowym i impregnowanie kolumn do ekstrakcji do fazy stałej (SPE) | 60 |
| 5.3.11 | Pilotowe badania retencji i selektywności rozdzielania techniką planarnej chromatografii cienkowarstwowej z użyciem impregnowanych i nieimpregnowanych materiałami asfaltenowymi płytek TLC | 60 |
| 5.3.12 | Wypełnianie kolumn chromatograficznych HPLC żelem krzemionkowym Si60 wysokociśnieniową techniką zawieszinową na mokro | 61 |
| 5.3.13 | Aktywacja powierzchni sorpcyjnej | 61 |
| 5.3.14 | Impregnacja żelu krzemionkowego asfaltenami/ frakcjami asfaltenowymi „in situ” w kolumnie chromatograficznej HPLC | 62 |
| 5.3.15 | Badanie sprawności wypełnień i kolumn HPLC z eliminacją dyspersji pozakolumnowej | 62 |
| 5.3.16 | Badanie retencji, selektywności i rozdzielczości kolumn chromatograficznych | 62 |
| 6 | WYNIKI I DISKUSJA..... | 65 |
| 6.1 | Badania nad opracowaniem metodyki wydzielenia, oczyszczania i badania techniką TLC/ TLC-FID składu grupowego oraz czystości asfaltenów/ frakcji asfaltenowych | 65 |
| 6.1.1 | Badania nad metodyką wydzielenia i oczyszczania asfaltenów/ frakcji asfaltenowych | 65 |
| 6.1.2 | Badania nad opracowaniem procedury oczyszczania asfaltenów/ frakcji asfaltenowych w aparacie Soxhleta..... | 68 |
| 6.1.3 | Wydzielanie i oczyszczanie asfaltenów/ frakcji asfaltenowych z różnych materiałów naftowych | 69 |
| 6.1.4 | Badania nad wykorzystaniem chromatografii cienkowarstwowej (TLC) do oceny składu grupowego i czystości asfaltenów/ frakcji asfaltenowych w odniesieniu do materiałów naftowych, z których je wydzielono..... | 70 |
| 6.2 | Badania nad wykorzystaniem chromatografii cienkowarstwowej z detektorem płomieniowo – jonizacyjnym (TLC-FID) do badania składu grupowego i czystości materiałów naftowych oraz asfaltenów i frakcji asfaltenowych z nich wydzielonych | 73 |
| 6.2.1 | Badania nad ustaleniem korzystnych warunków grupowego rozdzielania i rzetelnej analityki składu grupowego ciężkich produktów naftowych techniką TLC-FID w konwencji SARA | 73 |
| 6.2.2 | Badania nad opracowaniem metodyki oznaczania składu grupowego materiałów charakteryzujących się dużą zawartością asfaltenów techniką TLC-FID | 76 |
| 6.2.3 | Oznaczanie składu grupowego materiałów asfaltenowych techniką TLC-FID w odniesieniu do surowców wykorzystanych do ich wydzielenia | 77 |
| 6.3 | Badania fizykochemicznej charakterystyki asfaltenów/ frakcji asfaltenowych | 79 |



| | | |
|------------|--|------------|
| 6.3.1 | Skład pierwiastkowy frakcji asfaltenowych wydzielonych różnymi metodami | 79 |
| 6.3.2 | Skład pierwiastkowy asfaltenów/ frakcji asfaltenowych wydzielonych z różnych źródeł | 80 |
| 6.4 | Charakterystyka spektralna | 82 |
| 6.4.1 | Widma spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego | 82 |
| 6.4.2 | Widma w zakresie średniej podczerwieni z transformacją Fouriera (MIR-FTIR)..... | 87 |
| 6.4.3 | Widma w zakresie nadfioletu i światła widzialnego (UV-Vis)..... | 93 |
| 6.5 | Badania nad opracowaniem metodyki impregnacji powierzchni żelu krzemionkowego asfaltenami/ frakcjami asfaltenowymi | 94 |
| 6.5.1 | Bezpośrednie badanie pozornej rozpuszczalności asfaltenów/ frakcji asfaltenowych – w istocie miary czystości | 94 |
| 6.5.2 | Badania techniką TLC jednocześnie: powinowactwa sorpcyjnego, trwałości adhezji do żelu krzemionkowego oraz pośrednio rozpuszczalności asfaltenów/ frakcji asfaltenowych w wybranych rozpuszczalnikach organicznych | 97 |
| 6.5.3 | Pilotowe badania nad opracowaniem metodyki impregnacji asfaltenami/ frakcjami asfaltenowymi żelu krzemionkowego z wykorzystaniem płytek TLC | 100 |
| 6.5.4 | Modelowanie impregnacji powierzchni sorpcyjnej żelu krzemionkowego (wypełnienia kolumn HPLC) z wykorzystaniem kolumniek do ekstrakcji do fazy stałej | 102 |
| 6.6 | Badania nad wykorzystaniem planarnej chromatografii cieczowej (TLC) z w różny sposób impregnowanym żelem krzemionkowym jako fazą stacjonarną | 104 |
| 6.7 | Nieoczekiwany efekt indykowania fluorescencji przez asfalteny i frakcje asfaltenowe na chromatogramach TLC | 110 |
| 6.8 | Badania nad wykorzystaniem żelu krzemionkowego impregnowanego asfaltenami/ frakcjami asfaltenowymi jako fazy stacjonarnej w kolumnowej chromatografii cieczowej | 112 |
| 6.8.1. | Badania nad metodyką doświadczalnego wyznaczania czasu martwego / objętości martwej wypełnień kolumn NP.-HPLC..... | 113 |
| 6.8.1 | Badanie sprawności kolumn HPLC wypełnionych żelem krzemionkowym przed i po impregnacji materiałami asfaltenowymi | 114 |
| 6.8.2 | Dobór węglowodorów testowych i materiałów naftowych do badań retencji, selektywności i rozdzielczości | 115 |
| 6.8.3 | Wyniki badań retencji, selektywności oraz rozdzielczości kolumn chromatograficznych z asfaltenowymi fazami stacjonarnymi w odniesieniu do żelu krzemionkowego poddanego impregnacji | 116 |
| 6.8.4 | Badania nad „semi-grupowym” i grupowym rozdzielaniem wieloskładnikowych produktów naftowych o zróżnicowanej lotności..... | 124 |
| 7 | WNIOSKI KOŃCOWE | 130 |
| 8 | SPIS LITERATURY | 132 |
| 9 | DOROBEK NAUKOWY | 141 |





WYKAZ SKRÓTÓW I SYMBOLI

| Akronim/skrót | Nazwa w języku polskim | Nazwa w języku obcym (angielskim) |
|----------------------|--|--|
| ACC | aceton | <i>acetone</i> |
| ACCN | acetonitryl | <i>acetonitrile</i> |
| ASP | uśrednione parametry strukturalne | <i>Average Structural Parameters</i> |
| ASTM | amerykańskie stowarzyszenie badań i materiałów | <i>American Society for Testing Materials</i> |
| BF | tryb elucji wstecznej | <i>Back Flush</i> |
| C ¹³ NMR | węglowa spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego | <i>carbon nuclear magnetic resonance spectroscopy</i> |
| CEN | europejski komitet normalizacyjny | fr. <i>Comité Européen de Normalisation</i> |
| cyklo-C ₆ | cykloheksan | <i>cyclohexane</i> |
| DCD | detektor stałej dielektrycznej | <i>Dielectric Constant Detector</i> |
| DCM | dichlorometan | <i>dichloromethane</i> |
| DMFA | N,N-dimetyloformamid | <i>dimethylformamide</i> |
| DNAP | dinitroaminopropyl | <i>dinitroanilinopropyl</i> |
| ELSD | detektor rozproszenia światła | <i>Evaporative Light Scattering Detector</i> |
| Et ₂ O | eter dietylowy | <i>diethyl ether</i> |
| FAME | estry metylowe kwasów tłuszczowych | <i>Fatty Acid Methyl Esters</i> |
| FID | detektor płomieniowo – jonizacyjny | <i>Flame Ionization Detector</i> |
| FTIR | spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera | <i>Fourier Transform Infrared spectroscopy</i> |
| H ¹ NMR | protonowa spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego | <i>proton nuclear magnetic resonance spectroscopy</i> |
| HILIC | chromatografia oddziaływań hydrofilowych | <i>Hydrophilic Interaction Liquid Chromatography</i> |
| HPLC | wysokosprawna elucyjna chromatografia cieczowa | <i>High Performance Liquid Chromatography</i> |
| IR | promieniowanie podczerwone | <i>Infrared Radiation</i> |
| ISO | międzynarodowa organizacja normalizacyjna | <i>International Organization for Standardization</i> |
| I-TBT | początkowa temperatura wrzenia | <i>Initial True Boiling Point</i> |
| izoOH | izopropanol | <i>isopropanol</i> |
| LC | chromatografia cieczowa | <i>Liquid Chromatography</i> |
| LC-FID | detektor płomieniowo – jonizacyjny do chromatografii cieczowej | <i>Liquid Chromatography Flame-Ionization Detector</i> |
| LOD | granica wykrywalności | <i>Limit Of Detetion</i> |
| LPT | Liczba Półek Teoretycznych | <i>number of theoretical plates</i> |
| MeOH | metanol | <i>methanol</i> |
| MIR | spektroskopia w średniej podczerwieni | <i>Mid Infrared spectroscopy</i> |
| MTBE | eter metylowo tert-butylowy | <i>Methyl Tert-Butyl Ether</i> |
| n-C ₅ | n-pentan | <i>n-pentane</i> |
| n-C ₆ | n-heksan | <i>n-hexane</i> |
| n-C ₇ | n-heptan | <i>n-heptane</i> |
| NMR | spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego | <i>Nuclear Magnetic Resonance</i> |
| NP | normalny układ faz | <i>Normal Phases</i> |
| PTFE | politetrafluoroetylen | <i>polytetrafluoroethylene</i> |
| REBCO | rosyjska mieszanka eksportowej ropy naftowej | <i>Russian Export Blend Crude Oil</i> |
| RID | różnicowy detektor refraktometryczny | <i>Refractive Index Detector</i> |

| Akronim/skrót | Nazwa w języku polskim | Nazwa w języku obcym (angielskim) |
|----------------------|---|---|
| RP | odwrócony układ faz | <i>Reserved Phases</i> |
| SARA | węglowodory nasycone, węglowodory aromatyczne, żywice, asfalteny (S, A, R, Asf) | <i>Saturated, Aromatics, Resins, Asphaltenes</i> |
| SCX | silnie kwasowa żywica kationo-wymienna | <i>Strong Cation Exchanger</i> |
| SD | odchylenie standardowe | <i>Standard Deviation</i> |
| SDVB | styren-diwinylbenzen | <i>Styrene-divinylbenzene</i> |
| TENF | tetrafluorenimina | <i>tetrafluorenimine</i> |
| THF | tetrahydrofuran | <i>tetrahydrofuran</i> |
| TLC | planarna chromatografia cienkowarstwowa | <i>Thin Layer Chromatography</i> |
| UPLC | ultra wydajna chromatografia cieczowa | <i>Ultra High Performance Liquid Chromatography</i> |
| UV | promieniowanie ultrafioletowe | <i>Ultra Violet radiation</i> |
| UV-Vis | spektroskopia w zakresie nadfioletu i światła widzialnego | <i>Ultra Violet-Visible spectroscopy</i> |
| UV-Vis DAD | detektor nadfioletu i światła widzialnego z matrycą fotodiodową | <i>Ultra Violet-Visible Diode Array Detector</i> |
| Vis | promieniowanie w zakresie światła widzialnego | <i>Visible light radiation</i> |
| WRPT | Wysokość Równoważna Półce Teoretycznej | <i>high of theoretical plate</i> |
| XRF | rentgenowska spektroskopia fluorescencyjna | <i>X – Ray Fluorescence</i> |

1 WPROWADZENIE

W każdym rodzaju chromatografii/ adsorpcji – desorpcji/ wymiany jonowej podstawowe znaczenie ma stosowanie faz stacjonarnych, które zapewniają wysoką wartość selektywności rozdzielania w powiązaniu z wysoką sprawnością rozdzielania (wysoką liczbą pól teoretycznych). W ostatnich latach wzrasta znaczenie tzw. wielofunkcyjnych faz stacjonarnych gdy powierzchnię sorpcyjną stanowią organiczne związki chemiczne o względnie złożonych strukturach molekularnych i o wielu różnych grupach funkcyjnych, związane kowalencyjnie na powierzchni mikroporów naturalnego adsorbentu, najczęściej żelu krzemionkowego, korzystnie o wysokiej wartości powierzchni właściwej. Takie sorbenty, zależnie od warunków elucji (składu eluentu, charakteru przebiegu programu elucji), mogą być wykorzystywane w warunkach odwróconego (RP), albo normalnego (NP) układu faz, jak również w warunkach oddziaływań hydrofilowych (HILIC) i aniono-, lub kationowymiennych [1,2]. Takie fazy stacjonarne są i najprawdopodobniej zawsze będą bardzo kosztowne. Stąd w praktyce nie ma i nie będzie możliwości ich stosowania w skali preparatywnej, czy procesowej adsorpcji– desorpcji, lub kolumnowej elucyjnej chromatografii cieczowej.

Asfalteny to frakcja ropy naftowej i nielotnych tzw. pozostałościowych frakcji ropy naftowej, całkowicie nierozpuszczalna w takich węglowodorach alifatycznych, jak n-heptan (n-C7), izooktan (izo-C8), n-pentan (n-C5) i podobnych, jak również w wodzie i w jakiegokolwiek jednofazowej mieszaninie dowolnego rozpuszczalnika organicznego z wodą. Najprawdopodobniej są też całkowicie nierozpuszczalne w takich rozpuszczalnikach, jak metanol (MeOH), acetonitryl (ACCN), izopropanol (izo-OH), czy aceton (ACC). W porównaniu z innymi składnikami ropy naftowej i produktów naftowych, jest to względnie polarna, nielotna frakcja o skomplikowanej, nie do końca dotychczas poznanej budowie. Asfalteny są mieszaniną organicznych związków chemicznych, zawierającą struktury alifatyczne, aromatyczne, heterocykliczne: zawierające azot i siarkę, a także karboksylowe, hydroksylowe czy karbonylowe. Ostatnie są obecne szczególnie w „asfaltenach” wyodrębnionych z nielotnych produktów z procesów utleniania powietrzem w temperaturze 150-180°C pozostałości z próżniowej destylacji ropy naftowej (z procesów oksydacji) nazywanych w niniejszej pracy frakcjami asfaltenowymi. Prawdopodobnie zawierają atomy siarki, tlenu i azotu w polarnych strukturach aminowych, hydroksylowych, karbonylowych, tiolowych, sulfotlenowych, czy kwasów karboksylowych związanych w strukturach alifatycznych. W konsekwencji, jako adsorbent powinny mieć jednocześnie hydrofobowy, słabo zasadowy oraz słabo kwaśny charakter. W związku z tym, zastosowane jako fazy stacjonarne, naniesione na powierzchni żelu krzemionkowego o wysokiej powierzchni właściwej, powinny umożliwiać uzyskiwanie nieco podobnych oddziaływań sorpcyjnych jak sorbenty wielofunkcyjne. Oczywiście, jedynie z wykorzystaniem takich faz ruchomych, w których ma miejsce zupełny brak rozpuszczalności fazy stacjonarnej, albo nie istnieje możliwość jej desorpcji.

Asfalteny wyodrębnić można z większości rodzajów ropy naftowej także, z pozostałości z destylacji ropy naftowej, z naturalnych asfaltów lub asfaltów wytwarzanych w tzw. procesach oksydacji pozostałości po próżniowej destylacji ropy naftowej. Asfalteny i frakcje asfaltenowe są materiałem możliwym do uzyskania w dużych ilościach małym nakładem finansowym.



Przedmiotem niniejszej rozprawy doktorskiej jest dokonanie badań i sformułowanie wniosków dotyczących asfaltenów/ frakcji asfaltenowych wydzielonych z pozostałości z próżniowej destylacji ropy naftowej i różnego rodzaju asfaltów (oksydowanych i naturalnego), w następującym zakresie:

- wybranych właściwości fizykochemicznych, składu pierwiastkowego, grupowego oraz czystości;
- metodyki wiązania asfaltenów i frakcji asfaltenowych z powierzchnią nośnika (żelu krzemionkowego)
- zbadania właściwości sorpcyjnych w warunkach normalnych układów faz (NP) z niepolarnymi i nisko polarnymi fazami ruchomymi;
- sformułowania wniosków dla dalszych badań nad możliwościami wykorzystania asfaltenów i frakcji asfaltenowych jako faz stacjonarnych w elucyjnej chromatografii cieczowej oraz adsorpcji – desorpcji.

2 PRZEGLĄD LITERATURY

2.1 Pojęcie składu grupowego i adsorpcyjno – desorpcyjne oraz chromatograficzne techniki i metodyki rozdzielania i oznaczania składu grupowego materiałów naftowych o różnych zakresach lotności

2.1.1 Pojęcie składu grupowego definicja i metody oznaczania

Średnio, nisko i nielotne frakcje i produkty naftowe zawierają tak ogromną liczbę organicznych związków chemicznych, że dotychczas nie jest i najprawdopodobniej również w przyszłości nie będzie możliwe szczegółowe rozdzielanie takich materiałów z wyodrębnieniem i identyfikacją poszczególnych składników. Badanie składu sprowadza się wówczas do określenia składu grupowego – rozdzielania oraz określenia zawartości poszczególnych grup związków chemicznych w materiale. Skład grupowy jest jedną z najważniejszych wielkości charakteryzujących średnio, nisko, lub nielotne frakcje i produkty naftowe. Umożliwia określenie właściwości użytkowych określonej frakcji, lub produktu i jest podstawą do podjęcia decyzji o dalszej przeróbce i wykorzystaniu produktu/ materiału naftowego. Rozdzielania grupowego dokonuje się w zakresie zróżnicowania polarności grup składników, dodatkowo uwzględniając nierozpuszczalność asfaltenów w węglowodorach alifatycznych (tabela 2-1).

Do rozdzielania i określania składu grupowego materiałów naftowych zawierających asfalteny stosuje się procedury ogólnie określane skrótem SARA (ang. **Saturated, Aromatics, Resins, Asphaltenes**). Podziału dokonuje się wówczas na: węglowodory nasycone (S) – zwane parafinami, spośród których wyróżniamy węglowodory alifatyczne i alicykliczne; podstawione alifatycznie i alicyklicznie węglowodory aromatyczne o zróżnicowanej liczbie pierścieni aromatycznych (A); tzw. węglowodory polarne, zwane żywicami (R) oraz asfalteny (Asph). Ostatnie są definiowane jako nierozpuszczalna w lotnych alkanach frakcja ropy naftowej i produktów naftowych. Asfalteny wydziela się na drodze precypitacji i kolejno filtracji z zawiesiny w lotnym alkanie takim jak n-heptan (n-C₇) lub n-pentan (n-C₅) przed operacją rozdzielania pozostałej części badanego materiału w konwencji S/A/R.

Tabela 2-1 Grupy składników ropy naftowej i materiałów naftowych oraz ich charakterystyka.

| Nazwa standardowa/ zwyczajowa/ skrót | Charakterystyka grupy |
|--|--|
| węglowodory nasycone (ang. <i>Saturated</i> , S) – suma tzw. parafin (ang. <i>Paraffins</i> , P), izo-parafin (ang. <i>iso-Paraffins</i> , iP) I naftenów (ang. <i>Naphthenes</i> , N); S=P+iP+N | węglowodory nasycone o łańcuchach prostych (parafiny, n-alkany) lub rozgałęzionych (izo-parafiny, izo-alkany), mogą zawierać jedną lub więcej strukturę cykliczną o jednym lub więcej bocznym łańcuchu alifatycznym/ izo-alifatycznym |
| olefiny (ang. <i>Olefins</i> , O) | alifatycznie/ alicykliczne podstawione węglowodory nienasycone; zawierają jedno lub więcej wiązanie podwójne; mają budowę liniową, cykliczną lub liniowo – cykliczną o jednym lub większej liczbie wiązań podwójnych; są nieobecne w ropie naftowej; powstają w procesach konwersji termicznej |

| Nazwa standardowa/ zwyczajowa/ skrót | Charakterystyka grupy |
|---|--|
| węglowodory aromatyczne (ang. <i>Aromatics</i> , A): z podziałem na: jednopierścieniowe węglowodory aromatyczne (mono-aromaty, mA); dwupierścieniowe węglowodory aromatyczne (di-aromaty, dA); wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (poli-aromaty, pA) | alifatycznie/ alicyklicznie podstawione węglowodory aromatyczne; zawierają jeden, dwa lub więcej pierścieni aromatycznych; połączone z pierścieniami naftenowymi lub z łańcuchami alifatycznymi; pochodne benzenu, naftalenu, bifenylu difenylometanu, antracenu, fenantrenu, pirenu itd. |
| żywice (ang. <i>Resins</i> , R) | zawierają znaczne ilości heterocyklicznych struktur aromatycznych lub alicyklicznych; rozpuszczalne w węglowodorach alifatycznych; zbudowane średnio z 6-10 pierścieni; barwy brązowej w stałym bądź półstałym stanie skupienia; względnie polarne |
| asfalteny (ang. <i>Asphaltenes</i> , Asph) | nierozpuszczalne w lotnych węglowodorach alifatycznych (n-C ₅ , n-C ₇ , itp.); rozpuszczalne np. w toluenie; zbudowane z układów skondensowanych pierścieni aromatycznych połączonych z grupami alkilowymi, pierścieniami naftenowymi i grupami funkcyjnymi zawierającymi heteroatomy – głównie azot, siarkę, czasem tlen (szczególnie materiały po tzw. procesach oksydacji pozostałości podestylacyjnych ropy naftowej); zawierają jony niklu, żelaza i wanadu w strukturach metaloporfirynowych; mają najwyższą masę cząsteczkową ze wszystkich składników grupowych rop naftowych/ asfaltów; stosunkowo twarde oraz kruche |
| malteny (ang. <i>Maltenes</i> , M) | dawniej petroleny; rozpuszczalne w węglowodorach parafinowych; w praktyce: M=S+A+R |

Techniki i metodyki badania składu grupowego frakcji i produktów naftowych zależą od zakresu lotności badanego materiału, tzw. zakresu prawdziwej temperatury destylacji (ang. *True Boiling Point Range*, TBP-R), badanego: do 360°C – metodą destylacji prostej (ASTM D86) [3], powyżej 360°C – metodą destylacji próżniowej (ASTM D1160) [4]; albo metodami tzw. destylacji symulowanej (ang. *Simulated Distillation*, SIMDIS) – w inny sposób dla lotnych i dla nielotnych materiałów naftowych [5,6]. SIMDIS to w istocie odmiana chromatografii gazowej z wykorzystaniem specjalnie przygotowanej kolumny, analizatora z programowaniem temperatury komory dozowania oraz specyficznej procedury sterowania oddzielnie temperaturą dozownika i kolumny rozdzielczej.

W badaniach składu grupowego lotnych materiałów naftowych (tzw. benzyn) można wykorzystać typową jedno wymiarową chromatografię gazową (ang. *Gas Chromatography*, GC) z kapilarnymi kolumnami i niepolarną fazą stacjonarną [7] bądź chromatografię dwuwymiarową (2D-GC) z kolumnami o niepolarniej (1-D) i polarnej fazie stacjonarnej (2-D) [8]. W zależności od zakresu lotności wykonywane jest szczegółowe rozdzielanie wszystkich składników materiału, na podstawie którego obliczany jest skład grupowy. Stosuje się również badanie wykonywane z zastosowaniem specjalistycznego analizatora w konwencji PIANO, lub PIONA (P – węglowodory n-alifatyczne, I – węglowodory izo-alifatyczne, A – węglowodory aromatyczne, N – alifatyczne węglowodory cykliczne, tzw. nafteny, O – łańcuchowe oraz cykliczne węglowodory olefinowe). Wówczas ma miejsce jednoczesne rozdzielanie szczegółowe składników poszczególnych grup P/I/N/A, i rozdzielanie grupowe (O), z wykorzystaniem adsorpcyjno –

desorpcyjnej „pułapki olefin”, w formie adsorbentu z jonami Ag^+ , tzw. *olefins trap*. Wykorzystuje się także chromatografię z fazą ruchomą w stanie nadkrytycznym (ang. *Supercritical Fluid Chromatography*, SFC), do badania składu grupowego olejów napędowych o końcowej temperaturze destylacji $360^{\circ}C$ (ang. *Final True Boiling Point*, F-TBP) czy tzw. ciężkich olejów napędowych o F-TBP do ok. $450^{\circ}C$) [9].

Opisane powyżej techniki i metodyki są nieprzydatne do grupowego rozdzielania i badania składu grupowego nisko lotnych i nielotnych frakcji i produktów naftowych. Dotyczy to zarówno materiałów niezawierających jak i zawierających asfalteny takich jak np.: frakcje i pozostałości z destylacji próżniowej ropy naftowej. Rozdzielenia na składniki grupowe dokonać można po usunięciu frakcji asfaltenów na drodze precypitacji z zastosowaniem: adsorpcji – desorpcji w układzie ciecz – ciało stałe (ang. *Adsorption – Desorption Liquid – Solid system*, Ads-Des/ L-S), kolumnowej adsorpcyjno – elucyjnej chromatografii cieczowej (ang. *Liquid Chromatography*, LC) – średnio ciśnieniowej w skali preparatywnej (ang. *Preparative Liquid Chromatography*, PLC), lub wysokosprawnej (ang. *High Performance Liquid Chromatography*, HPLC) w skali analitycznej. Inną grupę metodyk, niewymagającą wcześniejszego wydzielenia asfaltenów, stanowi chromatografia cienkowarstwowa w normalnych układach faz (ang. *Normal Phase Thin Layer Chromatography*, NP-TLC) z płytkami impregnowanymi solą berberyny dla umożliwienia wizualizacji grupy węglowodorów nasyconych, albo technika cienkowarstwowej chromatografii cieczowej z detekcją płomieniowo – jonizacyjną (ang. *Thin Layer Chromatography Flame – Ionization Detector*, TLC-FID). Dokładny opis rozdzielania i badania składu grupowego nisko lotnych i nielotnych frakcji i produktów naftowych opisano w rozdziałach od 2.1.2 do 2.1.5.

2.1.2 Adsorpcyjno – desorpcyjne techniki i metodyki rozdzielania i oznaczania składu grupowego średnio i nisko lotnych materiałów naftowych

W przypadku analityki składu grupowego i wykorzystywania kolumnowych technik rozdzielania adsorpcji – desorpcji lub elucyjnej chromatografii cieczowej asfalteny są wydzielane na drodze precypitacji [10–14] przed rozdzielaniem pozostałej części badanego materiału (tzw. maltenów) w konwencji S/A/R (tabela 2-2). Najpierw mieszanina SAR adsorbuje się na powierzchni adsorbentu kolumny z roztworu w lotnym alkanie. Adsorbentem może być żel krzemionkowy, tlenek glinu, tzw. ziemia bieląca albo boksyt. Kolejno ma miejsce stopniowa desorpcja poszczególnych grup związków chemicznych fazami ruchomymi o rosnącej polarności (wzrastającej sile elucyjnej). Pozostałość po odparowaniu lotnej fazy ruchomej ze skolekcjonowanych, odpowiednich frakcji eluatu jest następnie ważona. Oznaczanie składu grupowego w konwencji SARA odbywa się w sposób grawimetryczny po uwzględnieniu masy asfaltenów wydzielonych w rezultacie precypitacji w lotnym alkanie i wysuszonych do tzw. stałej masy.

Tabela 2-2 Zestawienie metodyk oznaczania składu grupowego techniką stopniowej adsorpcji – desorpcji w układzie ciecz – ciało stałe (Ads-Des/ L-S) średnio i nisko lotnych frakcji i produktów naftowych.

| Zakres stosowania | Faza stacjonarna | Faza ruchoma | Oznaczone grupy | Norma/ literatura |
|---|----------------------------------|---|-------------------|---------------------------------|
| wypełniacze gumowe i oleje procesowe o temperaturze wrzenia powyżej 260°C | ziemia bieląca, żel krzemionkowy | n-C ₅ , toluen:aceton 1:1 v/v toluen | S/ A/ R | ASTM D2007 [10] |
| produkty naftowe o temperaturze wrzenia pomiędzy 232 a 538°C | żel krzemionkowy, boksyt | n-C ₅ , Et ₂ O, chloroform, EtOH | S/ A+R | ASTM D2549 [15] |
| próżniowe oleje napędowe i oleje smarowe | kalcynowany tlenek glinu | n-C ₇ , toluen, MeOH:toluen 1:1 v/v, trichloroetylen | S/ A/ R | ASTM D4124 [12,14] |
| produkty naftowe o początkowej temperaturze wrzenia powyżej 180°C – oleje bazowe i silnikowe oraz ekstrakty z ich selektywnej rafinacji | żel krzemionkowy, tlenek glinu | eter naftowy, eter naftowy:benzen 95:5 v/v, eter naftowy:benzen 8:2 v/v, benzen, EtOH:benzen 1:1 v/v | S/ mA/ dA/ pA/ R | PN C 04025-1972 [16] |
| paliwa lotnicze i nafta o temperaturze wrzenia poniżej 315°C | żel krzemionkowy | izo-propanol | PN/ O/ A | ASTM D1319 [17], IP 156/70 [18] |
| frakcja ropy naftowej o zakresie temperatury wrzenia 200-300° | żel krzemionkowy, tlenek glinu | n-C ₅ , n-C ₅ :benzen 95:5 v/v, n-C ₅ :benzen 85:15 v/v, benzen:Et ₂ O:MeOH 2:2:6 v/v/v | S/ mA/ dA/ pA | [19] |
| ciężkie frakcje ropy naftowej | żel krzemionkowy | Et ₂ O, DCM, DCM:MeOH 1:1 v/v | S/ A/ R | [20] |
| | tlenek glinu | DCM:Et ₂ O 2:98 v/v, DCM:Et ₂ O 1:9 v/v, DCM, DCM:MeOH 1:1 v/v | mA/ dA/ pAI/ pAll | [20] |
| ropa naftowa | żel krzemionkowy, ziemia bieląca | n-C ₆ , DCM:aceton 1:1 v/v, DCM:n-C ₆ 62:38 v/v | S/ A/ R | [21] |
| ropa naftowa | tlenek glinu | n-C ₆ , toluen, toluen:MeOH 8:2 v/v | S/ A/ R | [22,23] |
| olej resztkowy (ang. <i>residual oil</i>) | żel krzemionkowy, tlenek glinu | n-C ₆ , benzen, n-C ₆ :DCM 7:3 v/v, EtOH | S/ A/ R | [24] |

S – węglowodory nasycone: suma parafin (P), izo-parafin (I) oraz olefin (O), A – węglowodory aromatyczne (m – jednopierścieniowe, d – dwupierścieniowe, p – wielopierścieniowe), R – żywice
n-C₅ – n-pentan, EtOH – etanol, n-C₇ – n-heptan, MeOH – metanol, DCM – dichlorometan, n-C₆ – n-heksan, Et₂O – eter dietylowy

Zaletą stosowania metodyk zestawionych w tabeli 2-2 jest ich bezwzględny charakter (bezpośrednie, grawimetryczne oznaczanie składu grupowego), wadą – znaczna

pracochłonność, w tym konieczność każdorazowego przygotowania nowej kolumny z aktywowanym złożem, zużywanie dużych objętości cieczy desorbujących, długi czas rozdzielania i odparowania fazy ruchomej, a także konieczność zapewnienia powtarzalnej aktywności sorbentu i poprawnej struktury wypełnienia kolumny o łukowym profilu przepływu cieczy w całej objętości warstwy wypełnienia. W przypadku niespełnienia tych warunków mogą mieć miejsce poważne błędy oznaczenia składu grupowego.

2.1.3 Rozdzielanie i oznaczanie składu grupowego średnio i nisko lotnych materiałów naftowych techniką wysokosprawnej chromatografii cieczowej

W tabelach 2-3 i 2-4 zestawiono metodyki badania składu grupowego średnio i nisko lotnych frakcji i produktów naftowych z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej. Potencjalnie rozdzielanie może być wykonywane w skali preparatywnej, jako bezwzględna procedura analityczna oparta na kolekcji frakcji eluatu, wydzieleniu poszczególnych grup rozdzielonych związków chemicznych i analityce grawimetrycznej. Dotychczas jednak w literaturze naukowej nie opublikowano takiego zastosowania NP-HPLC w skali semipreparatywnej, bądź preparatywnej. Jedynie norma IP 368 przewiduje zebranie odpowiednich frakcji w kolektorze i grawimetryczne oznaczenie składu grupowego, wówczas różnicowy detektor refraktometryczny (ang. *Refractive Index Detector*, RID) służy wyłącznie do wyznaczenia momentu czasu przełączenia zaworu przepływu zwrotnego [25].

Tabela 2-3 Metody standardowe badania składu grupowego średnio i nisko lotnych frakcji i produktów naftowych z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC).

| Norma | Zakres stosowania | Faza stacjonarna/ ruchoma | Oznaczone grupy |
|---------------------------|--|---|------------------|
| ASTM D6591 [26] IP 548 | destylaty naftowe i oleje napędowe o zakresie temperatur wrzenia 150-400°C | SiO ₂ -NH ₂ lub SiO ₂ -CN n-heptan | S/ mA/ dA/ pA |
| ASTM D6379 [27] IP 436 | produkty o temperaturze wrzenia od 50-300°C takich jak nafta lotnicza (Jet A) i destylaty naftowe | SiO ₂ -NH ₂ lub SiO ₂ -CN n-heksan | S/ mA/ dA |
| IP 391 [28] | oleje napędowe mogące zawierać do 5% FAME i destylaty ropy naftowej o temperaturze wrzenia od 150°C C do 400°C | SiO ₂ -NH ₂ n-heptan | S/ mA/ dA/ pA |
| PN-EN 12916:2008 [29] | oleje napędowe mogące zawierać do 5% FAME i destylaty ropy naftowej o temperaturze wrzenia od 150°C do 400°C | SiO ₂ -NH ₂ lub SiO ₂ -CN n-heptan | S/ mA/ dA/ pA |
| IP 368 [25] | bazy olejów smarowych o temperaturze wrzenia powyżej 270°C. | SiO ₂ n-heksan | S/ AR |
| | oleje napędowe wrzące w zakresie 200-350°C | SiO ₂ n-pentan | |

S – węglowodory nasycone: suma parafin (P), izo-parafin (I) oraz olefin (O), A – węglowodory aromatyczne (mA – jednopierścieniowe, dA – dwupierścieniowe, pA – wielopierścieniowe), R – żywice

Tabela 2-4 Przegląd literaturowych metodyk oznaczania składu grupowego średnio i nisko lotnych frakcji i produktów naftowych z zastosowaniem techniki HPLC.

| Faza stacjonarna | Faza ruchoma | Technika detekcji | Stopień rozdzielania grupowego | Zakres stosowania | Uwagi | Lit. |
|---|--|-------------------|--|--|---|------|
| SiO ₂ | n-heksan (n-C ₆) | RID | S/ A (BF)/ R | płynne lub stałe węglowodory (naturalne i syntetyczne) | zawartość asfaltenów oznaczana jest grawimetrycznie przed wprowadzeniem próbki do kolumny, związki polarne zatrzymywane są w kolumnie | [30] |
| SiO ₂ | n-C ₆ | RID | S /mO/ dO/ A (BF) | frakcje ropy naftowej wrzące w granicach 190°- 360°C | cyklo-diolefiny i tiofeny wymywane są wraz z węglowodorami aromatycznymi | [31] |
| -CN, SDVB, SiO ₂ | n-C ₆ | UV + RID | (1) P/ N/ O/ A/ R (BF) (2) PNO/ A/ R (BF) | (1) benzyny, lekkie i ciężkie (2) oleje napędowe | pozwała na rozdzielanie parafin od naftenów, żywice i ewentualne policykliczne węglowodory aromatyczne wymywane są z kolumny -CN po BF | [32] |
| SiO ₂ , SiO ₂ -Ag | tetrachlorometan | RID | S/ O/ A | benzyny | kolumna SiO ₂ wykorzystywana jest do wydzielenia węglowodorów aromatycznych natomiast SiO ₂ -Ag do odseparowania olefin do węglowodorów nasyconych | [33] |
| SiO ₂ | Fluorinert FC-72 (izomery C ₆ F ₁₄) | RID | S/ O/ A | lekkie produkty naftowe o temperaturze wrzenia poniżej 315°C | pozwała na wydzielenie mono- i diolefin | [34] |
| -NH ₂ / -CN, TENF | 1-chlorobutan | DCD | SO/ mA/ pA | ciekłe węglowodory wrzące poniżej 600°C | obecność węglowodorów lekkich (C ₄ i C ₅) i polarnych związków heteroatomowych nie wpływa na oznaczenie ilościowe, do rozdzielania węglowodorów nasyconych od aromatycznych wykorzystuje się kolumny amino-cyjanowe, a do poprawy rozdzielania grup mA i pA kolumnę TENF | [35] |
| SiO ₂ | FC-78 (N-trifluorometyloperfluoromorfolina) | IR | S/ O/ A | benzyna | monitorowano trzy różne liczby falowe odpowiadające drganiom rozciągającym: grup metylowych 2860 cm ⁻¹ , grup metylenowych 2930 cm ⁻¹ oraz węglowodorów aromatycznych 3060 cm ⁻¹ | [36] |
| -CN, -NH ₂ / -CN | n-C ₆ , eter metylo tert-butylowy (MTBE) – elucja gradientowa | LC-FID | S/ A (BF) /R | destylaty próżniowe ropy naftowej o temperaturze wrzenia powyżej 343°C | kolumna -CN wykorzystywana jest do zatrzymywania żywic, węglowodory aromatyczne eluowane są z kolumny amino-cyjanowej po BF | [37] |

| Faza stacjonarna | Faza ruchoma | Technika detekcji | Stopień rozdzielania grupowego | Zakres stosowania | Uwagi | Lit. |
|--|---|-------------------|-----------------------------------|---|--|------|
| -NH ₂ | n-C ₆ , dichlorometan (DCM) – elucja gradientowa | UV + RID | S/ mA/ dA/ tA/ pA/ R (BF) | oleje surowe, asfalty | | [38] |
| SCX-Ag | Freon 123 (2,2- dichloro-1,1,1- trifluoroetan) | DCD | S/ A/ O (BF) | ciekłe węglowodory o temperaturze wrzenia powyżej 400°C | olefin eluowane są po węglowodorach poliaromatycznych, zastosowano przed kolumnę z żelom krzemionkowym celem sorpacji polarnych związków heteroatomowych. | [39] |
| -NH ₂ | n-heptan (n-C ₇) | RID | S/ mA /dA /pA | oleje napędowe i bezolefinowa ropa naftowa | | [40] |
| SiO ₂ -Ag | n-C ₇ | RID | S/ mA/ dA/ O+tA (BF) | benzyny, nafty | | [41] |
| (1) -NH ₂ / - CN, TENF (2) SCX-Ag | DCM lub 1,1- dichloroetan lub 1- chlorobutan | DCD | (1) S/ mA/ pA (2) S/ O (BF)/ A | ropa naftowa, paliwa resztkowe i syntetyczne | wykorzystuje się opatentowany jedno- i wielokolumnowy układ chromatograficzny | [42] |
| -CN, SCX-Ag | n-C ₆ , cykloheksan, DCM | LC-FID | S/ mA/ dA/ pA/ R (BF) | destylaty naftowe o temperaturze wrzenia pomiędzy 350-500°C, oleje bazowe | | [43] |
| -NH ₂ | n-C ₆ , chloroform – elucja gradientowa | RID + UV- Vis | S/ mA/ dA/ tA/ pA/ RAsph (BF) | ropa naftowa, benzyna, średnie destylaty i oleje opałowe | węglowodory alifatyczne i aromatyczne eluowane są n-heksanem, a następnie w przepływie zwrotnym przy zwiększającej się do 50% zawartości chloroformu elucji ulegają frakcje polarne oraz asfalteny i żywice | [44] |
| -NH ₂ | n-C ₆ | UV + RID | S/ A/ R (BF) | ropa naftowa o gęstości w zakresie 28-38 API | | [45] |
| -NH ₂ | n-C ₆ | UV + RID | S/ mA/ dA/ pA (BF) | frakcje oleju napędowego o temperaturze wrzenia 250-370° nie zawierające olefin | rozdzielanie w warunkach semipreparatywnych | [46] |
| -NH ₂ | n-C ₆ :eter izopropylowy 95:5 v/v | RID | S/ mA/ dA/ tA/ pA | ciężkie frakcje ropy naftowej z produkcji oleju smarowego | | [47] |

| Faza stacjonarna | Faza ruchoma | Technika detekcji | Stopień rozdzielania grupowego | Zakres stosowania | Uwagi | Lit. |
|---|---|-------------------|-------------------------------------|--|---|------|
| -NH ₂ | n-C ₆ | RID | S/ mA/ dA/ pA | oleje napędowe | modyfikacja metody IP 391 – eliminuje problem niedoszacowania zawartości węglowodorów poliaromatycznych | [48] |
| -NH ₂ | n-C ₆ | UV + RID | S/ A/ R (BF) | ropa naftowa i jej atmosferyczna i próżniowa pozostałość | | [49] |
| -NH ₂ | n-C ₆ | RID + UV-Vis | S/ A/ R (BF) | pozostałość próżniowa, ciężkie ropy naftowe | | [50] |
| SiO ₂ -Cu, -NO ₂ | n-C ₆ | UV-Vis + RID | SO/ mA /dA/ pA (BF) | produkty naftowe z destylacji próżniowej ropy naftowej, oleje bazowe | wymaga wcześniejszego usunięcia żywic | [51] |
| -NH ₂ | n-C ₆ | UV-Vis | S/ mA/ dA/ tA/ pA/ R (BF) | ropa naftowa | | [52] |
| -NH ₂ | n-C ₆ , n-C ₇ | UV + RID | S/ O/ A | benzyny | metody nie można stosować w przypadku, gdy próbka zawiera tzw. pirokondensat, wykorzystywana jest elucja wsteczna po wymyciu parafin i alkenów | [53] |
| -NH ₂ | n-C ₇ | UV-vis + RID | PNO/ mA/ dA /pA | oleje napędowe | pozwała na oznaczenie FAME po zastosowaniu przepływu zwrotnego eluentu (BF) | [54] |
| TiO ₂ , SiO ₂ | n-C ₆ , DCM – elucja gradientowa | UV + ELSD | S/ mA/ dA/ tA/ R | ciężki olej napędowy | wykorzystuje skomplikowany układ wielozaworowy, kolumny pracujące w dwóch różnych temperaturach SiO ₂ – temp. pokojowa, TiO ₂ – temp 65°C | [55] |
| DNAP, SCX-Ag | n-C ₇ , DCM, metanol, acetonitryl – elucja gradientowa | UV-Vis + ELSD | S/ mA/ dA/ pA/ siarczki alifatyczne | wysoko wrzące próbki ropy naftowej | | [56] |

SDVB – kopolimer styren-diwinilobenzen; TENF – tetrafluorenimina; SCX – silnie kwasowa żywica kationowymienna; DNAP – dinitroanilinopropyl; DCD – detektor stałej dielektrycznej; IR – promieniowanie podczerwone; UV – promieniowanie ultrafioletowe; Vis – promieniowanie w zakresie światła widzialnego; LC-FID – detektor płomieniowo – jonizacyjny do chromatografii cieczowej; RID – różnicowy detektor refraktometryczny; ELSD – detektor rozproszenia światła; FAME – estry metylowe kwasów tłuszczowych; BF – tryb elucji wstecznej

Dane zamieszczone w powyższych tabelach wskazują, że większość publikacji dotyczących badań składu grupowego frakcji i produktów naftowych w konwencji SAR/ SARA to prace z lat 80. i 90. XX wieku. Normy z wykorzystaniem adsorpcji – desorpcji mają natomiast źródła w 2. połowie lat 50. XX wieku. Do badania składu grupowego wykorzystuje się kolumny wypełnione polarnym adsorbentem (żel krzemionkowy, tlenek glinu, NH_2 , NO_2) oraz fazy ruchome o bardzo niskiej w stosunku do tych sorbentów sile elucyjnej. Stosowany najczęściej w latach 80. żel krzemionkowy [30,31,33,34,36] został z czasem zastąpiony przez jego modyfikację grupami alkilo-aminowymi [40,45,48,52,57], rzadziej alkilo- [51] i amino-nitrylowymi [32,35,37] oraz DNAP (alkilo-dinitroaminopropylowymi) [56]. Zastąpienie żelu krzemionkowego polarnymi fazami stacjonarnymi związanymi chemicznie z jego powierzchnią było spowodowane nie tylko wrażliwością krzemionki na wodę, ale również wykazywaniem przez tak zwane związane faz stacjonarne zróżnicowanej w stosunku do żelu krzemionkowego selektywności.

W literaturze stosowano również wypełnienie tetranitrofluoreniminą (ang. *Tetranitrofluorenimine*, TENF), jednak zawsze w połączeniu szeregowym z innymi kolumnami. TENF posiada zdolność do tworzenia kompleksów przeniesienia ładunku z pierścieniami aromatycznymi tym samym poprawiając rozdzielczość pomiędzy węglowodorami o jednym i wielu pierścieniach aromatycznych [35,42]. Adsorbenty powstałe poprzez modyfikację żywic kationowymiennych i żelu krzemionkowego jonami srebra wykorzystywane są do wyodrębniania i oznaczania zawartości grupowej olefin. Są one silnie sorbowane na drodze tworzenia kompleksów przeniesienia ładunku i eluowane najczęściej w trybie elucji wstecznej [39,41,42,58].

Opisywane procedury wykorzystują n-heksan lub n-heptan jako eluent o niskiej polarności w procedurze SAR i warunki elucji izokratycznej – żywice są wówczas z reguły eluowane w warunkach przepływu zwrotnego (ang. *Back Flush*, BF) [47,50,54]. Fluoroalkany charakteryzują się niższą niż n-alkany siłą elucyjną, z tego względu są preferowane jako faza ruchoma w przypadku rozdzielania średnio i nisko lotnych materiałów z ropy naftowej w konwencji SAR i równoczesnego oznaczania zawartości olefin [33,34,36,39,52]. Stosowanie przepływu zwrotnego fazy ruchomej w kolumnie rozdzielczej pozwala na ich wykrycie z wykorzystaniem detektora refraktometrycznego, nawet gdy występują w badanym materiale w niewielkich zawartościach.

Metodyki badania składu grupowego dotyczące naftowych materiałów o średniej lotności przedstawione w tabelach 2-2 do 2-4 pozwalają na oznaczenie sumy węglowodorów parafinowych, naftenowych (węglowodorów nasyconych – S) oraz węglowodorów aromatycznych w całości. Niektóre, dotyczące badań materiałów o średniej lotności, uwzględniają podział węglowodorów aromatycznych pod względem liczby pierścieni aromatycznych na jedno-, dwu-, a czasem trójpierścieniowe. Występujące wówczas w badanym materiale alifatycznie i alicyklicznie podstawione węglowodory poliaromatyczne (trój-, cztero- i wyżej pierścieniowe) są eluowane w warunkach przepływu zwrotnego i oznaczane jako jedna grupa razem z żywicami, zawierającymi siarkę, azot i tlen w strukturze molekularnej. Gdy badany olej napędowy zawiera estry metylowe kwasów tłuszczowych (ang. *Fatty Acid Methyl Esters*, FAME) są one eluowane w przepływie

zwrotnym razem z węglowodorami poliaromatycznymi zawartymi w śladowych stężeniach w olejach napędowych [29,54].

Wszystkie metodyki z zastosowaniem HPLC i różnicowego detektora refraktometrycznego (RID) zakładają obliczenie na podstawie sygnału tego detektora procentowego udziału powierzchni pików poszczególnych grup składników. Wyjątek, jak już wspomniano, stanowi norma IP 368 [25], gdzie detektor RID służy do wyznaczenia zakresu kolekcji frakcji oraz czasu przełączenia zaworu przepływu zwrotnego. Wówczas skład grupowy określany jest nie na podstawie sygnału odpowiedzi detektora, a grawimetrycznie po zebraniu odpowiednich frakcji w kolektorze frakcji i odparowaniu fazy ruchomej do stałej masy. Innym stosowanym detektorem jest detektor promieniowania ultrafioletowego (UV) [52], jednak najczęściej w połączeniu z detekcją inną metodą [49,55] oraz rzadziej wykorzystywane: detektor podczerwieni (ang. *Infrared Radiation*, IR) [36], detektor stałej dielektrycznej (ang. *Dielectric Constant Detector*, DCD) [35,39,42], detektor rozproszenia światła (ang. *Evaporative Light Scattering Detector*, ELSD) [55,56] oraz detektor płomieniowo – jonizacyjny do chromatografii cieczowej (ang. *Liquid Chromatography Flame Ionisation Detector*, LC-FID) [37,43].

W miarę wzrostu temperatury wrzenia i jednocześnie masy cząsteczkowej materiału naftowego wzrastają tzw. przeszkody steryczne adsorpcji i spada energia oddziaływań adsorpcyjnych. Dla poprawy rozdzielczości pomiędzy poszczególnymi grupami, stosowane są wielokolumnowe układy separacyjne składające się z dwóch do nawet siedmiu kolumn o różnych właściwościach sorpcyjnych [35,51,58–60]. W takich układach poza wymienionymi „klasycznymi” materiałami wypełnień stosowany bywa w literaturze: dwutlenek tytanu – wykorzystywany w podwyższonej temperaturze [55], hiperusieciowany polistyren – wykazujący większe, niż kolumna amino-nitrylowa (-NH₂/ -CN) powinowactwo względem węglowodorów aromatycznych [61], politetrafluoroetylen [62] lub DNAP [56]. Badania Putmana i innych wykazały, że polarne składniki frakcji żywic (R) zawierające heteroatomy mogą być rozdzielane poprzez ich interakcje (dzięki wiązaniom wodorowym) z fazą stacjonarną DNAP [56]. Jednak nie są one eluowane w kolejności zgodnej z liczbą heterocyklicznych pierścieni występujących w strukturze molekularnej. Alkohole są eluowane wraz z frakcją trójpierścieniową, a heterocykliczne aromatyczne związki chemiczne zawierające azot i struktury kwasów karboksylowych razem z węglowodorami o pięciu pierścieniach aromatycznych [56].

Interesującym układem wielokolumnowym jest, zaproponowany w 1988 roku przez Hayesa i Andersona system pozwalający na wydzielenie z nafty i benzyn węglowodorów z grupy tzw. parafin, olefin, naftenów i aromatów [58]. Składa się on z dwóch sześciopięciopięciowych zaworów, dwóch kolumn selektywnych względem olefin i węglowodorów nienasyconych (żel krzemionkowy związany z fazą stacjonarną będącą silnym wymienniczem kationów, który poddano następnie przepłukiwaniu azotanem srebra) oraz trzech kolumn naftenoselektywnych charakteryzujących się selektywnością względem związków nasyconych [58]. Jako eluent wykorzystywany jest Environ 123 (2,2-dichloro-1,1,1-trifluoroetan). Olefiny i węglowodory aromatyczne wydzielane są w trybie elucji wstecznej, a oznaczanie ilościowe następuje dzięki zastosowaniu detektora stałej dielektrycznej (DCD). Pomimo zastosowania skomplikowanego

systemu nie we wszystkich przypadkach węglowodory z grupy parafin i naftenów rozdzielone zostały do podstawy. Podobnym zaproponowanym przez Kamińskiego i Kartanowicza rozwiązaniem jest zastosowanie dwóch sześciopozycyjnych zaworów, detektorów UV-Vis oraz RID i siedmiu szeregowo połączonych kolumn do rozdzielania i oznaczania produktów naftowych z destylacji próżniowej oraz olejów bazowych na węglowodory parafinowe, naftenowe, olefiny, węglowodory mono-, di- i poliaromatyczne oraz żywice [51]. Stosowane kolumny podzielić można na cztery grupy:

- SiO_2 lub $-\text{CN}$ do zatrzymywania żywic,
- dwie kolumny NO_2 i dwie $\text{SiO}_2\text{-Cu}(\text{NH}_3)_2$ z których, w trybie elucji wstecznej, wmywane są węglowodory poliaromatyczne,
- kopolimer styren-diwinylbenzen (ang. *Styrene-divinylbenzene*, SDVB) do oddzielenia węglowodorów parafinowych od naftenowych,
- $\text{SiO}_2\text{-Ag}$ lub SCX-Ag do wydzielania olefin w trybie elucji wstecznej.

W 2013 roku Boysen i Schabron opracowali w pełni zautomatyzowany chromatograficzny system separacyjny pozwalający na rozdzielanie produktów naftowych według procedury SARA, bez konieczności wcześniejszego wydzielania asfaltenów [62]. W pierwszym etapie są one wytrącane przy pomocy n-heptanu i zatrzymywane w kolumnie wypełnionej zmielonym politetrafluoroetylenem (PTFE), a malteny przechodzą kolejno przez kolumny wypełnione kulkami szklanymi, żelazem krzemionkowym związanym z grupą amino-propylową i aktywowaną krzemionką. Wykorzystując przepływ tylko i wyłącznie przez kolumnę PTFE i stosując odpowiednio cykloheksan, toluen oraz mieszaninę DCM:MeOH 98:2 v/v jako eluenty, możliwe jest rozdzielanie asfaltenów na: wysoko podstawione grupami alkilowymi skondensowane węglowodory aromatyczne, nisko podstawione i niepodstawione skondensowane węglowodory aromatyczne – prekursorzy tworzenia się koksu (*pre-coke aromatics*). Węglowodory nasycone, jako niewykazujące powinowactwa do żadnej z czterech faz stacjonarnych eluowane są jako pierwsze. Zatrzymywane na kolumnie z żelazem krzemionkowym węglowodory aromatyczne wmywane są z zastosowaniem toluenu, natomiast żywice usuwane są z kolumn: amino-propylowej i wypełnionej szklanymi kulkami w warunkach przepływu zwrotnego mieszaniną DCM:MeOH 98:2 v/v.

W przypadku opisywanych standardowych metodyk interesujący jest system doboru kolumn chromatograficznych możliwych do zastosowania w badaniu. Określany jest rodzaj fazy stacjonarnej ($-\text{NH}_2/ -\text{CN}$), wielkość ziaren wypełnienia (3, 5 lub 10 μm), minimalna liczba pótek teoretycznych kolumny oraz w zakresie wymagań dotyczących selektywności rozdzielania w adekwatnej kolumnie – minimalna wartość rozdzielczości par określonych węglowodorów (rozdzielenie pików do linii bazowej). Opublikowane w literaturze naukowej badania sugerują jednak, że w przypadku zastosowania zwiększonej liczby wzorcowych węglowodorów dochodzić może do nieprawidłowości i elucji poszczególnych węglowodorów niezgodnie z ich przynależnością grupową.

Wyniki badań Kamińskiego i Kartanowicza [51,63] dla ponad dwudziestu węglowodorów, w tym z grupy olefin oraz Paproskiego [55,64] dla ponad pięćdziesięciu węglowodorów, z których połowa zawierała heteroatomy siarki, tlenu i azotu wykluczyły możliwość wykorzystania do oceny

składu grupowego kolumny z żelem krzemionkowym typu Lichrospher (3 μm 60 A, 5 μm 60 A, 5 μm 100 A), Lichrosorb (5 μm , 60 A), Kromasil (5 μm , 60 A), oraz Purospher NH₂ (5 μm) i Spherisorb NH₂ (3 μm). Wybrane fazy stacjonarne w przeciwieństwie do wypełnienia typu SiO₂-NH₂-(Cu²⁺(NH₃)_x(OH)_y) nie zapewniają, z n-heksanem jako fazą ruchomą, rozdzielania grupowego węglowodorów aromatycznych w kolejności zwiększającej się liczby pierścieni (jedno-, dwu-, trzy-, cztero-, pięcio- i sześciopierścieniowe) [51,63].

2.1.4 Rozdzielanie grupowe i oznaczanie składu grupowego nisko lotnych i nielotnych materiałów naftowych technikami chromatografii cienkowarstwowej TLC i TLC-FID

Standardowa adsorpcyjna chromatografia cienkowarstwowa (TLC) ma już prawie stuletnią historię szerokiego stosowania w różnego rodzaju badaniach [65–68]: w standardowej analityce (zwłaszcza farmaceutycznej), a także jako technika pilotowa doboru korzystnych warunków selektywności rozdzielania dla HPLC w różnych układach rozdzielczych [69] – początkowo w normalnych, później w odwróconych układach faz. Planarna chromatografia cienkowarstwowa w realizacji bez specjalizowanego skanera, w porównaniu do HPLC, ma niewielkie wymagania sprzętowe przekładające się na niski koszt użytkowania. Typowa stopniowa chromatografia cienkowarstwowa w warunkach normalnych układów faz z żelem krzemionkowym lub innym polarnym adsorbentem jako fazą stacjonarną nie może być bezpośrednio wykorzystana w analityce w konwencji SARA. Powodem jest brak wizualizacji węglowodorów alifatycznych (S), które nie absorbują światła UV w zakresie powyżej 200 nm ani nie są możliwe do chemicznej derywatywacji do postaci barwnej w świetle widzialnym lub UV [67,68]. Jedynym opisanym w literaturze sposobem wizualizacji składników grupy S na płytkach TLC jest impregnacja fazy stacjonarnej solą berberyny, lub podobnego alkaloidu [70–73]. Bez zastosowania skanera TLC możliwa jest jedynie orientacyjna ocena składu grupowego. Określenie składu grupowego w sposób liczbowy wymaga jednocześnie wizualizacji wszystkich grup składników oraz zastosowania systemu skanowania plamek TLC i otrzymania w ten sposób sygnału proporcjonalnego do masy określonej grupy w badanym materiale [74][75].

Cienkowarstwowa chromatografia w sprzężeniu z detekcją płomieniowo – jonizacyjną (TLC-FID) jest odmianą chromatografii cienkowarstwowej realizowanej na cienkiej warstwie adsorbentu (żelu krzemionkowego lub tlenku glinu) o specyficznej charakterystyce sorpcyjnej na powierzchni kwarcowego pręcika o średnicy 2 mm i o 10 cm efektywnej długości. Technika TLC-FID jest od lat zalecana w literaturze do badania składu grupowego materiałów naftowych w konwencji SARA. Od pewnego czasu uzyskała status standardowej procedury badawczej IP 469 „*Determination of Saturated, Aromatic and Polar Compounds in Petroleum Products by Thin Layer Chromatography and Flame Ionization Detection*” [76]. Obie techniki, zarówno TLC jak i TLC-FID nie wymagają uprzedniego wydzielenia asfaltenów i umożliwiają równoległe badanie wielu próbek.

Przed nałożeniem próbek adsorbent na powierzchni pręcika jest poddawany aktywacji w płomieniu wodorowym w aparacie TLC-FID. Aktywowane pręciki są umieszczane w eksykatorze nad aktywnym środkiem suszącym (bezwodnym CaCl₂, lub bezwodnym tzw. sitem molekularnym), gdzie są ochładzane i przechowywane. Roztwory badanych próbek przygotowuje się

w dichlorometanie, chloroformie, tetrahydrofuranie lub toluenie. Na każdy z dziesięciu pręcików umieszczonych w metalowej ramce jest nałożona, rozdzielana, a następnie analizowana, jedna próbka w formie możliwie wąskiej strefy startowej.

Określoną masę, najczęściej 2-20 µg, materiału (mieszanki organicznych związków chemicznych, które mają zostać rozdzielone szczegółowo lub grupowo), dozuje się mikrostrzykawką na powierzchnię adsorbentu w dolnej części pręcika w odległości ok. 1 cm od dolnej krawędzi [49,77–83]. Roztwory próbek powinny być świeżo przygotowane, ponieważ stwierdzono, że niektóre asfalty (w zależności od pochodzenia ropy naftowej i stopnia utlenienia) wykazują niestabilność – z upływem czasu zawartość grupy węglowodorów aromatycznych maleje na skutek ich autokonwersji do żywic [84]. W związku ze stosowaniem w praktyce powolnego nanoszenia roztworu badanej mieszanki na pręcik TLC-FID (długiego czasu nanoszenia/ bardzo małej prędkości przesuwu tłoka mikrostrzykawki) należy zwracać uwagę, aby część próbki zwilżająca końcówkę igły mikrostrzykawki tam nie pozostała w rezultacie odparowania rozpuszczalnika. Naniesiona plamka powinna być jak najmniejsza i zawierać taką masę badanego materiału, aby nie dopuścić do tzw. przeładowania powierzchni sorpcyjnej [85]. Warunki przeładowania prowadzą do zmniejszenia rozdzielczości, głównie pomiędzy składnikami o wysokim powinowactwie adsorpcyjnym, w przypadku badań SARA między grupą żywic i asfaltenów [77,86].

Po nałożeniu próbek i wysuszeniu od rozpuszczalnika, ma miejsce jedno- lub wielostopniowe rozwijanie chromatogramu TLC-FID w komórce chromatograficznej, w sposób typowy dla chromatografii cienkowarstwowej. Rozdzielanie powinno być wykonywane w komórce TLC wysyczonej oparami fazy ruchomej (szklanej, korzystnie prostopadłościenną). Wysycenie uzyskuje się dzięki wyłożeniu trzech ścian szklanej, szczelnie zamkniętej pokrywą komory TLC bibułą celulozową zanurzoną u dołu w fazie ruchomej i doprowadzeniu do równowagi pomiędzy cieczą i oparami w przestrzeni komory. Ramka z nałożonymi na pręciki próbkami jest umieszczana na kilkanaście minut nad lustrem fazy ruchomej w celu uzyskania równowagi składników oparów fazy ruchomej na powierzchni adsorpcyjnej. Następnie dolna krawędź adsorbentu jest zanurzana w fazie ruchomej bez otwierania pokrywy komory w ten sposób, aby dolna krawędź plamek startowych znajdowała się powyżej lustra fazy ruchomej. Następuje określony etap rozwijania chromatogramu TLC-FID z migracją składników ciekłej fazy ruchomej na ustalonym dystansie warstwy adsorbentu. W przypadku rozdzielania wielostopniowego, po każdym kolejnym etapie rozdzielania wykonywane jest suszenie pręcików TLC-FID w suszarce w temperaturze 70-80°C przez co najmniej 10 minut. Następnie rozwijanie chromatogramu jest kontynuowane z użyciem kolejnej fazy ruchomej. Niezwykle ważne jest całkowite wysuszenie adsorbentu na powierzchni pręcików TLC-FID, jak również na powierzchni adsorbentu na konwencjonalnych płytkach TLC, przed kolejnym etapem stopniowego rozwijania chromatogramu (rozdzielania). Szczególne znaczenie ma całkowite wysuszenie adsorbentu od względnie polarnych składników fazy ruchomej (o wysokiej sile elucyjnej). W przypadku metodyki SARA konieczne jest całkowite usunięcie toluenu i metanolu będącego składnikiem najbardziej polarnej fazy ruchomej. Śladowe zawartości tych rozpuszczalników pozostałe na powierzchni adsorbentu powodują dezaktywację powierzchni

sorpcyjnej, a w konsekwencji podwyższenie powierzchni pików grupy węglowodorów nasyconych (S) i obniżenie grupy węglowodorów aromatycznych (A) w wyniku migracji najmniej polarnej części składników grupy A do rejonu migracji grupy S.

Po zakończeniu rozwijania chromatogramu TLC i po końcowym wysuszeniu od fazy ruchomej, ramka z pręcikami jest umieszczana w komorze detekcyjnej aparatu TLC-FID. Tam każdy pręcik jest ze stałą prędkością, w czasie kilkunastu sekund przemieszczany przez płomień powietrzno – wodorowy głowicy FID o specjalnej konstrukcji. Sygnał detektora kierowany jest do elektrometru i po przetworzeniu do postaci cyfrowej w przetworniku analogowo – cyfrowym tworzone są pliki przebiegu chromatogramów. Ważne znaczenia ma dobór korzystnej proporcji powietrza do wodoru w strumieniu gazu zasilającego detektor płomieniowo – jonizacyjny aparatu, jak również szybkości przemieszczania pręcików przez głowicę FID (tzw. prędkości skanowania). Odpowiedź detektora zmniejsza się wraz ze wzrostem prędkości skanowania [87–89].

W TLC-FID uzyskiwanie liczbowego sygnału nie ma miejsca z wykorzystaniem tego samego mechanizmu jak w GC-FID – prosta proporcjonalność wartości sygnału analitycznego do liczby atomów węgla w cząsteczkach węglowodoru. Sygnał, jak w przypadku każdego detektora masowego, zależy od szybkości doprowadzania masy do ustroju detekcyjnego, jednakże jest dodatkowo zależny od zakresu temperatury wrzenia badanej frakcji (masy molekularnej) [90,91]. W praktyce technika TLC-FID jest wykorzystywana do obliczania składu grupowego z zastosowaniem tzw. normalizacji prostej (bez współczynników korekcyjnych). W ten sposób zapewnia określenie względnej procentowej zawartości poszczególnych grup węglowodorów składających się na produkt naftowy. W praktyce zbadanie względnego składu grupowego w konwencji SARA jest dokonywane przy zastosowaniu tzw. normalizacji prostej (obliczania procentowego udziału powierzchni pików poszczególnych grup w sumie powierzchni wszystkich pików). Wówczas TLC-FID jest względną metodyką analityczną. Potencjalnie można by zastosować do obliczeń składu grupowego w konwencji SARA z wykorzystaniem TLC-FID metodykę normalizacji ze współczynnikami korekcyjnymi, jak to zbadła Gudebska dla olejów bazowych różnych klas [90,91] jednakże, określenie poprawnych wartości współczynników kalibracyjnych jest wyjątkowo pracochłonne. Ich wartości zależą od zakresu temperatury destylacji badanego materiału naftowego, a także od rodzaju ropy naftowej, z której otrzymano materiał naftowy [90,91].

W literaturze można spotkać kilkanaście wariantów metodycznych rozwijania chromatogramu TLC-FID dla badania składu grupowego w konwencji SARA pod względem składu stosowanych faz ruchomych drogi lub czasu rozwijania, a także masy próbki nakładanej na pręcik TLC-FID. Odpowiednie informacje i dane zestawiono w tabeli 2-5.

Tabela 2-5 Zestawienie metodyk rozdzielania grupowego i oznaczania składu grupowego ciężkich frakcji i produktów naftowych zawierających asfalteny w konwencji SARA techniką chromatografii cienkowarstwowej (TLC/ TLC-FID) ze stopniowym rozwijaniem chromatogramu.

| Kolejność stosowanych faz ruchomych – wysokość/ czas stopniowego rozwijania | Literatura | Kolejność stosowanych faz ruchomych – wysokość/ czas stopniowego rozwijania | Literatura |
|--|------------|--|------------------|
| 1. n-heptan – 45 min; 2. toluen – 20 min; 3. tetrahydrofuran – 5 min | [84] | 1. toluen – 5 min (4 cm); 2. n-heptan – 30 min (10,5 cm) | [92] |
| 1. n-heptan – 8,5 cm; 2. toluen – 4,5 cm; 3. tetrahydrofuran – 2 cm | [85] | 1. n-heksan – 40 min (95%); 2. cykloheksan – 20 min (50%); 3. toluen – 5 min (25%) | [86] |
| 1. n-heptan – 30 min; 2. toluen – 12 min; 3. DCM:MeOH 95:5 v/v – 3 min | [93] | 1. n-heksan – 38 min; 2. toluen – 3 min; 3. DCM:MeOH 95:5 v/v – 0,5 min | [79] |
| 1. n-heptan – 10 cm; 2. toluen:n-heptan 8:2 – 5 cm; 3. DCM:MeOH 95:5 v/v – 2,5 cm | [83] | 1. n-heksan – 30 min; 2. toluen – 18 min; 3. DCM:MeOH 95:5 v/v – 4min | [94] |
| 1. n-heptan – 9,5 cm; 2. toluen:n-heptan 8:2 v/v – 5,5 cm; 3. DCM:MeOH 95:5 v/v – 2,5 cm | [95] | 1. n-heksan – 10 cm; 2. toluen – 5 cm; 3. DCM:MeOH 95:5 v/v – 2 cm | [49,78,80,81,96] |
| 1. n-heptan – 10 cm; 2. toluen:n-heptan 8:2 v/v – 5 cm; 3. DCM:MeOH 95:5 v/v – 2 cm | [97] | 1. n-heksan – 35 min; 2. toluen – 14 min; 3. DCM:MeOH 93:7 v/v – 4 min | [98] |
| | | 1. n-heksan – 90%; 2. toluen:n-heksan 1:1 v/v – 60%; 3. DCM:MeOH 93:7 v/v – 30% | [77] |

IP 469/01 jest jedyną znormalizowaną procedurą badania składu grupowego, z zastosowaniem techniki TLC-FID, nisko lotnych i nielotnych materiałów naftowych zawierających asfalteny. Zgodnie z opisem, norma jest przeznaczona do rozdzielania i oznaczania w konwencji SARA składu grupowego w zakresie węglowodorów nasyconych (S), aromatycznych (A) oraz polarnych I grupy (w praktyce żywic – R) i II grupy (w praktyce asfaltenów – Asph) w produktach naftowych i surowcach o początkowej temperaturze wrzenia (ang. *Initial True Boiling Point*, I-TBP) powyżej 300°C [76].

Zgodnie z procedurą, na pręcik TLC-FID (Chromarod SIII®) nanosi się 20 µg próbki badanego asfaltu w postaci roztworu w dichlorometanie. Materiał poddaje się trójstopniowemu rozwijaniu stosując w pierwszej kolejności fazę ruchomą o najniższej sile elucyjnej – n-heptan do 10 cm (dystans całej użytecznej wysokości adsorbentu). W kolejnych etapach zwiększa się siłę elucyjną (polarność) fazy ruchomej przy jednoczesnym skracaniu drogi rozwijania chromatogramu TLC-FID stosując w drugim etapie mieszaniny toluen:n-heptan 80:20 v/v (5 cm), a w trzecim dichlorometan:metanol 95:5 (2 cm). Badania w ramach pracy doktorskiej J. Gudebskiej wykazały, że pierwsza faza ruchoma stosowana w stopniowym rozwijaniu chromatogramu TLC lub TLC-FID powinna być rozpuszczalnikiem wszystkich składników rozdzielanej mieszaniny, w tym asfaltenów [90]. To w oczywisty sposób dyskwalifikuje wykorzystanie alkanu, jako fazy ruchomej w pierwszym etapie rozwijania chromatogramu TLC/ TLC-FID, gdy rozdzielany materiał zawiera istotne stężenie asfaltenów nierozpuszczalnych w węglowodorach alifatycznych [90,99].

W literaturze zwraca się uwagę, aby w przypadku stosowania techniki TLC-FID szczególnie starannie zachowana była powtarzalność poszczególnych elementów procedury postępowania

separacyjnego, z uwzględnieniem powtarzalnego przestrzegania czasu ich trwania oraz temperatury [97]. Badania Gudebskiej również potwierdziły tę regułę [90]. Grupowe rozdzielanie asfaltów techniką TLC-FID jest z reguły wykonywane z zastosowaniem pręcików z warstwą żelu krzemionkowego. Zastosowanie pręcików pokrytych trójtlenkiem glinu wykazało o 8% wyższą (względem żelu krzemionkowego) odpowiedź detektora [86]. Impregnacja pręcików siarczanem miedzi (II) wpływa natomiast na zwiększenie odpowiedzi detektora dla frakcji węglowodorów nasyconych (S) i aromatycznych (A) oraz zmniejszenie względnego odchylenia standardowego powierzchni pików dla wszystkich czterech grup SARA [77].

2.1.5 Oznaczanie składu grupowego asfaltów technikami chromatografii cienkowarstwowej TLC i TLC-FID

W odniesieniu do tematyki niniejszej pracy zwrócono uwagę na analizę składu grupowego (ocenę czystości) asfaltów i frakcji asfaltowych techniką TLC-FID. Badanie ich charakterystyki odbywać może się w taki sam sposób jak innych produktów naftowych, albo z wprowadzeniem modyfikacji w stosowanej metodyce np. zmniejszeniu masy próbki materiału nanoszonej na pręcik [81]. W sytuacji braku w badanej próbce węglowodorów nasyconych i aromatycznych celowe jest zastosowanie jednostopniowego rozwijania chromatogramu TLC-FID najbardziej polarną fazą ruchomą (DCM:MeOH 95:5 v/v) na całej wysokości warstwy adsorbentu [80]. To w sposób oczywisty zapewnia dokonanie dokładniejszej charakterystyki badanego materiału w stosunku do zastosowania rozwijania tylko na dystansie 3, lub 2 cm.

Asfaltyny opisywane w doniesieniach literaturowych charakteryzują się czystością od 3,5 do 100% (średnia 47%) [80,81,98,100,101]. Ze względu na różne źródła pochodzenia i metodykę wydzielenia oraz oznaczania ich czystości przedstawianych w publikacjach wyników nie wolno porównywać w sposób bezpośredni. Z całą pewnością można natomiast potwierdzić, że dodatkowe oczyszczanie w aparacie Soxhleta wpływa na zmniejszenie zawartości frakcji zanieczyszczających [100,101]. Niewykluczone jednak, że nawet po 72 godzinach ekstrakcji nie uzyska się zadowalającego wyniku. Wydajność oczyszczania jest najprawdopodobniej zależna od pochodzenia wydzielonego asfaltenu. Najczęściej zanieczyszczenie badanej próbki stanowi współstrącająca się polarna frakcja żywic, rzadziej węglowodory aromatyczne i nasycone. W trzech przypadkach wydzielone z ropy naftowej asfaltyny okazały się być w 100% czyste [98]. Zastosowanie n-pentanu jako czynnika precypitującego, z zasady wydzielającego bardziej zanieczyszczone głównie żywicami asfaltyny, nasuwa jednak pytanie co do poprawności wykonanego oznaczenia. Należy również zwrócić uwagę na fakt, że w opisywanej publikacji nie stosowano dodatkowego oczyszczania wyizolowanej frakcji [98].

2.2 Asfaltyny i frakcje asfaltowe – pojęcie, źródła pochodzenia, charakterystyka

2.2.1 Asfaltyny – informacje ogólne

Asfaltyny to ciemnobrunatny, niekiedy prawie czarny mikrokryształiczny materiał wytrącany z zastosowaniem niskowrzących alkanów. Surowiec do ich wydzielenia stanowić może: asfalt naturalny, ropa naftowa, pozostałość z atmosferycznej, jak i próżniowej destylacji ropy naftowej

oraz produkty otrzymane z pozostałości podestylacyjnych takie jak: asfalty, czy fluks – pozostałość po ekstrakcji ciekłym propanem destylatów próżniowych ropy naftowej. Asfalteny są rozpuszczalne w węglowodorach aromatycznych (benzenie, toluenie itd.), a także w średnio polarnych rozpuszczalnikach organicznych (dichlorometanie, chloroformie itp.), nie rozpuszczają się natomiast w wodzie i mieszaninach wody z alkoholami, acetonitrylem itd. Właściwości fizykochemiczne asfaltenów mogą się od siebie różnić w zależności od źródła pochodzenia i czynnika precypitującego. W mniejszym stopniu różnice zależne są od długości trwania oraz temperatury, w której przebiega precypitacja [102].

Asfalteny, wydzielone w postaci czystej, są nietopliwe – powyżej 300°C rozkładają się (z wytworzeniem tzw. koksu i fazy gazowej). W znacznej części struktury molekularnej są wielopierścieniowymi organicznymi związkami z wieloma skondensowanymi pierścieniami aromatycznymi, o względnie wysokich masach cząsteczkowych (zwykle od 400 do 1500 Da). Obok węgla i wodoru zawierają azot (około 1,5%), siarkę (średnio 5,5%) i tlen (poniżej 2%), którego zawartość może być znacząco wyższa w przypadku frakcji asfaltenowych otrzymanych po utlenianiu pozostałości z próżniowej destylacji ropy naftowej. Charakterystyczna jest również obecność żelaza, niklu i wanadu [103].

Termin asfalteny został wprowadzony przez francuskiego chemika Jeana Baptiste'a Boussingaulta, w roku 1837 – oznacza pozostałość po rozpuszczeniu asfaltu w n-pentanie [104]. Współczesna definicja asfaltenów opiera się na kryterium rozpuszczalności. Są to nierozpuszczalne w lotnych n-alkanach organiczne składniki ropy naftowej i materiałów porafinacyjnych z ropy naftowej. W niniejszej pracy wprowadzono określenie „frakcje asfaltenowe” dla rozróżnienia asfaltenów pochodzących z ropy naftowej od tych, które zostały wydzielone z materiałów poddanych tzw. procesom oksydacji pozostałości z próżniowej destylacji ropy naftowej, szczególnie, z asfaltów drogowych lub przemysłowych. Oksydacja polega na utlenianiu powietrzem w warunkach wysokiej temperatury na poziomie 150 do 180°C. W konsekwencji część frakcji asfaltenowych powstaje w wyniku przekształcenia się żywic. Taki materiał najprawdopodobniej charakteryzować się będzie istotną zawartością struktur hydroksylowych, karbonylowych, karboksylowych i podobnych, które w „pierwotnych” asfaltenach są nieobecne, lub obecne w znikomych zawartościach.

2.2.2 Problem szkodliwości asfaltenów w technologii ropy naftowej

Asfalteny i frakcje asfaltenowe stanowią problem podczas wydobycia, transportu, magazynowania i przeróbki ropy naftowej. Powodem jest ich agregacja i wytrącanie się ze strumieni, co generuje bardzo duże koszty związane z koniecznością ich usuwania. Asfalteny, nazywane cholesterolem ropy naftowej, osadzają się na ścianach rur przesyłowych zmniejszając ich „światło”, ponadto są prekursorami tworzenia się koksu, a zawarte w nich metale zatrzymują katalizatory wykorzystywane podczas hydrokrakingu i hydrorafinacji [105]. Usunięte osady asfaltenowe stanowią odpad podlegający utylizacji. Niewytrącone mogłyby stać się częścią ciężkich olejów opałowych, asfaltów przemysłowych itp.

Asfalteny w ropie naftowej występują zarówno w postaci koloidalnej jak i rozpuszczonej, a ich flokulacja jest procesem częściowo odwracalnym [106–108]. Obecność żywic stabilizuje

asfalteny zapobiegając ich wytrącaniu. Żywice otaczają asfalteny tworząc micelle, których część polarna znajduje się wewnątrz i oddziałuje z niepolarnymi, alifatycznymi łańcuchami bocznymi struktur asfaltenowych [109]. Wprowadzenie do takiego układu n-alkanu lub innego rozpuszczalnika zaburza równowagę międzyfazową i może skutkować wytrąceniem się asfaltenów z roztworu. Dzięki dokładnemu zrozumieniu zjawiska agregacji asfaltenów można ograniczyć lub całkowicie wykluczyć wytrącanie się tej frakcji z roztworu [110][111]. Wiadomo, że asfalteny o niskiej zawartości wodoru i wysokiej aromatyczności (dużym udziale struktur aromatycznych) zaczynają agregować przy niższych stężeniach niż asfalteny o wysokiej zawartości wodoru i niskiej aromatyczności [112]. Dotychczas przeprowadzone badania wykazały, że wytrącanie się asfaltenów można zahamować nie przekraczając tak zwanych krytycznych stężeń micelizacji/nanoagregacji [105,113–116]. Do innych metod należą zastosowanie działania fal ultradźwiękowych [117] oraz środków chemicznych powodujących dyspergowanie zawiesin takich jak np.: ciecz jonowe [118] i specjalne mieszaniny niejonowych środków dyspergujących [119].

Poza wytrącaniem się ze strumieni procesowych asfalteny mogą stanowić problem podczas hydroprzetwarzania. Asfalteny ulegać mogą uwodornieniu, co może prowadzić do przekształcenia się ich części w żywice, jak również krakingowi powodującemu powstawanie cząstek asfaltenów o mniejszej rozpuszczalności [120,121]. Dodatkowo podczas hydorafinacji charakter chemiczny maltenów zmienia się na bardziej alifatyczny, a rozpuszczalność asfaltenów zmniejsza się ze względu na wzrost aromatyzacji spowodowany usunięciem ich alifatycznych łańcuchów bocznych [121] [105]. Wytrącone asfalteny dezaktywują katalizator poprzez osadzanie się na jego powierzchni i tworzenie się koksu, którego asfalteny są prekursorami [122]. Blokują pory utrudniając kontakt innych cząsteczek z miejscami aktywnymi [123].

2.2.3 Metodyki wydzielenia oraz oczyszczania asfaltenów/ frakcji asfaltenowych

Asfalteny stanowią koloidalną część ropy naftowej, lub nierozpuszczalną w lotnych alkanach frakcję pozostałości z destylacji ropy naftowej albo z produktów otrzymanych z pozostałości po destylacji ropy naftowej, w tym szczególnie z asfaltów różnego rodzaju, lub z tzw. asfaltu naturalnego. Opisy wydzielenia asfaltenów występujące w literaturze normalizacyjnej dotyczą ropy naftowej lub są elementami procedur badania składu grupowego materiałów zawierających asfalteny w konwencji SARA. W tych znormalizowanych procedurach wydzielenie asfaltenów/ frakcji asfaltenowych ma miejsce na drodze precypitacji w lotnym alkanie z jednoczesną rekrytalizacją, zwłaszcza w podwyższonej temperaturze.

Źródłem dla metodyki wydzielenia i badania zawartości asfaltenów są procedury opracowane przez Amerykańskie Stowarzyszenie Badań i Materiałów (ang. *American Society for Testing and Materials*, ASTM). Wiele norm wydawanych przez Międzynarodową Organizację Normalizacyjną (ang. *International Organization for Standardization*, ISO) lub przyjętych przez Europejski Komitet Normalizacyjny (fr. *Comité Européen de Normalisation*, CEN) zostało opracowanych na podstawie procedur ASTM albo stanowią ich tłumaczenie. W tabeli 2-6 zestawiono i scharakteryzowano znormalizowane metodyki wydzielenia asfaltenów/ frakcji asfaltenowych w celu oznaczania zawartości tej frakcji.

Tabela 2-6 Zestawienie standardowych procedur (norm branżowych) badań materiałów zawierających etap wydzielania asfaltenów.

| Norma, pozycja literatury | Zakres zastosowania metodyki | Warunki precypitacji | Operacje dodatkowe |
|-------------------------------|---|---|---|
| ASTM D2007-03 [10] | niezawierające lub zawierające niewielkie ilości asfaltenów frakcje z destylacji próżniowej ropy naftowej, bazowe oleje naftowe oraz oleje z pirolizy gumy, których temperatura destylacji rozpoczyna się powyżej 260°C | 10 g materiału + 100 ml n-pentanu (n-C ₅), powolne ogrzewanie do rozpuszczenia się nieasfaltenowej części osadu, schładzanie 30 min | filtrowanie przez sącdek ilościowy o średniej gradacji, przemycie kolby i filtru 60 ml n-C ₅ w małych porcjach |
| ASTM D3279-97 [11] | stałe i półstałe asfalty naftowe niezawierające lub zawierające nieznaczne zawartości materii mineralnej, ciężkie oleje napędowe i opałowe, ropa naftowa | 0,5-1,3 g materiału + 50-1300 ml n-heptanu (n-C ₇) – w zależności od rodzaju materiału, utrzymywanie w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną 15-30 min, schładzanie 60 min, filtrowanie w temp. 38-49°C | filtrowanie przez tygiel Grocha ze spiekem szklanym, przemywanie trzema porcjami n-C ₇ po 10 ml |
| ASTM D4124-01 [124] | asfalty naftowe, destylaty próżniowe, tzw. ciężkie oleje napędowe i oleje smarowe | 11-13 g materiału + 1100-1300 ml n-C ₇ , ogrzewanie i utrzymywanie w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną do momentu rozpuszczenia się osadu (ok. 1-1,5 godz.), schładzanie przez noc | filtrowanie przez lejek Buchnera z sączkiem ilościowym o dużej lub średniej gradacji, dodanie do osadu 150 ml n-C ₇ , ogrzewanie 30 min i filtrowanie na gorąco przez świeży filtr; przemywanie do momentu uzyskania bezbarwnego filtratu |
| ASTM D4124-09 [12] | asfalty naftowe, destylaty próżniowe, tzw. ciężkie oleje napędowe i oleje smarowe | 2 g materiału + 200 ml izooktanu, ogrzewanie i utrzymywanie w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną około 2-3 godz., pozostawienie na 2 godz. do dekantacji | filtrowanie zdekantowanej cieczy przez lejek Buchnera ze spiekem szklanym średniej porowatości, dodanie do osadu 100 mL izooktanu, ogrzewanie mieszaniny 30 min i filtrowanie po doprowadzeniu do temp. pokojowej, przemywanie placka filtracyjnego do uzyskania bezbarwnego supernatatu |
| ASTM D6560-05 [13] | ciężkie oleje napędowe, oleje opałowe zawierające pozostałości po destylacji próżniowej ropy naftowej, oleje smarowe, asfalty, ropa naftowa | 0,5-10 g materiału + 25-300 ml n-C ₇ , w zależności od oczekiwanej zawartości asfaltenów, ogrzewanie i utrzymywanie w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną 60 min, schładzanie 90-150 min | filtrowanie przez sącdek ilościowy średniej gradacji, oczyszczanie uzyskanego osadu w aparacie Soxhleta gorącym n-C ₇ nie krócej niż 60 min, rozpuszczenie osadu w toluenie (30-60 ml); następnie odparowanie rozpuszczalnika w wyparce; wydzielenie nadmiarem n-C ₇ w temp. pokojowej; filtracja |
| ASTM D4055-04 [125] | nowe i przepracowane oleje smarowe | 1 g materiału + 100 ml n-C ₅ , wytrząsanie w temperaturze pokojowej i natychmiastowe filtrowanie | filtrowanie przez membranę celulozową 0,8 µm |

Przedstawione w tabeli 2-6 znormalizowane metodyki dotyczą wydzielania asfaltenów/frakcji asfaltenowych w celu oznaczania ich zawartości w badanym materiale, a dokładniej frakcji

nierozpuszczalnej w wybranym n-alkanie. W ten sposób zapewnienia się takie warunki, aby po wydzieleniu asfaltenów możliwe było rozdzielanie grupowe w konwencji S/A/R. Masa wykorzystywanych do badań próbek surowych materiałów zawiera się w przedziale od 0,5-13 g, co przekłada się na niewielką masę wydzielanych asfaltenów.

W literaturze dość licznie opisano metodyki wyodrębniania asfaltenów z takich surowców jak: asfalt [126,127], ropa naftowa [128], pozostałości po jej atmosferycznej i próżniowej destylacji [129,130]. Również z podanych pirolizie rozdrobionych mieszanek gumowych [131] lub nawet z węgla kamiennego [132]. Najbardziej popularne precypitanty to n-pentan i n-heptan – wykorzystywane są również n-heksan [133], n-nonan [134], a nawet n-dodekan [107,135].

Parametrami mającymi największy wpływ na wydajność wydzielenia, a także w pewnym stopniu na właściwości wytrąconych asfaltenów są: rodzaj czynnika precypitującego oraz stosunek objętości czynnika precypitującego do masy surowca. Odsetek wydzielonej frakcji asfaltenów wzrasta wraz ze spadkiem liczby atomów węgla w łańcuchu alkilowym alifatycznego precypitanta [136,137]. Ta regularność dotyczy również wykorzystania mieszaniny izo-parafin, terminalnych olefin i węglowodorów cyklicznych – bez i z podstawnikami [126]. Szacuje się, że łańcuchy alkilowe otaczające peryferyjnie pierścienie aromatyczne asfaltenów izolowanych za pomocą n-heptanu, n-pentanu czy n-propanu zawierają: ok. 7 do 9 atomów węgla w łańcuchach alifatycznych [138]. Im mniej atomów węgla w cząsteczce czynnika precypitującego, tym mniejsza masa molowa i bardziej „luźna” budowa agregatów mikrokryształów asfaltenów [138]. Badania dowiodły ponadto, że wydajność precypitacji rośnie wraz ze wzrostem proporcji surowiec – rozpuszczalnik, wyraźnie wzrasta do wartości około 1:20 m/v osiągając plateau przy stosunku około 1:40 [135]. Równocześnie wzrasta masa molowa frakcji wydzielonych asfaltenów [139].

Czas kontaktu z czynnikiem precypitującym zapewniający ługowanie asfaltenów/ frakcji asfaltenowych wynosi kilka do kilkunastu godzin. Dla precypitacji odbywającej się w temperaturze pokojowej 12 do 72 godzin [140]. Natomiast, gdy odbywa się w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika (n-heptanu) od 0,5 do 3 godzin [138]. Temperatura, w której zachodzi precypitacja, ma wpływ nie tylko na rozpuszczalność nieasfaltenowych składników materiału zawierającego asfaleny, ale również na wygląd asfaltenów – uzyskane z zastosowaniem n-heptanu w temperaturze 22-45°C, są czarne, twarde, o ostrych krawędziach, lecz kruche. Asfaleny filtrowane w temperaturze 60°C przyjmują barwę brązową, a w 90°C agregaty mikrokryształów są mniejsze i bardziej błyszczące [127].

Dla zapewnienia korzystnych warunków wymiany masy, badaną próbkę przed dodaniem czynnika precypitującego można rozpuścić w tzw. rozpuszczalniku pierwotnym np. toluenie albo dichlorometanie [139,141–143]. Wówczas, gdy do precypitacji wykorzystana jest zbyt mała objętość czynnika precypitującego lub węglowodor lotny, takki jak butan, może dojść do współstrącania frakcji żywic. W celu oczyszczenia wydzielonych asfaltenów wykorzystuje się reprecypitację lub wielokrotne przemywanie placka filtracyjnego świeżymi porcjami czynnika precypitującego. Reprecypitacja polega na rozpuszczeniu asfaltenów w rozpuszczalniku wtórnym, najczęściej dichlorometanie lub toluenie i dodanie do powstałego roztworu nadmiaru czynnika precypitującego, który powoduje ponowne wytrącenie się asfaltenów [144,145]. Oczyszczanie

wydzielonej frakcji wykonywane może być również z zastosowaniem aparatu Soxhleta, gdzie materiał umieszczony w gilzie obmywany jest wybranym czynnikiem precypitującym w podwyższonej temperaturze [100,146].

Badano również możliwość wspomaganego ultradźwiękami oczyszczania wydzielonej frakcji asfaltenowej. Próbkę umieszczano z czynnikiem precypitującym w łaźni ultradźwiękowej, następnie ją filtrowano, a wydzielony osad ponownie poddawano precypitacji [147]. Zaletą takiej metodyki jest „odsłonięcie” większej powierzchni asfaltenów poprzez ich zdyspergowanie, co umożliwia bardziej efektywne usuwanie materiału żywicznego. Poza aspektem zmniejszenia odsetku „zanieczyszczeń”, operacje dodatkowe mają wpływ na średnią masę molową asfaltenów, która w przypadku oczyszczania ekstrakcyjnego wzrasta wraz z liczbą przeprowadzonych cykli [139].

Swoistym sposobem oczyszczania asfaltenów i frakcji asfaltenowych ze współstrąconych, okludowanych wewnątrz ich struktury maltenów, które ze względu na tworzenie agregatów nie mogą zostać usunięte poprzez proste przemywanie porcjami rozpuszczalnika, jest frakcjonowanie. Frakcjonowanie asfaltenów odbywa się najczęściej na dwa sposoby: 1) bezpośrednio z wydzielonego osadu, lub 2) po jego zaadsorbowaniu na powierzchni materiału porowatego. Sposób pierwszy polega na rozpuszczeniu asfaltenów w rozpuszczalniku organicznym takim jak dichlorometan, toluen lub tetrahydrofuran i frakcjonowaniu w rezultacie redukcji rozpuszczalności po dodawaniu do roztworu precypitanta (węglowodoru alifatycznego) we wzrastającej proporcji (czynnik precypitujący: roztwór asfaltenów) [148]. Wydzielone w ten sposób frakcje asfaltenowe różnią się od siebie polarnością, ale również wyglądem, masą molową i zawartością heteroatomów. Na podstawie wyników badań prezentowanych w literaturze można stwierdzić, że najbardziej polarne frakcje asfaltenowe są czarne, twarde i połyskujące, najmniej polarne przyjmują natomiast postać grudek o brunatnej barwie [148]. Wraz ze spadkiem rozpuszczalności we wspomnianych mieszaninach wzrasta średnia masa cząsteczkowa oraz zawartość heteroatomów i atomów żelaza, niklu i wanadu w asfaltenie/ frakcji asfaltenowej [148–151]. Inna metoda, to tak zwane frakcjonowanie ekstrograficzne polegające na rozdzieleniu poszczególnych frakcji asfaltenów szeregiem faz ruchomych (desorbentów) o zmiennej sile elucyjnej po uprzednim zaadsorbowaniu asfaltenu na materiale porowatym. W zależności od właściwości zastosowanych ciekłych desorbentów (eluentów) istnieje możliwość wydzielenia z badanego materiału frakcji o określonych właściwościach [152,153].

Otrzymywanie wysoce czystych asfaltenów/ frakcji asfaltenowych ma ważne znaczenie dla badań nad ich właściwościami sorpcyjnymi. W literaturze zaleca się w tym celu zastosowanie modyfikacji metodyki wg normy ASTM D-6560. Sposób postępowania polega na powolnym (ok. 1 ml/min) dodawaniu ciepłego n-heptanu do materiału naftowego (w tym, ropy naftowej) poddawanego stałemu działaniu fali ultradźwiękowej – do osiągnięcia proporcji surowca do czynnika precypitującego 1:40 m/v. Powstałą mieszaninę utrzymuje się w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną przez 90-120 min i odstawia na 12-24 godz. w ciemne miejsce do stygnięcia. Przefiltrowany osad umieszczany jest następnie w nasadce Soxhleta i ekstrahowany n-heptanem przez od 72 do 150 godzin. Wstępnie oczyszczone asfaltyny rozpuszcza się w toluenie, gdzie

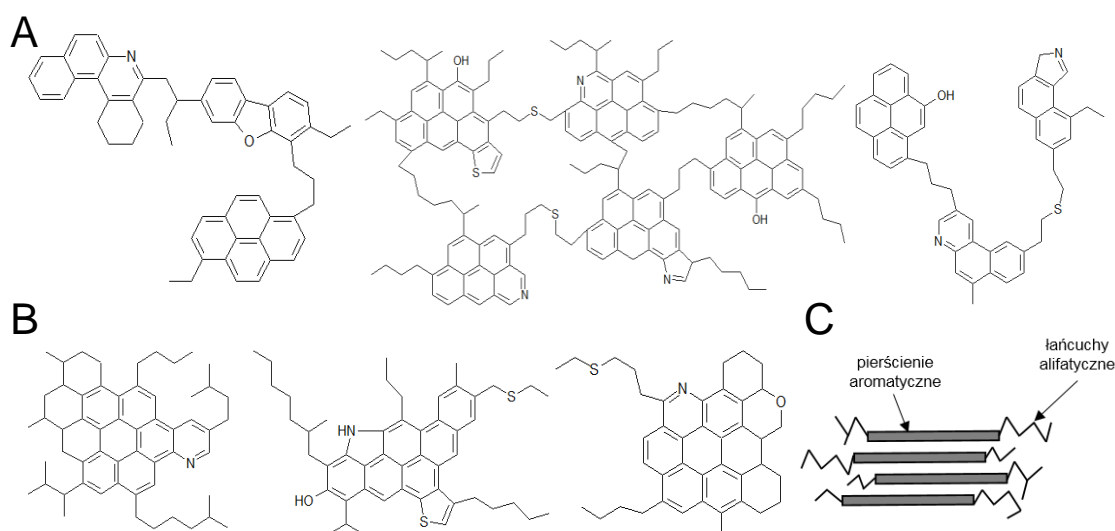
dochodzi do ich rekrytalizacji podczas odparowywania rozpuszczalnika w strumieniu gazu inertnego. Następnie niewielką porcję zmiażdżonego wcześniej materiału (około 1 g) poddaje się kolejnej 20 godz. ekstrakcji n-heptanem, przy czym co około 5 godz. wymienia się na świeży, cyrkulujący w aparacie rozpuszczalnik (ekstrahent) [103,154–156]. Poza oczywistą zaletą opisaną metody (uzyskaniem asfaltenów o bardzo wysokiej czystości) jej wadą jest ogromna praca i czasochłonność (od 5 do 9 dni przy założeniu 24 godzinnej pracy) oraz uzyskiwanie niewielkiej masy oczyszczonego osadu.

2.2.4 Charakterystyka asfaltenów/ frakcji asfaltenowych

2.2.4.1 Budowa molekularna

Struktura molekularna asfaltenów i frakcji asfaltenowych nie została jak dotąd poznana, istnieją jednak przykłady modeli ich struktury. Podstawy stworzyli w roku 1967 J. Dickie i T. F. Yen, którzy zaproponowali tzw. model wyspy budowy asfaltenów (rycina 2-1 B) [157]. Zakłada on obecność w cząsteczce płaskich układów skondensowanych pierścieni aromatycznych otoczonych peryferyjnie łańcuchami alifatycznymi i pierścieniami naftenowymi [157,158]. Dominującą strukturą jest rdzeń zbudowany z wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, złożony średnio z siedmiu (minimum czterech [159]) skondensowanych pierścieni aromatycznych [160–163]. Uważa się, że asfaltyny charakteryzujące się wysoką masą cząsteczkową zawierają zwiększoną zawartość alkilowych łańcuchów bocznych [159]. W modelu wyspy asfaltyny posiadają w strukturze 1 do 2 chromoforów, a wielkość cząsteczek mieści się w zakresie 1,52-1,88 nm [164].

Według modelu archipelagu (rycina 2-1 A) asfaltyny składają się z małych grup skondensowanych układów aromatycznych usieciowanych łańcuchami alifatycznymi i mostkami tioeterowymi [165–167]. Jest to najczęściej 2-4 pierścieni aromatycznych oddzielonych od siebie co najmniej jednym wiązaniem kowalencyjnym między strukturami aromatycznymi [168].



Rycina 2-1 Przykłady struktury molekularnej asfaltenów o budowie typu archipelagu (A) i wyspy (B) oraz agregatów asfaltenowych typu pseudo-grafitowego (C) [169][170][171].

Uważa się, że w asfaltenach naftowych współistnieją obie struktury modelowe [172], a ich proporcja zależy od pochodzenia surowca, z którego je wydzielono [173–175]. Wówczas,



gdy asfalteny zostały wydzielone na drodze precypitacji w n-alkanie w sposób opisany normami ASTM, np. ASTM D4124, lub podobną (tabela 2-6), badania wykazały głównie obecność struktur charakterystycznych dla modelu wyspy. Ujawnienie struktury o modelu archipelagu obserwuje się gdy próbka została dodatkowo oczyszczana np. z zastosowaniem ekstrakcji w aparacie Soxhleta [154].

Właściwości fizykochemiczne i budowa, zarówno asfaltenów, jak i frakcji asfaltenowych może być różna w zależności od materiału wykorzystanego do ich wydzielenia oraz zastosowanego czynnika precypitującego i jego proporcji względem surowca [176–178]. Uważa się, że wpływ na morfologię ma nie tylko rodzaj tzn. pochodzenie asfaltenów, ale i wykorzystywany precypitant. Szacuje się, że łańcuchy alkilowe asfaltenów izolowanych za pomocą n-heptanu, n-pentanu i n-propanu zawierają odpowiednio: ok. 7, 8 i 9 atomów węgla. Im krótszy łańcuch alkilowy, tym mniejsza masa molowa i bardziej luźna (mniej skondensowana) budowa asfaltenów [179].

Struktura asfaltenów nazywana jest często pseudo-grafitową (rycina 2-1 C) z uwagi na istnienie płaskich grup węglowodorów aromatycznych mogących tworzyć agregaty nakładające się na siebie. Różne źródła podają, że asfalteny ułożone są w warstwy, których liczba wynosi średnio 2-3 [163] lub nawet 8 [180] „arkuszy”, a odległość między nimi to średnio 3,7 Å [163]. Można dodać, że asfalteny pochodzenia węglowego zawierają większą liczbę pierścieni aromatycznych i krótsze alifatyczne łańcuchy boczne w stosunku do asfaltenów wydzielonych z ropy naftowej [181] i z jej produktów.

2.2.4.2 Skład pierwiastkowy

Z punktu widzenia analizy elementarnej skład pierwiastkowy asfaltenów i frakcji asfaltenowych to węgiel wodór, siarka azot i tlen. Zawartość ostatniego w asfaltenach jest niewielka, większa znajduje się we frakcjach asfaltenowych, jako produktach utleniania. Asfalteny zawierają też jony niklu i wanadu [103]. Na podstawie doniesień literaturowych dla asfaltenów naftowych (wydzielonych z ropy naftowej, z pozostałości po jej próżniowej destylacji i odpowiednich produktów naftowych zawierających asfalteny) w następujący sposób można określić przeciętne zawartości w/w pierwiastków: węgla – 83%, wodoru – 8%, siarki – 5%, azotu – 1,5% i tlenu – 2% [182]. Natomiast zawartość niklu i wanadu wynosi odpowiednio: 45-407 ppm i 233-1850 ppm [145,172,183–186].

Kationy metali przede wszystkim tworzą w asfaltenach chelaty w strukturach metaloporfiryny, rzadziej wiązania jonowe w strukturach karboksylowych [187,188]. W 1962 roku Yen i współpracownicy zasugerowali, że metale mogą być związane z asfaltenami w miejscu występowania w strukturze połączonych pierścieni aromatycznych wolnych rodników [187]. Badania przeprowadzone z zastosowaniem spektroskopii elektronowego rezonansu spinowego wykazały, że występujący w asfaltenach azot przyjmuje najczęściej formę pirolu – 76% i pirydyny – 21%, rzadziej alifatycznej aminy – do 3% [189]. Struktury porfiryne wykryto tylko w 3 z 7 próbek asfaltenów naftowych wydzielonych n-heptanem z ropy naftowej pochodzącej z różnych złóż. Zawartość porfiryne wynosiła od 0,2 do 7% [189].

Warto zwrócić uwagę, że pod wpływem wysokiej temperatury w warunkach beztlenowych, z asfaltenów usuwany jest tylko 1% azotu, około 23% siarki i prawie cały tlen (81%). Tendencja azotu i siarki do pozostawiania w nielotnej pozostałości powstałej podczas rozkładu termicznego asfaltenu potwierdza, że są one zlokalizowane w heterocyklicznych strukturach aromatycznych [182].

2.2.5 Charakterystyka sorpcyjna materiałów asfaltenowych

W ostatnich latach ma miejsce zainteresowanie badaniami dotyczącymi sorpcji i osadzania się asfaltenów, nie tylko na gładkich powierzchniach symulujących wnętrze rur przesyłowych, ale także na materiałach porowatych takich jak żel krzemionkowy, czy grafen. W jednej z prac płytkę TLC pokrytą żelem krzemionkowym zanurzano na 72 godziny w roztworze asfaltenów rozpuszczonych w toluenie. Na podstawie masy zaadsorbowanych asfaltenów stwierdzono, że tworzą one na żelu krzemionkowym powierzchnię wielowarstwową [190]. Podobne badania przeprowadzili Casrillo i Vargas stosując zamiast płytki do planarnej chromatografii cieczowej (TLC) nanocząstki żelu krzemionkowego. Dowiedziano wówczas, że na ich powierzchni adsorbują się, przy niskich stężeniach asfaltenów w toluenie, głównie duże nanoagregaty, co może świadczyć o sorpcji spowodowanej działaniem sił van der Waalsa [191]. Na podstawie izotermy adsorpcji stwierdzono, że najlepiej opisuje ją model Freundlicha, a preferowanym mechanizmem adsorpcji jest fizyosorpcja z tworzeniem wielowarstwy na skutek superpozycji monomerów i adsorpcji agregatów [191]. Badania wykonane w roku 2019 wykazały, że obecność heteroatomów wzmacnia interakcje między asfaltenami a krzemionką [156,192]. W pracy J. Castillo i współpracowników stwierdzono, że szczególne znaczenie mają końcowe grupy polarne typu karboksylowego (COOH), zwiększające udział oddziaływań elektrostatycznych oraz atomy siarki zwiększające energię interakcji van der Waalsa [193].

W innej pracy stwierdzono, że frakcje asfaltenowe silniej zatrzymywane na powierzchni żelu krzemionkowego niż „naturalne asfaleny” charakteryzują się niskim stosunkiem zawartości wodoru do węgla i niewielką liczbą grup alkilowych (poniżej 11 grup CH₂) w strukturze molekularnej [156]. Analiza jakościowa żelu krzemionkowego zawierającego nieodwracalnie zaadsorbowane asfaleny sugeruje, że niezależnie od siły elucyjnej (mocy) desorbenta (toluen, n-heptan:toluen 1:1, toluen:THF:MeOH 5:5:1) użytego podczas ekstrakcji z fazy stałej, na powierzchni adsorbentu pozostają silnie chemii-sorbowane kationy niklu i wanadu, prawdopodobnie związane w asfaltenach/ frakcjach asfaltenowych w strukturach porfiryryny [194].

Asfaleny charakteryzują się bardzo niską powierzchnią właściwą. Wartość wyznaczona na podstawie izotermy BET wynosi jedynie około 0,37 m²/g [195]. Piroliza wydzielonej frakcji asfaltenów do węgla aktywnego prowadzi do rozwinięcia powierzchni. Jednak nadal jest ona bardzo niska (11 m²/g) w porównaniu np. z komercyjnym węglem aktywnym (≥800 m²/g – MerckMillipore, Supelco), żelem krzemionkowym typu Si60 (480-540 m²/g – Sigma Aldrich), czy węglem aktywnym przygotowanym na bazie asfaltenów według specjalnie opracowanej technologii, gdy wartość powierzchni właściwej może osiągać od 1735 m²/g do nawet 3868 m²/g [196–198].

2.2.6 Techniki spektroskopowe w badaniach właściwości asfaltenów/ frakcji asfaltenowych

2.2.6.1 Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR)

Widma protonowego H^1 NMR i węglowego C^{13} NMR magnetycznego rezonansu jądrowego (ang. **Nuclear Magnetic Resonance**, NMR) z zastosowaniem spektrometru wysokiej częstotliwości dostarczają wielu informacji dotyczących budowy czystych organicznych związków chemicznych. Dla materiałów o złożonej budowie, takich jak nietlne produkty naftowe, w tym asfalty, czy asfalteny, sygnały odpowiadające poszczególnym rodzajom struktur molekularnych atomu wodoru H^1 , a także atomu węgla C^{13} nakładają się na siebie i możliwe jest jedynie sformułowanie orientacyjnych wniosków. Mimo to analiza widm przeprowadzona poprzez integrację uzyskanych sygnałów rezonansowych w określonych zakresach przesunięć chemicznych δ [ppm] może przynieść bardzo istotne informacje [188]. Na tej podstawie możliwe jest obliczenie kilkudziesięciu parametrów, tak zwanych uśrednionych parametrów strukturalnych (ang. **Average Structural Parameters**, ASP), które pozwalają scharakteryzować strukturę molekularną badanego materiału organicznego [199,200]. Do tej grupy zaliczyć można średnią liczbę atomów węgla w łańcuchu alifatycznym (n) wyznaczaną wg równania Dickinson'a (zależność 1) [201] oraz współczynnik aromatyczności atomów wodoru F_{HA} (zależność 2) i atomów węgla F_{CA} (zależność 3) [202]. Liczbę podstawionych wodorem aromatycznych atomów węgla F_{CAH} (zależność 4) wyznaczyć można, gdy znany jest stosunek molowy atomów wodoru do węgla (H/C) obliczony na podstawie wyników analizy elementarnej [203]. Symbole wykorzystane we wzorach oznaczają odpowiednio: H_{aro} – „aromatyczne” atomy wodoru (~6,5-9 ppm); H_{ali} – „alifatyczne” atomy wodoru z podziałem na: H_{α} – związane w pozycji α do węgla pierścienia aromatycznego (~4,0-2,0 ppm), H_{β} – związane w pozycji β do węgla pierścienia aromatycznego (~2,0-1,0 ppm), H_{γ} – związane w pozycji γ lub dalszej do węgla pierścienia aromatycznego (~1,0-0,0 ppm); C_{aro} – „aromatyczne” atomy węgla (~170-100 ppm); C_{ali} – „alifatyczne” atomy węgla (65-10 ppm)

$$n = \frac{H_{\alpha} + H_{\beta} + H_{\gamma}}{H_{\alpha}} [-] \quad (1) \quad F_{HA} = \frac{H_{aro}}{H_{aro} + H_{\alpha} + H_{\beta} + H_{\gamma}} [-] \quad (2) \quad F_{CA} = \frac{C_{aro}}{C_{aro} + C_{ali}} [-] \quad (3)$$

$$F_{CAH} = F_{HA} \cdot \frac{H}{C} [-] \quad (4)$$

Innym parametrem, wyznaczanym z zależności (5), jest stopień kondensacji (C_b/C_{nb}) określający stosunek liczby mostkujących węgli aromatycznych (C_b) – zaangażowanych w tworzenie wiązań pomiędzy różnymi fragmentami asfaltenów) do liczby niemostrkujących peryferyjnych atomów węgla (C_{nb}) [203]. Parametr „ r ” (zależność 6) określa natomiast liczbę podstawionych *pierścieni* aromatycznych – reprezentuje zależność między pierścieniami aromatycznymi i ich pozycją orto-, meta-, lub para- względem siebie [203].

$$\frac{C_b}{C_{nb}} = \frac{\frac{1}{12} - H_{ali}}{H_{aro} \cdot H + H_{\alpha}} [-] \quad (5) \quad r = \left(\frac{H_{\gamma}}{H_{\beta}} + 0,12 \right) \cdot \left(\frac{n_H - 1}{2} \right) [-] \quad (6)$$

W przypadku asfaltenów/ frakcji asfaltenowych i produktów naftowych zawierających asfalteny, analiza widm H^1 i C^{13} NMR służy w literaturze do zgłębiania struktury chemicznej, takich

materiałów izolowanych z zastosowaniem nowych metodyk oraz porównywania frakcji naftowych izolowanych z różnych surowców różnymi rozpuszczalnikami. Na podstawie obliczonych współczynników aromatyczności atomów wodoru (F_{HA}) i węgla (F_{CA}) możliwe jest przewidywanie składu grupowego ropy naftowej w konwencji SARA [202]. Badania nad asfaltenami (z zastosowaniem przedstawionych powyżej zależności) wykazują, że te wydzielone z zastosowaniem n-heptanu, jako precypitanta charakteryzują się większą średnią liczbą pierścieni aromatycznych w cząsteczce, w porównaniu z tymi, gdy czynnikiem precypitującym jest n-pentan [186].

W literaturze wykorzystuje się również bezzakłócenowe wzmocnienie sygnału poprzez transfer polaryzacji (ang. *Distortionless Enhancement by Polarization Transfer*, DEPT) do rejestracji widma $C^{13}NMR$. To umożliwia określenie rzędowości poszczególnych atomów węgla [204,205]. Na podstawie analizy elementarnej (CHNSO) i porównania widma DEPT asfaltenów przed i po pirolizie zaproponowano model ich struktury składający się z 4-5 pierścieni aromatycznych o sumarycznym wzorze chemicznym $C_{49}H_{528}N_4O_5S_{15}$ [204]. Dzięki zastosowaniu techniki DOSY (ang. *Diffusion-Ordered Spectroscopy*) pozwalającej na uzyskanie widm pseudo-dwuwymiarowych, zawierających informację o prędkości dyfuzji cząsteczek w rozpuszczalniku możliwe było określenie rozmiaru cząsteczki asfaltenu wynoszącej średnio około 1,2 nm [206].

2.2.6.2 Spektroskopia w zakresie średniej podczerwieni z transformacją Fouriera (MIR-FTIR)

Spektroskopia w średniej podczerwieni z transformacją Fouriera (ang. *Medium Infrared Radiation – Fourier Transform Infrared Radiation spectroscopy*, MIR-FTIR) jest szeroko stosowana w badaniach organicznych związków chemicznych oraz materiałów, w tym nisko lotnych i nielotnych produktów z ropy naftowej, szczególnie asfaltów drogowych i przemysłowych. Analizie podlega obecność i intensywność absorpcji w zakresie liczby falowej $4000-600\text{ cm}^{-1}$. Asfalteny i frakcje asfaltenowe są mieszaninami o dużej różnorodności organicznych struktur molekularnych i różnorodnym charakterze wiązań chemicznych. Widma asfaltenów i frakcji asfaltenowych przyjmują zbliżoną postać, różniącą się intensywnością poszczególnych pasm. Tabela 2-7 przedstawia charakterystyczne dla asfaltenów i ciężkich frakcji ropy naftowej zakresy wartości liczb falowych wraz z opisem rodzaju występujących w nich drgań.

Tabela 2-7 Zakresy wartości liczb falowych z wyjaśnieniem odpowiadających im drgań cząsteczkowych [207]

| Opis | zakres wartości liczb falowych [cm^{-1}] |
|--|---|
| drgania rozciągające grupy O-H i N-H (ν_{OH} & ν_{NH}) | 3550-3200 |
| drgania rozciągające aromatycznej grupy CH=CH ($\nu_{CH_{aro}}$) | ~3050 |
| asymetryczne drgania rozciągające grupy CH_3 ($\nu_{asym}CH_3$) | ~2951 |
| asymetryczne drgania rozciągające grupy CH_2 ($\nu_{asym}CH_2$) | ~2921 |
| symetryczne drgania rozciągające grupy CH_3 ($\nu_{sym}CH_3$) | ~2865 |
| symetryczne drgania rozciągające grupy CH_2 ($\nu_{sym}CH_2$) | ~2853 |
| drgania rozciągające wiązania C-H grupy aldehydowej ($\nu_{C-H_{aldehydy}}$) | ~2730 |
| drgania rozciągające grup C=O charakterystyczne dla estrów | ~1735 |
| drgania rozciągające grup C=O charakterystyczne dla ketonów, aldehydów i kwasów karboksylowych | ~1700 |

| Opis | zakres wartości liczb falowych [cm ⁻¹] |
|---|--|
| drgania rozciągające grup C=O charakterystyczne dla wysoce sprzężonych ugrupowań karbonylowych zbliżonych do występujących w strukturach typu chinonowego i amidach | ~1650 cm ⁻¹ |
| drgania rozciągające C=C pierścienia aromatycznego ($\nu_{\text{aro}}\text{C}=\text{C}$) | ~1600 |
| drgania zginające alifatycznej grupy CH ₂ ($\delta_{\text{ali}}\text{CH}_2$) | ~1455 |
| drgania zginające alifatycznej grupy CH ₃ ($\delta_{\text{ali}}\text{CH}_3$) | ~1375 |
| drgania rozciągające wiązania C-N grupy aminowej ($\nu\text{C-N}_{\text{aminy}}$) | ~1314 |
| drgania rozciągające wiązania C-O kwasów karboksylowych ($\nu\text{C-O}_{\text{kw.karboksylowych}}$) | ~1264 |
| drgania rozciągające wiązania S=O sulfotlenków ($\nu\text{S}=\text{O}$) | ~1030 |
| drgania zginające wiązania C-H pierścienia aromatycznego, podstawienie 1,3 ($\delta\text{CH}_{1,3}$) | 870-865 |
| drgania zginające wiązania C-H pierścienia aromatycznego, podstawienie 1,4 ($\delta\text{CH}_{1,4}$) | 820-810 |
| drgania zginające wiązania C-H pierścienia aromatycznego, podstawienie 1,2 ($\delta\text{CH}_{1,2}$) | 750-730 |

W literaturze opracowano szereg zależności funkcyjnych oraz stworzono numeryczne metody pozwalające na identyfikację poszczególnych struktur molekularnych. Analityka jakościowa opiera się na metodach uwzględniających intensywność absorpcji pasm w określonych przedziałach częstotliwości [208] oraz ich wzajemnej korelacji [209,210]. Opracowane zależności funkcyjne i indeksy strukturalne pozwalają między innymi na ocenę stopnia starzenia (utlenienia) asfaltów [211] i wpływu asfaltenów na stabilność emulsji woda – ropa naftowa [212]. Ponadto, dzięki analizie poszczególnych pasm absorpcji, przebiegu widma MIR-FTIR i wykorzystaniu modelowania matematycznego, opisano korelacyjną metodykę przewidywania składu grupowego wg konwencji SARA [213,214] oraz lepkości kinematycznej, zawartości wody, jak i jakości ropy naftowej wyrażonej wartością indeksu API [215]. W przedstawionych poniżej zależnościach matematycznych „I_x” oznacza intensywność absorbancji (wyrażoną w jednostkach absorbancji AU) dla określonej wartości liczby falowej.

Skłonność cząsteczek do tworzenia wiązań wodorowych określić można za pomocą indeksu „W” opisanego zależnością (7), jako stosunek intensywności pasm odpowiadających związanej grupie OH i drganiom rozciągającym CH=CH w układach aromatycznych [203,216]. Im wyższa wartość parametru tym większa skłonność cząsteczek badanej próbki do tworzenia agregatów.

Innym charakterystycznym parametrem jest empiryczny wskaźnik grup karbonylowych „C=O” (8) wykorzystujący intensywność absorpcji drgań wiązania karbonylowego występującego odpowiednio w estrach (1735 cm⁻¹), ketonach, aldehydach i kwasach karboksylowych (1700 cm⁻¹), wysoce sprzężonych ugrupowaniach karbonylowych zbliżonych do tych występujących w strukturach typu chinonowego i amidach (1650 cm⁻¹) [178,203,216].

$$W = \frac{I_{3435}}{I_{3050}} [-] \quad (7)$$

$$(C = O) = \frac{I_{1735} + I_{1700} + I_{1650}}{I_{1735} + I_{1700} + I_{1650} + I_{1600}} [-] \quad (8)$$

Na podstawie intensywności pików odpowiadających drganiom rozciągającym i zginającym grup metylowej ($\nu_{\text{asym}}\text{CH}_3$, $\nu_{\text{sym}}\text{CH}_3$, σ_{CH_3}) i metylenowej ($\nu_{\text{asym}}\text{CH}_2$, $\nu_{\text{sym}}\text{CH}_2$, σ_{CH_2}) możliwe jest wyznaczenie dwóch zależności R (9) i R₁ (10) określających średnią długość rozgałęzienia alkilowego połączonego z pierścieniem aromatycznym [178,203,217–219]. Parametr R pomnożony

jest dodatkowo o współczynnik k równy 1,243 będący współczynnikiem kierunkowym prostej obrazującej stosunek molowy liczby grup CH_2 i CH_3 dla kilkunastu substancji wzorcowych (n-alkanów, izo-alkanów i związków aromatycznych).

$$R = \frac{I_{2927\text{cm}^{-1}}}{I_{2957\text{cm}^{-1}}} \cdot k = \frac{I_{2927\text{cm}^{-1}}}{I_{2957\text{cm}^{-1}}} \cdot 1,243 \text{ [-]} \quad (9) \quad R_1 = \frac{I_{1455}}{I_{1376}} \text{ [-]} \quad (10)$$

Analiza intensywności poszczególnych pasm umożliwia także ocenę aromatyczności (A , A_1), jako stosunku liczby ugrupowań $\text{C}=\text{C}$ do grupy metylenowej, wykorzystując zależności (11 i 12) [203,216,217,220]. Im wyższe wartości tych parametrów, tym większa zawartość węglowodorów aromatycznych wśród składników badanego materiału.

$$A = \frac{I_{1600}}{I_{2923}} \text{ [-]} \quad (11) \quad A_1 = \frac{I_{1600}}{I_{1455}} \text{ [-]} \quad (12)$$

Dodatkowo możliwe jest wyznaczenie tzw. indeksu aromatyczności (I_A), obliczanego na podstawie zależności (13). Charakteryzuje on stosunek alifatycznych atomów wodoru do względnego stopnia nasycenia pierścieni aromatycznych [220].

$$I_A = \frac{I_{3050}}{I_{3050} + I_{2925}} \text{ [-]} \quad (13)$$

2.2.6.1 Spektroskopia w zakresie nadfioletu i światła widzialnego (UV-Vis)

Znaczna liczba organicznych związków chemicznych adsorbuje światło UV-Vis i charakteryzuje się obecnością jednego do trzech maksimów w zakresie 200-800 nm. Jeśli absorpcja światła ma miejsce w zakresie od 400 do 800 nm (w zakresie widzialnym), ma jednocześnie miejsce barwa. Analiza absorpcyjnego widma UV-Vis organicznego związku chemicznego umożliwia określenie rodzaju jednego lub kilku występujących w cząsteczce chromoforów, na podstawie długości fali odpowiadającej poszczególnym wartościom maksimum absorpcji światła.

W odniesieniu do asfaltenów i asfaltów spektroskopia w zakresie nadfioletu i światła widzialnego jest stosowana głównie do określenia wpływu żywic [221], polimerów [159] i dodatków chemicznych [222] na agregację i dyspersję asfaltenów w asfaltach. Umożliwia również badanie mechanizmu osadzania się cząstek asfaltenów na metalowych powierzchniach podczas wydobywania i transportu ropy naftowej [223]. Wówczas technikę UV-Vis wykorzystuje się do określania granicznego stężenia wytrącania się asfaltenów. Widma UV-Vis „jasnych” produktów naftowych wykonuje się najczęściej w zakresie 200-450 nm z roztworu n-heptanie, lub w cykloheksanie. W przypadku „ciemnych” ciężkich pozostałości podestylacyjnych i ich produktów, zawierających asfalteny nierozpuszczalne w n-C7, widma wykonuje się w toluenie (toluen absorbuje UV do ok. 300 nm z maksimum ok 265 nm, stąd musi być to widmo różnicowe), lub w cykloheksanie (stężenie 0,01-0,10 mg/ml) [168,224,225].

Asfalty, asfalteny jak i inne nisko lotne oraz nietlotne produkty naftowe charakteryzują się złożoną budową. Wówczas ma miejsce nałożenie widm wielu związków chemicznych o różnych strukturach molekularnych, w tym zawierających skondensowane pierścienie aromatyczne.

Do identyfikacji poszczególnych grup skondensowanych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych wykorzystuje się analizę pierwszej, drugiej, a nawet trzeciej matematycznej pochodnej widma UV-Vis [226]. To pozwala na uwypuklenie maksimum pasm odpowiadających chromoforom o charakterze benzeno (maksimum 257 nm), naftalenu (259 nm), fenantrenu (295 nm), liniowych i „zwartych” czteropierścieniowych węglowodorów aromatycznych (328 nm), wyżej pierścieniowych węglowodorów aromatycznych, a także metaloporfiryn (425 nm) [168,224].

Obecność struktur porfiryn w cząsteczce asfaltenów określić można na podstawie występowania tzw. pasma absorpcyjnego Soreta, pojawiającego się w zakresie 385-394 nm dla wiązania z niklem i 399-423 z wanadem [227]. W wanadoporfirynach pasmo to pojawia się najczęściej przy 410 nm. Ponadto kompleksy metaloporfiryn charakteryzują się dwoma dodatkowymi pasmami absorpcji oznaczonymi, jako α (~570 nm) i β (~530 nm) [228,229].

2.2.7 Zastosowania i potencjalne zastosowania asfaltenów/ frakcji asfaltenowych

Asfalteny stanowią znaczną część powstałych z przeróbki ropy naftowej asfaltów, mazutu i smoły asfaltowej. Bogate w asfalteny produkty dodawane są do asfaltów drogowych i przemysłowych, a także mieszanek gumowych dla nadania im twardości a zarazem kruchości. Wydzielane z produktów naftowych nie znalazły jak dotąd komercyjnego zastosowania, choć prowadzone są kompleksowe badania wykazujące ich potencjalnie korzystne właściwości i potencjał zastosowania w wielu branżach przemysłu.

Poddanie asfaltenów procesowi pirolizy, z następczą aktywacją ich powierzchni wodorotlenkiem potasu w wysokiej temperaturze, prowadzi do powstania węgla aktywnego charakteryzującego się wysokorozwiniętą powierzchnią właściwą oraz obecnością heteroatomów siarki, tlenu i azotu w strukturze [196,198]. Powstały z asfaltenów węgiel aktywny wyróżnia się wysoką stabilnością termiczną, niskim kosztem wytworzenia i dobrą przewodnością elektryczną. Stwierdzono jego przydatność w zastosowaniu jako materiał elektrodowy, do produkcji wykazujących wysoką: pojemność właściwą, żywotność i trwałość, kondensatorów [198,230]. W 2016 roku zaproponowano wykorzystanie asfaltenów jako absorberów energii świetlnej tzw. ogniów barwnikowych na bazie tlenku tytanu [231].

Funkcjonalizowane asfalteny wydzielone z ciężkiej pozostałości ropy arabskiej z zastosowaniem n-heptanu (w proporcji 1:100 m/v), poddane dodatkowemu oczyszczaniu poprzez ekstrakcję toluenem w aparacie Soxhleta i ponownej rekrytalizacji, zastosowano do usuwania metali ciężkich z wody [232]. Modyfikacja powierzchni polegała na sześciogodzinnym zdyspergowaniu asfaltenów we wrzącym 70% kwasie azotowym, co skutkowało rozpadem niektórych łańcuchów alifatycznych i pierścieni naftenowych przy jednoczesnym rozwinięciu się zawierających tlen grup funkcyjnych typu COOH, C=O, C-O i innych. Przygotowane w ten sposób asfalteny wykazywały zdolność do usuwania jonów chromu i ołowiu. [232].

Zbadano możliwość wykorzystania frakcji asfaltenowych wydzielonych z asfaltów oksydowanych wg normy ASTM D3279-97 naniesionych na porowaty nośnik (Chromosorb W) jako fazy stacjonarnej do chromatografii gazowej i rozdzielania szerokiego zakresu lotnych związków organicznych – szczególnie pirydyny i jej pochodnych oraz ketonów zarówno alifatycznych, jak i alicyklicznych [233]. Eksperymentalne wartości stałych McReynoldsa charakteryzują asfalteny

jako fazy stacjonarne o średniej polarności i selektywności zbliżonej do komercyjnie dostępnych faz na bazie ftalanów alkilowych [233]. W 2019 roku rozszerzono badania o frakcje asfaltenowe wydzielone z oksydowanego asfaltu typu 20/30 z zastosowaniem n-heptanu w proporcji 1:40 m/v poddane dodatkowemu oczyszczeniu ekstrakcyjnemu w aparacie Soxhleta i nitrowaniu [234]. Powierzchnia asfaltenów modyfikowana była poprzez potraktowanie roztworu asfaltenów w dichlorometanie 65% kwasem azotowym i utrzymywaniu w stanie wrzenia przez 16 godzin. Badania wykazały zmianę charakteru powierzchni z zasadowej na kwaśną i zdolność sorbentu na bazie asfaltenów do adsorpcji lotnych związków organicznych takich jak między innymi benzen, n-butanol i chloroform [234].

2.3 Chromatografia cieczowa w normalnych układach faz (NP-LC)

2.3.1 Chromatografia cieczowa – wprowadzenie

Normalne układy faz chromatografii cieczowej są najprościej definiowane jako układy, w których faza stacjonarna jest bardziej polarna od ruchomej, a elucyjny mechanizm rozdzielania oparty jest na wykorzystaniu konkurencyjnych oddziaływań adsorpcyjno – desorpcyjnych na powierzchni porowatego adsorbentu między cząsteczkami rozdzielanej mieszaniny i cząsteczkami fazy ruchomej [235–237]. Historycznie normalne układy faz są najstarszymi układami rozdzielczymi chromatografii. Warto wspomnieć, że chromatografia w normalnym układzie faz została odkryta w 1901 roku przez rosyjskiego botanika Michaiła Cwieta. Dzisiaj jego odkrycie należałoby zakwalifikować jako elucyjną, niskociśnieniową, kolumnową, adsorpcyjną chromatografię cieczową w normalnym układzie faz (porowaty węgiel wapnia jako adsorbent/ eter naftowy jako faza ruchoma).

Obecnie chromatografia osiągnęła ogromnie wysoki poziom rozwoju. Należy mieć świadomość, że bez chromatografii wiele osiągnięć naukowych nie byłoby możliwe. Współcześnie wykorzystywane są różne układy rozdzielcze – najczęściej odwrócony układ faz (RP). Układy faz normalnych są również szeroko stosowane, zwłaszcza w badaniach fitochemicznych, a także, w szeroko rozumianych badaniach naftowych. Szczególnie wówczas, gdy jakiegokolwiek składniki rozdzielanej mieszaniny są całkowicie nierozpuszczalne w wodzie lub w mieszaninach woda – metanol czy woda – acetonitryl, a zastosowanie odwróconych układów faz jest niemożliwe.

Przedmiotem niniejszej dysertacji jest zbadanie potencjalnej przydatności asfaltenów/ frakcji asfaltenowych jako faz stacjonarnych w kolumnowej elucyjnej chromatografii cieczowej w rozdzielaniu grupowym w konwencji SAR/ SARA. Tego rodzaju rozdzielanie jest możliwe jedynie w warunkach normalnych układów faz. W aplikacyjnych badaniach zastosowania asfaltenów/ frakcji asfaltenowych jako faz stacjonarnych w warunkach NP efektywnie można wykorzystać tylko technikę HPLC. Z powodu ciemnobrązowej do czarnej barwy asfaltenów/ frakcji asfaltenowych stosowanie techniki cienkowarstwowej chromatografii cieczowej TLC jest bardzo utrudnione – potencjalnie możliwe do wykonania tylko z wykorzystaniem w badaniach traserów wykazujących intensywną barwę bądź fluorescencję.

Dla porządku należy dodać, że w związku z całkowitą ich nierozpuszczalnością w jakichkolwiek mieszaninach organicznych rozpuszczalników z wodą, fazy stacjonarne

z asfaltenami/ frakcjami asfaltenowymi jako adsorbentami mogą też potencjalnie znaleźć zastosowanie w warunkach odwróconych układów faz. Jednak tego rodzaju badania przekraczają zakres niniejszej dysertacji. Mogłyby być przedmiotem innej pracy doktorskiej.

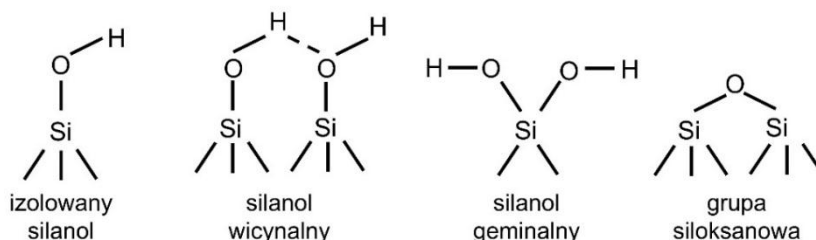
2.3.2 Fazy stacjonarne w normalnych układach faz (NP) – zakres zastosowań, oddziaływania

Rozdzielanie w normalnych układach faz obejmuje cieczową chromatografię adsorpcyjną, lub stopniową adsorpcję – desorpcję z zastosowaniem względnie polarnej fazy stacjonarnej (adsorbentu o polarnej powierzchni sorpcyjnej) z nisko lub średnio polarną organiczną fazą ruchomą (w warunkach bezwodnych, lub z kontrolą zawartości wody w fazie ruchomej). Fazą stacjonarną może być ziarnisty naturalny adsorbent o porowatej strukturze wewnątrz-ziarnowej: żel krzemionkowy, tlenek glinu, dwutlenek tytanu, dwutlenek cyrkonu, krzemian magnezu oraz chemicznie związane na powierzchni naturalnego adsorbentu (z reguły na powierzchni żelu krzemionkowego, głównie na drodze kowalencyjnych wiązań siloksanowych) polarne fazy stacjonarne typu NH₂, NH-R, N-R₂, DIOL, NO₂, di-NO₂, cyklodekstryna i kilka innych.

Zjawiskiem decydującym o retencji i selektywności rozdzielania jest konkurencyjna adsorpcja – desorpcja cząsteczek składników rozdzielanej mieszaniny oraz cząsteczek stanowiących składniki fazy ruchomej na powierzchni fazy stacjonarnej. Oddziaływania w przestrzeni ciekłej fazy ruchomej mają drugorzędne znaczenie [238,239]. Wpływ na retencję oraz selektywność rozdzielania mają natomiast: elektrodonorowość, elektroakceptorowość, polarność, polaryzowalność oraz obecność wiązań wodorowych. Chromatografia w normalnych układach faz charakteryzuje się selektywnością rozdzielania izomerów strukturalnych, w odróżnieniu od warunków układów faz odwróconych, gdy ma miejsce szczególnie korzystna selektywność rozdzielania organicznych związków chemicznych należących do szeregu homologicznego. Warunki normalnych układów faz różnicujące organiczne związki chemiczne pod względem ich polarności są jedynym możliwym do wykorzystania układem rozdzielczym grupowego rozdzielania nisko lotnych i nielotnych frakcji i produktów naftowych lub powęglowych w konwencji SAR/ SARA, tak z wykorzystaniem adsorpcji – desorpcji, jak chromatografii w układzie ciecz – ciało stałe, zarówno w kolumnowej niskociśnieniowej, jak i wysokosprawnej, czy cienkowarstwowej chromatografii cieczowej.

Najbardziej popularną fazą stacjonarną stosowaną w warunkach normalnego układu faz jest żel krzemionkowy. Charakteryzuje się występowaniem na jego powierzchni kilku rodzajów grup funkcyjnych (rycina 2-2) zdolnych do interakcji z cząsteczkami rozdzielanych związków chemicznych oraz z cząsteczkami fazy ruchomej w trakcie rozdzielania. Wyróżniamy: wolne silanole, silanole geminalne oraz wicynalne, które tworzą wiązanie wodorowe z sąsiednim atomem tlenu oraz tak zwany mostek siloksanowy, powstały w efekcie obróbki cieplnej krzemionki (200-900°C). Grupy silanolowe są słabo kwaśne, tym samym silniej (z wyższą energią) oddziałują z chemicznymi związkami o właściwościach zasadowych niż z innego rodzaju związkami. Obecność kationów metali (głównie żelaza) na powierzchni sorpcyjnej żeli krzemionkowych otrzymywanych z tzw. szkła wodnego (wodnego roztworu krzemianu sodu), znacznie wzmacnia ten efekt [239]. Poprzez modyfikację warunków wytwarzania żelu krzemionkowego jego

powierzchnia może być kwasowa, zasadowa lub neutralna [240]. Żel krzemionkowy jest hydrofilowym adsorbentem. Woda obecna w fazie ruchomej może dezaktywować powierzchnię sorpcyjną i spowodować zmianę jej właściwości adsorpcyjnych, szczególnie w warunkach stosowania niepolarnych oraz bardzo nisko polarnych faz ruchomych.



Rycina 2-2 Grupy funkcyjne występujące na powierzchni żelu krzemionkowego.

Żel krzemionkowy w zależności od sposobu jego wytwarzania podzielić można na trzy rodzaje:

- Żel krzemionkowy typu A – o nieregularnym kształcie ziaren, otrzymywany poprzez strącanie z użyciem mocnego kwasu porowatych cząstek żelu krzemionkowego z roztworów szkła wodnego. Jeśli surowiec jest zanieczyszczony, na powierzchni sorpcyjnej występują kationy metali (zwłaszcza żelaza), które aktywują powierzchniowe grupy silanolowe, powodując silną retencję i asymetryczne piki, przede wszystkim organicznych związków chemicznych o charakterze zasadowym.
- Żel krzemionkowy typu B – z hydrolizy tetraalkilosilanów, w pełni hydroksylowany, o kulistych ziarnach. Nie zawiera zanieczyszczeń metalicznych. Jest wyraźniej bardziej kosztowny, niż typu A.
- Żel krzemionkowy typu C – powstały poprzez zastąpienie w procesie hydrosilacji dużej części grup silanowych (Si-OH) grupami Si-H. Jest mniej polarny niż żel krzemionkowy typu A i B, a co za tym idzie bardziej odporny na obecność wody, jednak nieprzydatny do rozdzielania grupowego w konwencji SARA.

Drugą grupą adsorbentów wykorzystywanych w normalnych układach faz (NP) są polarne fazy stacjonarne związane chemicznie wiązaniami kowalencyjnymi, najczęściej na powierzchni żelu krzemionkowego. W tabeli 2-8 zestawiono najpopularniejsze fazy stacjonarne o polarnych, kowalencyjnie związanych z żelem krzemionkowym funkcyjnych grupach, stosowane w normalnym układzie faz w wysokosprawnej chromatografii cieczowej (NP-HPLC).

Tabela 2-8 Najczęściej wykorzystywane w warunkach NP związane fazy stacjonarne i ich zastosowania [1,2,239,241–247].

| Modyfikator powierzchni | Zakres zastosowań separacyjnych |
|-------------------------|---|
| -DIOL | sterydy, sterole, alkohole, aminokwasy, karotenoidy, glikole, oleje, fosfolipidy, konserwanty, białka, cukry, fenole, lipidy, witamina E, tetracykliny, steroidy, kwasy organiczne |
| -CN | kwasy organiczne, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, polarne związki organiczne (leki), cząsteczki zawierające układy π-elektronowe, alkaloidy, oleje, flawonoidy, glikole, fenole, ftalany, steroidy, sulfonamidy, izomery nitroaniliny |
| -NH ₂ | związki polarne, podstawione aniliny, estry, chlorowane pestycydy, witaminy rozpuszczalne w tłuszczach, nukleotydy, steroidy |

| Modyfikator powierzchni | Zakres zastosowań separacyjnych |
|-----------------------------------|--|
| -N(CH ₃) ₂ | tokoferole, podstawione aniliny, estry, chlorowane pestycydy, rozpuszczalne w wodzie i tłuszczach witaminy |
| -NO ₂ | wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne |

W zależności od stosowanej fazy stacjonarnej i zastosowanej fazy ruchomej wyróżnić można trzy mechanizmy retencji w warunkach normalnych układów faz zaproponowane przez: Snydera-Soczewińskiego, Scotta – Kucera i Henniona [236].

Mechanizm retencji według modelu Snydera – Soczewińskiego zakłada konkurencyjne oddziaływania występujące pomiędzy adsorbentem a monowarstwą adsorbentu składającą się z cząsteczek substancji rozpuszczonej i fazy ruchomej [236]. Rozmieszczone na całej powierzchni sorbentu centra aktywne w skutek oddziaływań: dipol – dipol, dipol – dipol indukowany, sił dyspersyjnych oraz wiązań wodorowych mogą wchodzić w interakcję ze znajdującymi się w pobliżu cząsteczkami posiadającymi jeden lub kilka atomów z wolnymi parami elektronów lub wiązaniem podwójnym [248]. Retencja rozdzielanych cząsteczek, z roztworu w fazie ruchomej, następuje poprzez adsorpcję cząsteczek rozdzielanych związków chemicznych z jednoczesnym wyparciem – desorpcją (tzw. efekt displacement) równoważnej objętości cząsteczek fazy ruchomej z monowarstwy adsorbentu, kolejno adsorpcja cząsteczek fazy ruchomej z desorpcją cząsteczek rozdzielanych. Cząsteczki rozdzielane oraz cząsteczki fazy ruchomej „współzawodniczą” ze sobą o miejsce na powierzchni fazy stacjonarnej. Siła oddziaływania – w istocie energia oddziaływania z powierzchnią adsorbentu, zależy nie tylko od grup funkcyjnych w cząsteczkach rozdzielanych i fazy ruchomej, ale także od czynników sterycznych [249].

Model opracowany przez Scotta – Kucera zakłada poza tworzeniem się na powierzchni fazy stacjonarnej monowarstwy, w przypadku rozpuszczalnika niepolarnego, możliwość powstawania dwuwarstwy dla faz ruchomych z dodatkiem składników polarnych lub zdolnych do tworzenia wiązań wodorowych [250]. W warunkach dwuwarstwowej adsorpcji dla niskich stężeń dodatku modyfikującego fazę ruchomą pod względem polarności oddziaływania cząsteczek fazy ruchomej z monowarstwą adsorbentu na powierzchni żelu krzemionkowego może mieć miejsce bez wypierania adsorbentu z powierzchni sorpcyjnej. Przy wyższych stężeniach mają miejsce oddziaływania z warstwą podstawową, wypierając składniki fazy ruchomej z warstwy bezpośrednio związanej z adsorbentem [251]. Bezpośrednie oddziaływanie z powierzchnią żelu krzemionkowego ma miejsce jedynie w przypadku, gdy cząsteczki rozdzielane charakteryzują się polarnością zbliżoną do polarności modyfikatora fazy ruchomej (składnika bardziej polarnego od tzw. bazy dwuskładnikowej fazy ruchomej) oraz gdy współczynnik retencji (k) przyjmuje wartość powyżej 10 [249].

Dla faz stacjonarnych stanowiących sorbenty aminofazowe (z wyłączeniem stosowania alkoholi jako fazy ruchomej) mechanizm retencji nieco różni się od charakterystycznego dla żelu krzemionkowego. Według tak zwanego modelu Hennion'a cząsteczka rozdzielanego składnika może wypierać więcej niż jedną zaadsorbowaną cząsteczkę fazy ruchomej w zależności od rozmiaru cząsteczki rozdzielanej [252].

2.4 Ogólne zasady i metodyki charakterystyki adsorbentów i kolumn separacyjnych do adsorpcji – desorpcji/ klasycznej ciśnieniowej, elucyjnej chromatografii cieczowej (LC) oraz wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC)

Każda faza stacjonarna, a następnie kolumna wypełniona tym sorbentem, powinna charakteryzować się określonymi właściwościami i parametrami użytkowymi, by można było uznać ją za przydatną do rozdzielania z zastosowaniem współczesnej kolumnowej elucyjnej chromatografii cieczowej [253]. W tym podrozdziale pokrótce opisano najważniejsze pojęcia, wielkości oraz parametry, które należy brać pod uwagę podczas badania przydatności separacyjnej faz stacjonarnych i kolumn chromatograficznych HPLC.

2.4.1 Czas martwy, objętość martwa kolumny

W kolumnowej elucyjnej chromatografii cieczowej czy w warunkach adsorpcji – desorpcji, objętość martwa kolumny (V_0), rozumiana jest jako łączna objętość płynu w przestrzeni międzyziarnowej oraz w przestrzeni porów w wypełnieniu kolumny. Czas martwy (t_0) definiowany jest jako czas upływający od momentu dozowania do kolumny nisko molekularnego, niesorbowanego, wnিকającego do porów wewnątrz-ziarnowych traserem do momentu pojawienia się maksimum jego piku jako sygnału detektora [254]. Wówczas, gdy skład, natężenie przepływu fazy ruchomej oraz temperatura są wartościami stałymi, a dynamika odpowiedzi detektora wysoka, objętość martwą wypełnienia kolumny można określić z zależności (14) jako iloczyn czasu martwego oraz objętościowego natężenia przepływu fazy ruchomej (F).

$$V_0 = t_0 \cdot F \text{ [ml]} \quad (14)$$

V_0 – objętość martwa kolumny [ml];

t_0 – czas martwy [min];

F – objętościowe natężenie fazy ruchomej [ml]

Wyznaczona w ten sposób wartość t_0 uwzględnia czas na pokonanie przez traser również objętości dozownika, detektora i przewodów łączących. Konieczna jest eliminacja tzw. czasu opóźnienia transportowego.

W literaturze opisano też inne sposoby doświadczalnego wyznaczania czasu martwego/ objętości martwej kolumny HPLC.

- Dwukrotne zważenie kolumny wypełnionej dwoma eluentami o różnych, dokładnie znanych gęstościach [255,256].
- Dozowanie niesorbowanego składnika, co najmniej dwuskładnikowej fazy ruchomej bądź jego deuterowanego odpowiednika powoduje po wyjściu z kolumny „zakłócenie” sygnału detektora w formie pierwszej pochodnej krzywej Gaussa. Metoda ta praktycznie nie posiada ograniczeń i zastosowana być może w przypadku każdego z układów rozdzielczych [254].

- Linearyzacja serii homologów – rzadko stosowana metoda dotycząca tylko układów RP, opierająca się na liniowej zależności pomiędzy logarytmem czasu retencji a liczbą atomów węgla w łańcuchu homologów [254,256–258].

2.4.2 Porowatość i przepuszczalność wypełnienia/ kolumny

Wyróżnić można trzy rodzaje porowatości: całkowitą (ϵ_t), między-ziarnową ($\epsilon_{m/z}$) i wewnątrz-ziarnową ($\epsilon_{w/z}$). Porowatość między-ziarnowa odnosi się do objętości złoza (niewypełnionej kolumny), natomiast porowatość wewnątrz-ziarnowa do sumy objętości ziaren w warstwie wypełnienia. Ich wzajemną zależność obrazuje równanie (15).

$$\epsilon_t = \epsilon_{m/z} + (1 - \epsilon_{m/z}) \cdot \epsilon_{w/z} [-] \quad (15)$$

ϵ_t – porowatość całkowita [-]

$\epsilon_{m/z}$ – porowatość między-ziarnowa [-]

$\epsilon_{w/z}$ – porowatość wewnątrz-ziarnowa [-]

Na podstawie znajomości porowatości całkowitej i objętości wypełnienia kolumny V_c możliwe jest wyznaczenie objętości martwej kolumny V_0 z zależności (16)

$$V_0 = V_c \cdot \epsilon_t [ml] \quad (16)$$

V_0 – objętość martwa kolumny [ml];

V_c – objętość wypełnienia kolumny [ml]

ϵ_t – porowatość całkowita [-]

Jednym z parametrów informującym o jakości upakowania złoza w kolumnie jest tzw. zredukowana przepuszczalność wypełnienia kolumny (Φ) obliczana z zależności (18) na podstawie przepuszczalności (K) [254,259].

$$K = \frac{u \cdot L_c \cdot \eta}{\Delta p} [m^2] \quad (17) \quad \Phi = \frac{dp^2}{K} [-] \quad (18)$$

K – przepuszczalność kolumny [m^2]

u – liniową prędkość przepływu eluentu (fazy ruchomej) w wypełnionej kolumnie [m/s], którą obliczyć można z zależności $u = L_c / t_0$

L_c – długość warstwy wypełnienia kolumny [m]

η – lepkość dynamiczna eluentu [Pa·s]

Δp – wartość oporu przepływu cieczy przez kolumnę (spadek ciśnienia w warstwie porowatej) [N/m²]

Φ – zredukowana przepuszczalność wypełnienia kolumny [-]

dp – średnia wartość średnicy cząstek wypełnienia [m]

Wartość Φ powinna wynosić ok 1000. Poniżej 700 świadczy o mało zwartym upakowaniu ziarnistego wypełnienia kolumny, powyżej 1500 o niedrożnościach w układzie dozownik – kolumna – detektor [239].

2.4.3 Sprawność ziarnistego wypełnienia kolumny/ sprawność kolumny – miara dyspersji masy

Dyspersja masy, inaczej rozmycie stref w kolumnach z ziarnistym wypełnieniem (chromatograficznych, adsorpcji – desorpcji itp., wykorzystywanych w warunkach elucyjnych) jest

zjawiskiem niekorzystnym, jednakże nieuniknionym – powoduje obniżenie stopnia rozdzielania pików. W praktyce dąży się do minimalizacji dyspersji masy, do stosowania kolumn wypełnionych ziarnistym sorbentem o wysokiej możliwej do uzyskania w określonych warunkach sprawności.

Sprawność ziarnistego wypełnienia kolumny jest opisywana za pomocą pojęcia wysokości równoważnej półce teoretycznej – WRPT (ang. *high of theoretical plate*), jako pojęcia podstawowego. Sprawność kolumny jest wyrażana za pomocą liczby półek teoretycznych – LPT, (ang. *number of theoretical plates*), jako parametr „wynikowy”, charakteryzujący sprawność kolumny i pośrednio sprawność wypełnienia kolumny. Oba pojęcia zostały zaadaptowane dla operacji jednostkowych realizowanych z zastosowaniem kolumn wypełnionych z operacji realizowanych w aparatach półkowych.

Wysokość równoważną półce teoretycznej (WRPT) ziarnistego wypełnienia kolumny dla pików o charakterze krzywych Gaussa można obliczać na podstawie chromatogramu, po eliminacji dyspersji masy spowodowanej tzw. efektami poza kolumnowymi (na drodze od dozownika do kolumny i od kolumny do wylotu z detektora), z zastosowaniem zależności (19). Sprawność kolumny określana jest natomiast poprzez liczbę półek teoretycznych (LPT) i zależy od sprawności wypełnienia. Można ją wyznaczyć z zależności (20) lub (21) na podstawie uzyskanego chromatogramu rozdzielania.

$$WRPT = \frac{L_c}{5,543} \cdot \left(\frac{w_{1/2}}{t_R} \right)^2 [m] \quad (19) \quad LPT = \frac{L_c}{WRPT} [-] \quad (20) \quad LPT = 5,546 \frac{t_R^2}{(w_{1/2})^2} [-] \quad (21)$$

WRPT – wysokość równoważna półce teoretycznej [m]

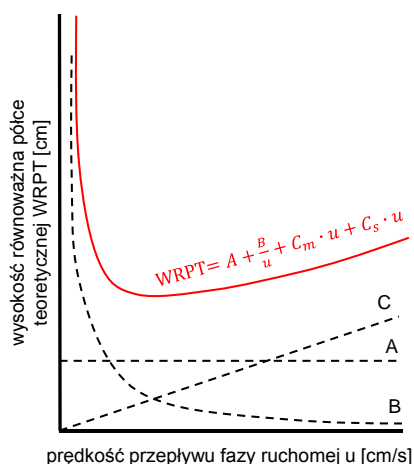
Lc – długość wypełnienia kolumny [m]

w_{1/2} – szerokość pików w połowie wysokości [s]

t_R – wartość czasu retencji (na chromatogramie – odległość od punktu dozowania do maksimum odpowiedniego pików) [s].

LPT- liczba półek teoretycznych [-]

Na rycinie 2-3 zamieszczono opracowane teoretycznie równanie Van Deemtera przedstawiające zależność WRPT=f(u), graficzne odwzorowanie przebiegu równania oraz funkcji składowych.



Według teorii Van Deemtera wpływ na dyspersję masy powodującej poszerzenie pasma chromatograficznego mają:

- Dyfuzja wirowa (A), zależna od wielkości ziaren i jakości upakowania kolumny
- Dyfuzja molekularna (B)
- Opory przenoszenia masy, związane z fazą stacjonarną (C_s) i fazą ruchomą (C_m)

Rycina 2-3 krzywa Van Deemtera – zależność wysokości równoważnej półki teoretycznej od prędkości przepływu fazy ruchomej u (aktualna w GC, w praktyce powszechnie wykorzystywana także w HPLC); A=2dp; B=Dm, gdzie: Dm – współczynnik dyfuzji molekularnej trasaera w fazie ruchomej.

Sprawność rozdzielania/ kolumny można zwiększyć stosując natężenie przepływu fazy ruchomej (F) odpowiadające optymalnej wartości liniowej prędkości przepływu fazy ruchomej – minimum na wykresie zależności $WRPT=f(u)$ (rycina 2-3), czy zwiększając długość kolumny (L_c). W obu przypadkach zwiększa to czas rozdzielania. Znacznie bardziej korzystnym rozwiązaniem jest zmniejszenie wielkości ziaren wypełnienia, co zgodnie z rozwiniętą postacią równania Van Deemtera wiąże się ze zmniejszeniem wartości A oraz C_m ($A=2dp$, $C_m=k/dp^2$). Ostatnie zawsze wiąże się ze zmniejszeniem przepuszczalności kolumny (K) i wzrostem oporu przepływu fazy ruchomej w kolumnie (spadku ciśnienia w kolumnie) zgodnie z zależnością (22).

$$\Delta p = 32 \cdot \frac{L_c \cdot u \cdot \eta}{dp^2} [Pa] \quad (22)$$

Δp – wartość oporu przepływu cieczy przez kolumnę (spadek ciśnienia w warstwie porowatej) [N/m^2]

L_c – długość warstwy wypełnienia kolumny [m]

u – liniową prędkość przepływu eluentu (fazy ruchomej) w wypełnionej kolumnie [m/s],

η – lepkość dynamiczna eluentu [$Pa \cdot s$]

dp – średnia wartość średnicy cząstek wypełnienia [m]

W praktyce często podaje się wartość liczby pól teoretycznych kolumny w przeliczeniu na 1 m, co umożliwia porównanie sprawności wypełnień kolumn o różnych długościach. Kolumny HPLC wypełnione sorbentem o nieregularnych ziarnach o średniej wielkości 5 μm , powinny charakteryzować się wartością LPT wyższą od 50 000 m^{-1} [260].

Stosowane w chromatografii ziarna wypełnienia powinny być nieściśliwe i charakteryzować się możliwie dużą odpornością na warunki temperatury oraz pH stosowanych eluentów. W niskociśnieniowej adsorpcji – desorpcji oraz „klasycznej” niskociśnieniowej chromatografii cieczowej (LC) najczęściej stosowanym średnim rozmiarem cząstki adsorbentu jest ok. 100 μm , a w przypadku chromatografii wysokosprawnej 5 μm , niekiedy 3 μm . Współczesna ultra wysokosprawna chromatografia cieczowa (ang. *Ultra high Performance Liquid Chromatography*, UPLC) wykorzystuje kuliste cząstki wypełnienia o średnicy poniżej 2 μm do 1.7 μm oraz maksymalne ciśnienie pompowania fazy ruchomej 1200 barów. Wówczas konwencjonalna aparatura do HPLC nie może być stosowana.

2.4.4 Parametry charakteryzujące retencję, selektywność rozdzielania i rozdzielczość pików

Charakterystyka fizykochemiczna powierzchni sorpcyjnej faz stacjonarnych i składników rozdzielanej mieszaniny, a także skład eluentu decydują w elucyjnej chromatografii cieczowej o retencji składników rozdzielanej mieszaniny oraz o selektywności rozdzielania. Retencja jest charakteryzowana poprzez współczynnik retencji (k). Opisane powyżej właściwości mają wpływ również na selektywność rozdzielania opisywaną współczynnikiem selektywności (α). Współczynnik retencji i selektywności charakteryzowane są poprzez zależności (23) i (24).

$$k = \frac{t_R - t_0}{t_0} [-] \quad (23) \quad \alpha = \frac{(t_{R2} - t_0)/t_0}{(t_{R1} - t_0)/t_0} = \frac{k_2}{k_1} [-] \quad (24)$$

k – współczynnik retencji [-]

α – współczynnik selektywności [-]

t_R – wartość czasu retencji, t_{R1} , t_{R2} – wartość czasu retencji substancji wcześniej i później eluowanej, z których obie podlegają adsorpcji

t_0 – czas martwy (wartość czasu elucji substancji nieoddziałującej z powierzchnią fazy stacjonarnej);

k_1 , k_2 – współczynnik retencji pików substancji wcześniej i później eluowanej [-]

Wartość zero współczynnika retencji (k) oznacza, że rozdzielany składnik/ składniki jest eluowany bez zatrzymywania przez fazę stacjonarną (płyne z frontem fazy ruchomej, nie jest adsorbowany, przepływa przez kolumnę z prędkością fazy ruchomej). Należy w ten sposób komponować skład fazy ruchomej w odniesieniu do właściwości fazy stacjonarnej, aby współczynnik selektywności α przybierał wartość większą niż jeden.

Kolejnym ważnym parametrem jest rozdzielczość pików (R). Oblicza się ją jako 1,18 krotność ilorazu różnicy wartości czasu retencji dwóch kolejno eluowanych substancji (kolejnych pików chromatograficznych) i sumy szerokości ich pików w połowie wysokości (zależność 25). Rozdzielczość pików definiowana jest na podstawie chromatogramu otrzymanego w warunkach izokratycznych przy zachowaniu stałej temperatury i stałej wartości liniowej prędkości przepływu fazy ruchomej. Można powiązać ją ze sprawnością i parametrami retencji oraz selektywności rozdzielania. Sformułowana teoretycznie zależność (26) opisuje związek rozdzielczości pików z operacyjnymi parametrami izokratycznego układu rozdzielczego: liczbą pólk teoretycznych kolumny (LPT), wartością współczynnika retencji drugiego spośród dwóch rozdzielanych (rozpatrywanych) pików chromatograficznych oraz współczynnika selektywności rozdzielania tych pików.

$$R = 1,18 \cdot \frac{t_{R2} - t_{R1}}{w_{(1/2)1} + w_{(1/2)2}} [-] \quad (25) \quad R = \frac{\sqrt{LPT}}{4} \cdot \frac{k_2}{1+k_2} \cdot \frac{\alpha-1}{\alpha} [-] \quad (26)$$

R – rozdzielczość pików [-]

t_{R1} , t_{R2} – wartość czasu retencji substancji wcześniej i później eluowanej, z których obie podlegają adsorpcji

$w_{(1/2)1}$, $w_{(1/2)2}$ – szerokość odpowiednio 1 i 2 pików w połowie wysokości [s]

LPT – liczba pólk teoretycznych [-]

k_2 – współczynnik retencji pików substancji później eluowanej [-]

α – współczynnik selektywności [-]

Zależność (26) pokazuje, że problem rozdzielczy jest tym bardziej istotny im α jest bliższe 1 i odwrotnie tym łatwiejszy, im α jest większe od 1. Wartość k powinna być wyraźnie wyższa od 0 (korzystnie, co najmniej 0,3). Jednocześnie kolumna o wysokiej sprawności (wysokiej liczbie pólk teoretycznych) jest bardzo korzystna. Dokładniej na podstawie zależności (26) widać, że największe znaczenie ma dobór możliwie wysokiej wartości selektywności układu rozdzielczego (wyraźnie wyższej od 1,00). Szczególnie w przypadku gdy wartość α jest bardzo zbliżona do 1,00, otrzymanie korzystnej wartości rozdzielczości pików wymaga kolumny rozdzielczej o wysokiej sprawności, tzn. wysokiej wartości liczby pólk teoretycznych (LPT). W praktyce w HPLC możliwe jest uzyskiwanie wartości $LPT=30$ tys. (100 tys. m^{-1}) dla kolumny o $L_C=30$ cm i $d_p=3$ μm .

Dąży się do takiego doboru parametrów rozdzielania, aby wartości parametru k znajdowały się pomiędzy 0,5 a 10. Przy współczynniku retencji k powyżej 10 ma miejsce znaczne poszerzenie pików i obniżenie wysokości, szczególnie w przypadku niskiej sprawności kolumny. Przede

wszystkim niekorzystnie zwiększa się czas rozdzielania [261]. Rozdzielczość pików równa zero oznacza całkowitą koelucję rozdzielanych pików. Wartość 1 nie oznacza całkowitego rozdzielania do podstawy, ale jest wystarczającą (minimalną) dla dokonania analizy ilościowej. Optymalna wartość rozdzielczości między pikami powinna zawierać się pomiędzy 1,25-1,5.

2.4.5 Wpływ izotermy sorpcji na kształt pików chromatograficznych

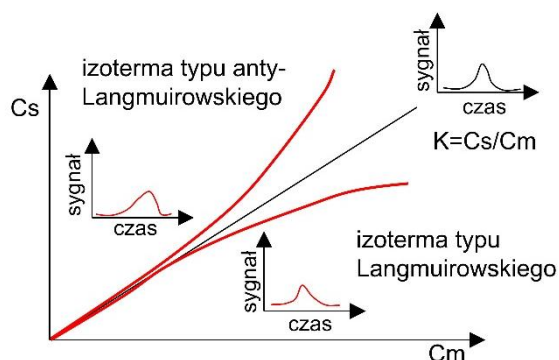
Izoterma adsorpcji przedstawia zależność między stężeniem sorbatu w fazie stacjonarnej – na powierzchni adsorbentu (C_s) i w fazie ruchomej (C_m). Wzajemna proporcja C_s/C_m określona dla wartości C_m zbliżonej do zera nazywana jest współczynnikiem podziału K_N (zależność 27).

$$K_N = \frac{C_s}{C_m} [l/kg]; C_m \rightarrow 0 \quad (27)$$

K_N – współczynnik podziału [l/kg]

C_s – stężenie sorbatu na powierzchni adsorbentu (w fazie stacjonarnej) [mol/kg]

C_m – stężenie sorbatu w fazie ruchomej [mol/l]



Rycina 2-4 Typy izoterm adsorpcji i odpowiadające im kształty pików chromatograficznego w zakresie wysokich wartości C_m .

W warunkach LC najczęściej spotykanym rodzajem izotermy adsorpcji jest izoterma Langmuira (monowarstwowa adsorpcja na homogenicznej powierzchni). W zależności od typu relacji fizykochemicznych wyróżnić można również: Izotermę Freundlicha (adsorpcja wielowarstwowa na powierzchni mikroporowatej), Temkina (adsorpcja monowarstwowa na powierzchni niejednorodnej) oraz izotermę Brunauera, Emmetta i Tellera tzw. izotermę BET (adsorpcja wielowarstwowa na powierzchni niejednorodnej). Na rycinie 2-4 zilustrowano związek między kształtem pików chromatograficznych a charakterem izotermy adsorpcji. Tylko w liniowym zakresie przebiegi izotermy adsorpcji, gdy współczynniki podziału K są wartością stałą piki chromatograficzne przyjmują postać funkcyjną krzywych Gaussa (symetryczny, tzw. gaussowski kształt). W przypadku, gdy izoterma adsorpcji ma charakter izotermy Langmuira, dla względnie wysokich wartości C_m , piki charakteryzują się asymetrią po stronie zstępującej oraz obniżeniem wartości t_R w stosunku do sytuacji dla bardzo niskich wartości C_m . Natomiast, w przypadku izotermy Freundlicha, dla podwyższonych wartości C_m piki wykazują asymetrię po stronie wstępującej (tzw. przodowanie) i jednocześnie wzrasta wartość t_R w stosunku do sytuacji bardzo niskich wartości C_m .

Inne parametry, istotne z punktu widzenia charakterystyki adsorbentów to: powierzchnia właściwa, przeciętna średnica porów, zakres średnicy porów, porowatość wewnątrz-ziarnowa, przy czym, w przybliżeniu ma miejsce proporcjonalność między średnią wartością średnicy porów oraz powierzchnią właściwą adsorbentu. Wysoka wartość powierzchni właściwej adsorbentu stanowiącego wypełnienie kolumny HPLC sprzyja wzrostowi wartości retencji oraz selektywności rozdzielania w porównywalnych warunkach rozdzielania w stosunku do adsorbentu o niskiej wartości powierzchni właściwej. W warunkach preparatywnego rozdzielania wysoka wartość powierzchni właściwej adsorbentu jest szczególnie korzystna. W praktyce rozdzielania związków organicznych o masach molekularnych poniżej ok. 1000 Da, korzystna średnia średnica porów wypełnień kolumn chromatograficznych to 60 do 80 Å. W przypadku żelu krzemionkowego o ziarnach porowatych w całej objętości powierzchnia właściwa wynosi wówczas, odpowiednio ok. 500 do 350 m²/g i jest odwrotnie proporcjonalne do średnicy porów. Należy nadmienić, że zasadnicza część aktywnej adsorpcyjnie powierzchni wypełnień LC/HPLC ma miejsce w porach wewnątrz-ziarnowych wypełnienia. Dla kulistych ziaren o średniej wielkości 5 µm w kolumny HPLC można obliczyć, że zewnętrzna powierzchnia 1 g dobrze upakowanego wypełnienia posiada zewnętrzną powierzchnię ziaren na poziomie ok. 3 m²/g, gdy powierzchnia wewnątrz-ziarnowych porów wynosi kilkaset m²/g.

3 PODSUMOWANIE I UZASADNIENIE CELOWOŚCI BADAŃ

Z przeglądu literatury wynika, że asfalteny to frakcja ropy naftowej lub asfaltów nierozpuszczalna w węglowodorach alifatycznych. Asfalteny składają się z płaskich struktur poliaromatycznych zawierających metaloporfiryny i heteroatomy siarki, tlenu oraz azotu, które otoczone są peryferyjnie łańcuchami alifatycznymi i alicyklicznymi [262]. Literatura naukowa najczęściej opisuje asfalteny wydzielone w rezultacie precypitacji z ropy naftowej, jej atmosferycznej lub próżniowej pozostałości oraz z tzw. asfaltu naturalnego. Struktura molekularna asfaltów otrzymanych z materiałów naftowych po procesie oksydacji w wysokiej temperaturze, nazywanych w niniejszej pracy frakcjami asfaltowymi, jest najprawdopodobniej podobna i wzbogacona w grupy hydroksylowe, karbonylowe i karboksylowe. W literaturze jak dotąd nie opisano w sposób porównawczy właściwości fizykochemicznych frakcji asfaltowych pochodzących z wysoce utlenianych asfaltów (drogowych i przemysłowych) oraz pozostałości z próżniowej destylacji rosyjskiej ropy naftowej Rebco (ang. *Russian Export Blend Crude Oil*) badanych w niniejszej pracy.

Asfalteny z powodu osadzania się na ścianach przewodów, zbiorników i pomp wykorzystywanych do wydobycia i przeróbki ropy naftowej traktowane są jako niechciany, łatwo dostępny materiał odpadowy. Dotychczas opisano możliwość zastosowania asfaltów w nanoelektronice [197,198,263,264], jako adsorbentu do usuwania z wody jonów chromu i ołowiu [232], do produkcji węgla aktywnego [196,265], oraz po naniesieniu na porowaty nośnik jako adsorbent gazów [266], lub faza stacjonarna w gazowej chromatografii [234].

Zarówno w przypadku ropy naftowej jak i nisko lotnych produktów jej rafinacji, w tym materiałów zawierających asfalteny, z powodu dużej liczby składników nie ma możliwości wyznaczenia składu cząsteczkowego. Jedyną alternatywą jest wyznaczanie składu grupowego. Techniki pozwalające na określenie procentowej zawartości węglowodorów nasyconych, aromatycznych i żywic, po wcześniejszym usunięciu asfaltów, w przypadku ich obecności to: kolumnowa adsorpcja – desorpcja, elucyjna kolumnowa chromatografia cieczowa, w tym wysokosprawna chromatografia cieczowa w warunkach normalnego układu faz [37] [50].

HPLC, jako technika rozdzielnicza stosowana w skali od mikroanalitycznej do procesowej, od wprowadzenia na przełomie lat 60. i 70. XX wieku do powszechnej praktyki odpowiedniej aparatury podlega ciągłemu udoskonalaniu, między innymi ze względu na rozwój nowych technologii, syntezę nowych związków chemicznych lub modyfikację już poznanych. Odbywa się to między innymi poprzez optymalizację opracowanych wcześniej warunków i metodyk separacyjnych, badawczych i analitycznych bądź opracowywanie nowych, w tym opartych na znanych i powszechnie stosowanych fazach stacjonarnych albo dzięki opracowaniu i wytwarzaniu nowatorskich, dotąd nieznanymi sorbentów o wyjątkowych właściwościach [267][268].

Przedmiotem niniejszej pracy jest zbadanie, czy asfalteny i frakcje asfaltowe „związane sorpcyjnie” z powierzchnią adsorpcyjną żelu krzemionkowego o wysokiej powierzchni właściwej, mogą znaleźć zastosowanie jako fazy stacjonarne w kolumnowej elucyjnej chromatografii cieczowej. Istotnym elementem rozprawy jest też zbadanie wybranych właściwości asfaltów, frakcji asfaltowych i sorbentów otrzymanych w rezultacie ich związania na powierzchni porów

żelu krzemionkowego, a także zbadanie możliwości zastosowania takich faz stacjonarnych w warunkach normalnych układów faz do szczegółowego oraz grupowego rozdzielania niepolarnych i nisko polarnych węglowodorów, w tym do rozdzielania grupowego w konwencji SAR. Do badań wybrano między innymi typowe asfalteny oraz frakcje asfaltenowe jako produkt procesu intensywnej oksydacji pozostałości z próżniowej destylacji ropy naftowej. Tego typu materiały powinny charakteryzować się wyraźnie większą zawartością tlenu, w postaci kwasowych grup hydroksylowych i karbonylowych mających wpływ na zdolności do tworzenia wiązań wodorowych i zjawisko sorpcji, w porównaniu z typowymi asfaltenami naftowymi. W związku ze składem chemicznym (obecnością struktur poliaromatycznych, atomów siarki i azotu oraz atomów metali stanowiących centra aktywne), fazy stacjonarne przygotowane na bazie asfaltenów najprawdopodobniej należeć będą do grupy sorbentów wielofunkcyjnych. Tym bardziej charakter wielofunkcyjny wykazywać powinny fazy stacjonarne otrzymane z zastosowaniem frakcji asfaltenowych z procesu oksydacji próżniowej pozostałości z destylacji ropy naftowej. Takie sorbenty mogą być zastosowane w warunkach normalnego i odwróconego układu faz oraz w warunkach oddziaływań hydrofilowych, być może również jako słabe kationity.

Badania niniejszej pracy dotyczą przydatności asfaltenów i frakcji asfaltenowych naniesionych na powierzchnię żelu krzemionkowego jako fazy stacjonarnej w chromatografii cieczowej w warunkach normalnego układu faz. Jako fazę ruchomą wykorzystano, z powodu całkowitego braku rozpuszczalności, n-heksan. Badania obejmują również frakcjonowaną desorpcję części składników asfaltenów/ frakcji asfaltenowych z powierzchni sorpcyjnej oraz określenie właściwości sorpcyjnych takich faz stacjonarnych, zubożonych o niżej polarne składniki.

Na potencjalną przydatność wykorzystania asfaltenów/ frakcji asfaltenowych w opisanych powyżej zastosowaniach wykazały wstępne wyniki badań Kartanowicza [63] oraz Gilgenast [269] wykonane w ramach ich dysertacji. Między innymi badania wstępne Kartanowicza wykazały zaskakująco wysoką selektywność rozdzielania składników tzw. pirokondensatu z zastosowaniem kolumny NP-HPLC z fazą stacjonarną w formie frakcji asfaltenowej związanej na powierzchni żelu krzemionkowego. Ponadto badania dotyczące zastosowania frakcji asfaltenowej jako fazy stacjonarnej w kolumnowej chromatografii gazowej wykazały, że charakteryzują się one średnią polarnością i korzystną selektywnością, zwłaszcza w odniesieniu do rozdzielania węglowodorów z grupy tzw. BTX, pirydyny i jej pochodnych metyloowych oraz dwunastu ketonów alifatycznych i alicyklicznych [266].

4 CEL PRACY I CELE CZĄSTKOWE

Celem pracy jest zbadanie asfaltenów i frakcji asfaltenowych związanych z żelem krzemionkowym jako faz stacjonarnych w warunkach normalnego układu faz do szczegółowego i grupowego rozdzielania niepolarnych i nisko polarnych organicznych związków chemicznych.

Wyróżniono następujące cele cząstkowe:

1. Opracowanie efektywnej procedury wydzielenia i oczyszczania asfaltenów/ frakcji asfaltenowych o wysokiej czystości z wybranych surowców;
2. Zbadanie charakterystyki spektralnej oraz składu pierwiastkowego asfaltenów/ frakcji asfaltenowych;
3. Zbadanie rozpuszczalności asfaltenów/ frakcji asfaltenowych w potencjalnych fazach ruchomych (potencjalnych eluentach);
4. Opracowanie korzystnych warunków badania składu grupowego asfaltenów/ frakcji asfaltenowych oraz surowców z których je wydzielono techniką chromatografii cienkowarstwowej (TLC) i chromatografii cienkowarstwowej w sprzężeniu z detekcją płomieniowo – jonizacyjną (TLC-FID);
5. Zbadanie trwałości wiązania asfaltenów/ frakcji asfaltenowych na powierzchni żelu krzemionkowego, podczas modelowania warunków HPLC, z wykorzystaniem frakcjonowanej desorpcji asfaltenów/ frakcji asfaltenowych z powierzchni żelu krzemionkowego z zastosowaniem faz ruchomych o wzrastającej polarności;
6. Opracowanie warunków modyfikacji powierzchni sorpcyjnej żelu krzemionkowego asfaltenami/ frakcjami asfaltenowymi w warunkach TLC i SPE (jako technikami modelowania) oraz in situ w kolumnie HPLC;
7. Zbadanie retencji i selektywności rozdzielania wybranych nisko polarnych organicznych związków chemicznych oraz lotnych i nielotnych produktów rafinacji ropy naftowej w warunkach normalnych układów faz (NP) i niepolarnego eluentu, z wykorzystaniem NP.-TLC z wizualizacją w świetle UV 365 nm, jako techniki modelowania oraz NP-HPLC jako techniki separacyjnej, z detekcją UV-Vis DAD oraz RID na asfaltenowych fazach stacjonarnych związanych z powierzchnią żelu krzemionkowego w odniesieniu do niemodyfikowanego żelu krzemionkowego.

5 CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

5.1 Materiały

5.1.1 Źródła asfaltenów i frakcji asfaltenowych

Do wydzielenia asfaltenów i frakcji asfaltenowych wykorzystano następujące surowce:

- pozostałość próżniową z rosyjskiej ropy naftowej Rebco (PP);
- utleniany asfalt drogowy typu 35/50 (35/50);
- utleniany asfalt przemysłowy typu 20/30 (20/30);
- pozostałość po ekstrakcji ciekłym propanem pozostałości po próżniowej destylacji rosyjskiej ropy naftowej Rebco, tzw. Fluks (FI);
- asfalt naturalny Zeco Uintaite 11-A (Ziegler Chemical & Mineral Corp., USA) – asfalt pochodzący ze złóż w dorzeczu Uintah w północno-wschodnim stanie Utah nazywany inaczej gilsonitem. Jest błyszczącą, czarną substancją podobną wyglądem do mineralnego obsydianu.

Wszystkie materiały pozyskano dzięki uprzejmości grupy LOTOS SA, LOTOS ASFALT Sp. z o.o. (aktualna nazwa Rafineria Gdańska Sp. z o. o)

Tabela 5-1 Zestawienie parametrów materiałów stanowiących źródła asfaltenów i frakcji asfaltenowych.

| Parametr | Penetracja w temperaturze 25°C [1/10 mm] (PN-EN 1426:2015-08) | Temperatura mięknięcia [°C] (PN-EN 1427:2015-08) | Temperatura zapłonu w tyglu otwartym Cleveland'a [°C] (PN-EN ISO 2592:2008) | Temperatura łamliwości [°C] (PN-EN 12593:2009) | Gęstość w temperaturze 15°C [g/cm ³] (ASTM D3289-08) |
|-------------------------------|---|--|---|--|--|
| Material | | | | | |
| asfalt przemysłowy typu 20/30 | 26 (20-30) | 61,8 (55-63) | 346 (≥240) | -12 (≤-5) | 1,0302 |
| asfalt drogowy typu 35/50 | 40 (35-50) | 52,2 (50-58) | 340 (≥240) | -10 (≤-5) | 1,0199 |
| pozostałość próżniowa | 142 | – | – | – | 1,0226 |
| fluks | 48 | – | – | – | – |
| asfalt naturalny | 0 | (185-204,4) | 315,5 | – | (1,04-1,06) |

Zestawione w tabeli wyniki badań wykonane zostały w laboratorium grupy LOTOS SA, LOTOS ASFALT Sp. z o.o. (aktualna nazwa Rafineria Gdańska Sp. z o. o) według określonych metod normowych. Wartości dla asfaltu naturalnego pochodzą ze strony internetowej <https://www.zieglerchemical.com> (dostęp 08.06.2023).

5.1.2 Rozdzielane substancje i mieszaniny

Do sporządzenia mieszanin testowych do badań technikami TLC i TLC FID wykorzystano następujące organiczne związki chemiczne:

- 1,2-ksylen (o-ksylen), 1,3-ksylen (m-ksylen), 1,4-ksylen (p-ksylen), benzen, cykloheksan, n-heptan, n-pentan, heksadec-1-en, metylobenzen – czystość ≥99,9% (Chemipan, Polska);

- 2,6,10,15,19,23-heksametylotetrakozan (skwalan) – czysty, do analizy (BDH, Anglia);
- 2-fenylobutan, 2,6,10,15,19,23-heksametylo-2,6,10,14,18,22-tetrakozahexaen (skwalen), naftalen, chryzen, fenyloeten (styren), fenantren, piren, (2R,3S,4R,5R)-2,3,4,5,6-pentahydroksyheksanal (D-glukoza), kwas(2R)-2-amino-3-sulfanylopropanowy (L-cysteina, kwas 2-hydroksybenzoesowy, kwas z-oktadek-9-enowy (kwas oleinowy) – czystość $\geq 98\%$ (Sigma Aldrich, Niemcy);
- antracen – czystość 98% (POCH, Polska);
- 1,1'-metylenodibenzen (difenylometan), cyklopenten, dodek-1-en, benzo[d,e,f]chryzen (benzo[a]piren) – czystość $\geq 95\%$ (Fluka, Szwajcaria);
- 1-metylonaftalen, 9-metyloantracen – do syntezy (Merck, Niemcy).

Odrębną grupę stanowiły produkty przemysłu rafineryjno-petrochemicznego: oleje bazowe, benzyna pirolityczna oraz komercyjnie dostępne oleje smarowe (mieszanki węglowodorów) w postaci:

- oleju bazowego SAE 30 (SAE 30), estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) benzyny pirolitycznej (tzw. pirokondensatu) – Lotos SA, Polska (aktualnie Rafineria Gdańska Sp. z o. o.);
- oleju maszynowego LAN 68 (LAN 68) – Orlen SA, Polska;
- oleju syntetycznego typu polialfaolefinowego (PAO 6) – Chevron Phillips Chemical, USA;
- jadalnego rafinowanego oleju rzepakowego – Bunge Polska spółka z o. o., Polska.

5.1.3 **Rozpuszczalniki, fazy ruchome, eluenty i inne materiały**

Jako rozpuszczalniki, składniki faz ruchomych wykorzystano:

- n-heptan (n-C₇) – czysty (Chempur, Polska);
- 2-metoksy-2-metylopropan (eter metylowo-tert-butyłowy, MTBE) – czysty do analizy (Chempur, Polska);
- n-heksan (n-C₆), n-heptan, dichlorometan (DCM), acetonitryl (ACCN), propan-2-on (aceton), propan-2-ol (izopropanol, izoOH), metanol (MeOH), cykloheksan – czysty do HPLC (Merck, Niemcy);
- metylobenzen (toluen), oksolan (tetrahydrofuran, THF), dichlorometan, trichlorometan (chloroform), N,N-dimetyloformamid (DMFA) – czysty do analizy (POCH, Polska);
- wodę dejonizowaną z urządzenia do produkcji ultraczystej wody Milli-Q (Millipore Corporation, USA);
- izomeryzat (Lotos SA., aktualnie Rafineria Gdańska Sp. z o.o., Polska) – zawierający głównie 27% 2-metylobutanu, 26% 2-metylopentanu, 24% 2,2-dimetylobutanu i 15% pentanu (oznaczenie wykonane techniką chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo – jonizacyjnym (GC-FID);
- hemisarczan berberyny o czystości powyżej 95% (Sigma Aldrich, Niemcy);
- bezwodny chlorek wapnia – czystość 96% (Chempur, Polska);
- gazy techniczne takie jak azot – czystość 5N, (Linde Gas, Polska) i wodór – czystość 5,5N (pochodzący z wytwornicy wodoru).

5.1.4 *Materiały inne*

- Aluminowe płytki TLC o wymiarach 5x10 cm pokryte żelazem krzemionkowym – TLC Silica gel Si60 F₂₅₄ (Merck Millipore, Niemcy) i TLC Silica gel Si60 (Merck Millipore, Niemcy);
- żel krzemionkowy 60 A, 5 µm (PPH Chemix, Polska)
- kwarcowe pręciki pokryte warstwą mikroporowatego, mikroziarnistego żelazem krzemionkowego – *Chromarod SIII*[®] (Iatron Labs, Japonia);
- celulozowe gilzy ekstrakcyjne 8x3 cm (Filtrak, Niemcy);
- hydrofobowe filtry membranowe z politetrafluoroetylenem (PTFE) 0,45 µm (Merck Millipore, Niemcy);
- membranowe filtry strzykawkowe z PTFE 0,45 µm (Merck Millipore, Niemcy);
- celulozowe sączi ilościowe o średniej gradacji (Eurochem BGD, Polska);
- bibuła z włókna szklanego GF/F 0,7 µm (Whatman, Wielka Brytania);
- kamyczki wrzenne;
- smar silikonowy (Witko, Polska).

5.2 *Aparatura i wyposażenie*

5.2.1 *Aparatura*

- Analizator TLC-FID Iatronscan MK-5, półautomatyczny dozownik próbek SES 3200/IS-01, suszarka pręcików TLC TK-8, lampa TR-1 (wszystkie firmy Iatron Labs, Japonia). Przetwornik analogowo-cyfrowy A/C-4 (Akord, Polska) i oprogramowanie do obróbki danych cyfrowych Chomik-2 (Politechnika Gdańska, Polska).
- Chromatograf cieczowy Merck Hitachi z pompą L-700, automatycznym dozownikiem próbek L-7250 oraz detektorem UV-Vis DAD L-7450 (wszystkie Merck Hitachi, Niemcy) zawór dozujący Rheodyne RH-7725i (Hamilton, USA) z pętlą dozującą 100 µL wyposażony dodatkowo w automatyczny zawór przepływu zwrotnego, detektor refraktometryczny Knauer Smartline 2300 (Knauer, Niemcy) oraz komputer PC z oprogramowaniem HSM 4.1.
- Mikroskop optyczny światła przechodzącego Lab40 (OPTA-TECH, Polska) z kamerą oraz programem do zapisu i obróbki danych OptaView-IS.
- Spektrometr podczerwieni z transformacją Fouriera i modułem pozwalającym na zastosowanie techniki całkowitego osłabionego wewnętrznego odbicia FTIR ATR Tensor 27 (Bruker, Niemcy), wyposażony w detektor piroelektryczny RT-DLaTGS, rozdzielacz wiązki KBr, źródło światła w zakresie MIR i oprogramowanie do zapisu i obróbki danych Opus 4.0.
- Spektrofotometr Shimadzu UV 3600 Plus pracujący w zakresie bliskiej podczerwieni, światła widzialnego i ultrafioletu (185-3300 nm), wyposażony w detektory: siarczku ołowiu, indowo-galowo-arsenowy i fotonielicznik zintegrowane z oprogramowaniem do rejestracji i obróbki danych UV-Probe 2.5.
- Analizatory zawartości węgla, wodoru, azotu i siarki- Flash 2000 CHNS-O Analyzer (Thermo Fisher Scientific, USA) oraz Flash EA (Thermo Fisher Scientific, USA).

- Dwupasmowy spektrofotometr magnetycznego rezonansu jądrowego Unity Inova 500 MHz (Varian, USA).
- Spektrometr fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją długości fali WD-XRF S8 Tiger (Bruker, Niemcy).

5.2.2 Inna aparatura i wyposażenie dodatkowe

- Komora wizualizacyjna ze średnio i niskociśnieniową lampą rtęciową emitującą światło o odpowiednio 365 i 254 nm długości fali TB 02 (Telbid, USA);
- semipreparatywna pompa pneumatyczna K-1900 z głowicą o pojemności 100 ml, wytwarzająca maksymalne nadciśnienie 100 MPa (Knauer, Niemcy);
- waga analityczna o precyzji 0,001 g, ważenie w zakresie do 220 g (Radwag, Polska);
- waga techniczna o precyzji 0,1 g, ważenie w zakresie do 6000 g (Radwag, Polska);
- zestaw do wysycania n-heksanu wodą – przygotowany we własnym zakresie;
- rozdzielacz o objętości 1,5 l (Chemland, Polska);
- zestaw filtracyjny (Merck Millipore, Niemcy);
- zestaw do ekstrakcji do fazy stałej (SPE) z komorą i pompą próżniową
- stanowisko do odparowywania rozpuszczalników w strumieniu azotu z reaktorem 2050-1CE SUP (Barnstead Lab Line, USA);
- zestaw do precypitacji asfaltenów i frakcji asfaltenowych składający się z kolby 3 l, płaszcz grzewczego, chłodnicy zwrotnej i zestawu filtracyjnego;
- suszarka próżniowa SPT200 (Mera Lumel, Polska);
- wirówka EBA 8S (Hettich, Niemcy);
- nasadka ekstrakcyjna Soxleta (Glassco, Polska);
- wyparka rotacyjna Hei VAP HL (Heidolph, Niemcy);
- szklane komory rozwijania chromatogramów TLC/ TLC-FID z możliwością nasycania atmosfery oparami odpowiednich faz ruchomych: o wymiarach 25x5x20 cm (TLC) i 14x5x20 cm z uchwytem na ramkę z pręcikami umożliwiającym regulację położenia wzdłuż osi pionowej komory (TLC-FID);
- szklane mikrostrzykawki o objętości 0-10 μ l i 0-2 μ l (Hamilton, USA);
- ekzykator z bezwodnym chlorkiem wapnia;
- suszarka laboratoryjna (model 30L PRO, Adverti, Łódź, Polska);
- puste kolumny chromatograficzne o wymiarach 250x4 mm (Merck, Niemcy);
- aparat fotograficzny Samsung PL70 12,2Mpix (Samsung, Korea południowa).

5.2.3 Kolumny chromatograficzne

W badaniach techniką HPLC wykorzystano kolumny chromatograficzne zestawione w tabeli 5-2.

Tabela 5-2 Zestawienie wykorzystanych kolumn chromatograficznych.

| Oznaczenie kolumny | Wymiary kolumny | Faza stacjonarna | Producent |
|-----------------------------|-----------------|--|--|
| Zorbax RX-SIL | 250x4,6 mm | żel krzemionkowy 5 µm | Agilent, USA |
| NucleoSIL 100 | 250x4 mm | żel krzemionkowy 5 µm modyfikowany grupami -NO ₂ | Macherey Nagel, Niemcy |
| Eurospher 100 | 250x4 mm | żel krzemionkowy 7 µm modyfikowany grupami -CN | Knauer, Niemcy |
| Zorbax SB Ph | 250x4,6 mm | żel krzemionkowy 5 µm modyfikowany grupami fenylowymi | Agilent, USA |
| Lichrospher NH ₂ | 250x4 mm | żel krzemionkowy 5 µm modyfikowany grupami aminowymi | Merck, Niemcy |
| Lichrosorb DNAP | 125x4 mm | żel krzemionkowy 10 µm modyfikowany grupą 2,4-dinitroanilinopropylową | wypełnienie przygotowane w zespole prof. Kołodziejczyka, Politechnika Gdańska |
| Asph E.G. (1) | 250x4,6 mm | żel krzemionkowy Eurospher Si100, 7 µm (Knauer, Niemcy) impregnowany asfaltenami z pozostałości próżniowej (20 mg/ml THF) | kolumny przygotowane przez E. Gilgenast, Politechnika Gdańska |
| Asph E.G. (2) | | | |
| SiO ₂ | 250x4 mm | żel krzemionkowy Si60, 5 µm (1-kolumna odniesienia) | kolumny przygotowane w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej wg procedury opisanej w podrozdziałach 5.3.12 – 5.3.14 |
| SiO ₂ (2) | 250x4 mm | żel krzemionkowy Si60, 5 µm | |
| 20/30 T ₂₀ | 250x4 mm | wypełnienie kolumny SiO ₂ (2) impregnowane frakcją asfaltenową z asfaltu typu 20/30 (20 mg/ml toluenu) | |
| SiO ₂ (3) | 250x4 mm | żel krzemionkowy Si60, 5 µm | |
| FI T ₂₀ | 250x4 mm | wypełnienie kolumny SiO ₂ (3) impregnowane asfaltenami z tzw. Fluksu (20 mg/ml toluenu) | |
| FI T ₂₀ -THF | 250x4 mm | wypełnienie kolumny FI T ₂₀ po przepłukaniu tetrahydrofuranem | |
| SiO ₂ (4) | 250x4 mm | żel krzemionkowy Si60, 5 µm | |
| N T ₁₀ | 250x4 mm | wypełnienie kolumny SiO ₂ (4) impregnowane asfaltenami z asfaltu naturalnego (10 mg/ml toluenu) | |
| N T ₁₀ -THF | 250x4 mm | wypełnienie kolumny N T ₁₀ po przepłukaniu tetrahydrofuranem | |
| SiO ₂ (5) | 250x4 mm | żel krzemionkowy Si60, 5 µm | |
| N T ₂₀ -DCM | 250x4 mm | wypełnienie kolumny SiO ₂ (5) impregnowane asfaltenami z asfaltu naturalnego (20 mg/ml toluenu) po przepłukaniu dichlorometanem | |

5.3 Metody postępowania

5.3.1 Wyszycanie n-heksanu wodą

W rozdzielniku mieszało 1 l n-heksanu (do HPLC, Merck, Niemcy) i 1 ml wody dejonizowanej. Wytrząsano około 5 minut i pozostawiono na co najmniej 12 godzin. Po spuszczeniu dolnej warstwy wody, fazę organiczną filtrowano przez filtr celulozowy, a następnie hydrofobową membranę z PTFE o średnicy porów 0,45 μm . Nasycony w ten sposób w 100% wodą n-heksan mieszało następnie z n-heksanem do HPLC w proporcji 90:10 lub 95:5 uzyskując n-heksan, odpowiednio: w 90 lub w 95% nasycony wodą.

5.3.2 Wydzielanie i oczyszczanie asfaltenów/ frakcji asfaltenowych

Materiał stanowiący surowiec do wydzielenia asfaltenów/ frakcji asfaltenowych podgrzewano w suszarce próżniowej do uplastycznienia (70°C, 1-3 godz.). W kolbie o pojemności 3000 ml odważono 30-40 g materiału asfaltowego. Dodano 40 ml n-heptanu na 1 g asfaltu i kamyczki wrzenne, całość wytrząsano około 5 min. Następnie kolbę umieszczono pod chłodnicą zwrotną i ogrzewano utrzymując wrzenie przez ok. godzinę. Po odłączeniu źródła ciepła kolbę zatkało i pozostawiono w ciemnym miejscu na około 16 godzin. Zawiesina była następnie dwukrotnie filtrowana przez średniej gradacji sączeł celulozowy. Wytrącony osad przemywano kilkakrotnie niewielkimi porcjami n-heptanu do uzyskania przesącza o słomkowej barwie, następnie suszono przez 15 minut w suszarce próżniowej w temperaturze 105°C

Oczyszczanie asfaltenów i frakcji asfaltenowych prowadzono w aparacie Soxhleta z wykorzystaniem n-heksanu nasyconego w 95% wodą, do momentu odbarwienia się spływającego przesącza (około 48 godzin). Osad suszono przez 15 minut w suszarce próżniowej w temperaturze 105°C. Asfalteny/ frakcje asfaltenowe rozpuszczono w dichlorometanie i filtrowano przez hydrofobową membranę z PTFE o średnicy porów 0,45 μm . Po odparowaniu rozpuszczalnika w wyparce próżniowej osad suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 105°C do uzyskania stałej masy. Procentową zawartość asfaltenów/ frakcji asfaltenowych określano jako stosunek masy osadu do masy surowca.

W pracy, nie tylko do ekstrakcyjnego oczyszczania wydzielonych asfaltenów/ frakcji asfaltenowych w aparacie Soxhleta, wykorzystywano n-heksan (n-C₆) zamiast n-heptanu (n-C₇), również jako fazę ruchomą do badania retencji i selektywności rozdzielania z wykorzystaniem TLC, TLC-FID oraz HPLC w normalnych układach faz. W ten sposób m.in. umożliwiono porównywanie rezultatów uzyskanych na podstawie badań tej pracy z wynikami wcześniejszych prac, szczególnie Kartanowicza i współpracowników, gdy fazą ruchomą dla rozdzielania standardów węglowodorów oraz do grupowego rozdzielania różnych olejów i frakcji z destylacji próżniowej ropy naftowej i innych produktów naftowych był n-heksan do HPLC [51,63]. Znaczenie miała również niższa lepkość n-heksanu w porównaniu z n-heptanem. Jednocześnie, jak wiadomo, podstawowe parametry n-C₆ i n-C₇ dotyczące właściwości sorpcyjnych, polarności czy siły elucyjnej w normalnych układach faz są identyczne.

5.3.3 Rozdzielanie i ocena składu grupowego oraz czystości materiałów naftowych techniką chromatografii cienkowarstwowej (NP-TLC)

Surowce wykorzystane do wydzielenia asfaltenów oraz frakcji asfaltenowych umieszczano w suszarce, o temperaturze 70°C na okres 2 godzin do uplastycznienia. Próbkę materiałów do badań przygotowywano w postaci roztworów o stężeniu ok. 5 mg/ml DCM – materiały naftowe i 2 mg/ml DCM – asfalteny/ frakcje asfaltenowe. Na płytkę z żelom krzemionkowym SiO₂ F₂₅₄ za pomocą mikrostrzykawki nanoszono próbki badanego materiału w strumieniu zimnego powietrza. Od brzegów płytki TLC oraz pomiędzy plamkami zachowano około jedno centymetrowe marginesy.

Chromatogramy TLC rozwijano w prostopadłościennych szklanych komorach TLC o trzech ścianach wyłożonych bibułą celulozową w procedurze: trzyetapowej – mieszaniną dichlorometanu z metanolem (95:5 v/v) do wysokości 30% efektywnej wysokości sorbentu, toluenem do 60% i w 95% nasyconym wodą n-heksanem do 100% lub dwuetapowej – mieszaniną DCM:MeOH 95:5 v/v do 50% i toluenem do 100%. Po naniesieniu plamek, pomiędzy kolejnymi rozwijaniem i po zakończeniu rozwijania płytki TLC suszono w temperaturze 105°C przez około 10 min. Wizualizacja odbywała się w świetle widzialnym oraz w świetle o długości 254 i 365 nm. Podczas każdego etapu wizualizacji wykonywano fotografie.

5.3.4 Badanie składu grupowego techniką chromatografii cienkowarstwowej z detekcją płomieniowo – jonizacyjną TLC-FID

Próbki do badań TLC-FID przygotowywano w ten sam sposób jak dla TLC.

Pręciki Chromarod SIII® (warstewka mikroziarnistego żelom krzemionkowego zbliżonego do typu Si 50 o szczególnie wysokiej powierzchni właściwej) umieszczone w metalowej ramce przechowywano w eksykatorze nad bezwodnym chlorkiem wapnia. Przed nałożeniem próbek pręciki aktywowano w płomieniu detektora płomieniowo – jonizacyjnego FID: jednokrotnie w czasie 35 sekund oraz dwukrotnie w czasie 50 sekund. Po ochłodzeniu w eksykatorze na każdy aktywowany pręciki nanoszono po 1 µl próbki z zastosowaniem mikrostrzykawki i półautomatycznego dozownika. Po naniesieniu próbek na dziesięć pręcików ramkę umieszczano w suszarce o temperaturze 70°C na 2 minuty, a następnie w eksykatorze na 10 min do ostygnięcia.

Rozwijanie chromatogramu TLC-FID wykonywano w prostopadłościennych, szczelnie zamykanych szklanych komorach TLC. W celu nasycenia wnętrza komory oparami fazy ruchomej trzy wewnętrzne ściany wyłożono bibułą celulozową zanurzoną w fazie ruchomej przy dnie komory. Dla ustalenia się stanu równowagi pomiędzy oparami fazy ruchomej i powierzchnią adsorbentu, ramkę z pręcikami i naniesionymi próbkami przed rozwijaniem chromatogramu TLC wieszano pod pokrywą komory (nad lustrem fazy ruchomej) przez co najmniej pół godziny. Następnie pręciki zanurzano w fazie ruchomej w ten sposób, aby dolne krawędzie naniesionych próbek znajdowały się nad lustrem cieczy. Chromatogram rozwijano kolejno: mieszaniną dichlorometan:metanol 95:5 v/v do 30% wysokości warstwy adsorbentu, toluenem do 60% i n-heksanem w 95% nasyconym wodą do 100% wysokości adsorbentu na powierzchni pręcika TLC-FID. Po każdym etapie rozwijania ramkę przenoszono do suszarki na 5 minut a następnie na 10 minut do eksykatora z bezwodnym chlorkiem wapnia. Z powodu różnych prędkości migracji

rozwijanie prowadzano do momentu, gdy średnia wysokość czoła określonej fazy ruchomej osiągnęła założoną wysokość migracji.

Aparat TLC-FID pracował przy natężeniach przepływu wodoru i powietrza wynoszących odpowiednio: 150 ml/min i 1800 ml/min. Czas przesuwu głowicy detekcyjnej TLC-FID wzdłuż każdego pręcika wynosił 35 sekund. Piki nie rozdzielone do linii bazowej integrowane były tzw. metodą kropli. Obliczenie procentowego udziału poszczególnych grup (składu grupowego) wykonywano metodą tzw. prostej normalizacji – bez współczynników korygujących. Każda próbka analizowana była co najmniej trzykrotnie. Obliczono wartości średnie procentowych zawartości poszczególnych grup i odchylenia standardowe wartości średnich.

5.3.5 Oznaczenie składu pierwiastkowego asfaltenów i frakcji asfaltenowych

Oznaczenie składu pierwiastkowego frakcji asfaltenowych wydzielonych z zastosowaniem różnych metodyk zostało wykonane przez laboratorium EkotechLAB w ramach projektu „Badania nad otrzymywaniem i właściwościami sorbentów wytwarzanych z asfaltów” (LIDER nr LIDER/036/573/L-5/13/NCBR/2014), zgodnie z własną procedurą badawczą. Do Analizy zawartości węgla, wodoru, azotu i tlenu wykorzystano analizator elementarny Flash EA firmy Thermo i od 5 do 10 mg próbki. Analizę zawartości wanadu, niklu i żelaza przeprowadzono z zastosowaniem techniki fluorescencji rentgenowskiej (ang. *X – Ray Fluorescence*, XRF) spektrometrem WD-XRF firmy Bruker w naczyniu do analizy proszków i olejów na folii Prolen o grubości 4 μm . Dla uzyskanych wyników obliczono wartość średnią i przedziały ufności z 95% prawdopodobieństwem na podstawie wyników otrzymanych dla 11 próbek.

Oznaczenie zawartości HCNS w asfaltenach/ frakcjach asfaltenowych wydzielonych z różnych źródeł wykonano w byłej katedrze Technologii Chemicznej. Próbki $5\pm 0,7$ g asfaltenów/ frakcji asfaltenowych w naczynkach z folii aluminiowej były spalane w nadmiarze tlenu, w temperaturze 1060°C w komorze analizatora HCNS. Objętości wytworzonych gazów (CO_2 , H_2O , N_2 , SO_2) były określane techniką GC poprzez rozdzielanie w kolumnie pakowanej połączonej z detektorem przewodnictwa cieplnego (TCD) z wykorzystaniem helu jako gazu nośnego. Na podstawie uzyskanego chromatogramu, z uwzględnieniem masy spalonej próbki, cyfrowy system dokonywał obliczenia procentowej zawartości poszczególnych w/w pierwiastków w próbce. Granica wykrywalności wynosiła 0,1%.

5.3.6 Charakterystyka spektralna badanych materiałów

5.3.6.1 Protonowa spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego ($H^1\text{NMR}$)

Widma $H^1\text{NMR}$ asfaltenów i frakcji asfaltenowych zbadane zostały w laboratorium magnetycznego rezonansu jądrowego Politechniki Gdańskiej spektrometrem NMR Unity 500 plus firmy Varian (częstotliwości 500 MHz) według procedury własnej laboratorium. Rozpuszczalnikiem próbek był deuterowany chloroform, a czas skanowania wynosił 15 min. Część badań dotycząca frakcji asfaltenowych wydzielonych z zastosowaniem różnych metodyk finansowana była w ramach wspomnianego projektu LIDER.

5.3.6.2 *Spektroskopia w zakresie średniej podczerwieni z transformacją Fouriera (MIR-FTIR)*

Na powierzchnię diamentowego „okienka” pomiarowego spektrofotometru MIR FTIR nanoszono 5 µL próbki (w trzech porcjach) w postaci roztworu (10 mg/ml dichlorometanu) odparowując rozpuszczalnik przed pomiarem w strumieniu ciepłego powietrza. Wykonywano 256 skanów w zakresie 4000-600 cm⁻¹ z rozdzielczością 4 cm⁻¹. We wszystkich widmach dokonano automatycznej sześćdziesięcio cztero punktowej korekcji linii bazowej przeprowadzonej z uwzględnieniem kompensacji sygnału pochodzącego od pary wodnej i dwutlenku węgla. Dla każdego materiału wykonano minimum 3 powtórzenia. Przedstawione w pracy wartości absorbancji poszczególnych pasm są wartościami uśrednionymi, pomnożonymi przez sto. Obróbki danych i prezentacji wyników dokonano z zastosowaniem oprogramowania Omnic 7.3 i Opus 4.0.

5.3.6.1 *Spektroskopia w zakresie nadfioletu i światła widzialnego (UV-Vis)*

W kwarcowej, zamykanej pokrywką kuwecie pomiarowej (1 cm drogi optycznej) o pojemności 2 ml umieszczono roztwory asfaltenów/ frakcji asfaltenowych w dichlorometanie, jako rozpuszczalniku próbek. Rejestrowano widma poszczególnych roztworów o stężeniu około 0,013 mg/ml w zakresie 200-800 nm, w tym dichlorometanu – jako próbki odniesienia. Widmo tzw. ślepej próbki było na drodze cyfrowej odejmowane od widm poszczególnych materiałów asfaltenowych. Do zbierania i obróbki danych wykorzystano oprogramowanie „UV-Probe”, wersja 2.5.

5.3.7 ***Badanie pozornej rozpuszczalności asfaltenów/ frakcji asfaltenowych w potencjalnych fazach ruchomych z jednoczesnym modelowaniem trwałości związania na powierzchni żelu krzemionkowego oraz rozpuszczalności z wykorzystaniem płytek do chromatografii cienkowarstwowej***

5.3.7.1 *Badanie pozornej rozpuszczalności w sposób bezpośredni*

Do wytarowanych 5 ml fiolek o hermetycznie szczelnym zamknięciu zawierających około 120 mg asfaltenów/ frakcji asfaltenowych dodawano po 2 ml rozpuszczalnika i wytrząsano 15 minut. Zawartość fiolek wirowano z prędkością 4 tys. obr./min w czasie 5 min. Rozpuszczalność określano jako wynoszącą powyżej 50 mg/ml gdy nie obserwowano osadu na dnie fiołki. W przypadku pojawienia się osadu, pipetą ostrożnie pobierano roztwór z dna jego powierzchni. Pozostałość suszono do uzyskania tzw. stałej masy. Rozpuszczalność w [mg/ml] obliczano z zależności (28)

$$\text{rozpuszczalność} = \frac{\text{masa próbki} - \text{masa osadu}}{\text{objętość rozpuszczalnika}} \left[\frac{\text{mg}}{\text{ml}} \right] \quad (28)$$

Roztwór z nad powierzchni osadu suszono, ważono, a następnie roztwarzano w dichlorometanie. Próbkę (około 10 µg na plamkę) nanoszono na płytkę TLC SiO₂ F₂₅₄ i rozwijano zgodnie z trójstopniową procedurą opisaną w punkcie 5.3.3.



5.3.7.2 Modelowanie trwałości związania asfaltenów/ frakcji asfaltenowych na powierzchni żelu krzemionkowego z jednoczesną oceną rozpuszczalności z wykorzystaniem płytek do chromatografii cienkowarstwowej

Na płytki TLC z żelem krzemionkowym SiO₂ F₂₅₄ наносono, 1 cm powyżej dolnej krawędzi, 3 plamki roztworu asfaltenu/ frakcji asfaltenowej w dichlorometanie o stężeniu 1; 3 i 10 mg/ml. Plamki zawierające odpowiednio 5,15 i 50 µg materiału asfaltenowego po nałożeniu i wysuszeniu rozpuszczalnika (105°C, 10 min) obwiedziono ołówkiem. Płytki poddawane były pięciokrotnemu rozwijaniu wybranymi rozpuszczalnikami do 100% wysokości warstwy adsorbentu. Między kolejnymi rozwijaniem płytkę suszono od rozpuszczalnika/ potencjalnej fazy ruchomej w suszarce w temperaturze 105°C przez czas 10 min. Wizualizacja odbywała się w świetle widzialnym oraz w świetle o 254 i 365 nm długości fali. Podczas każdego etapu wizualizacji wykonywano fotografie.

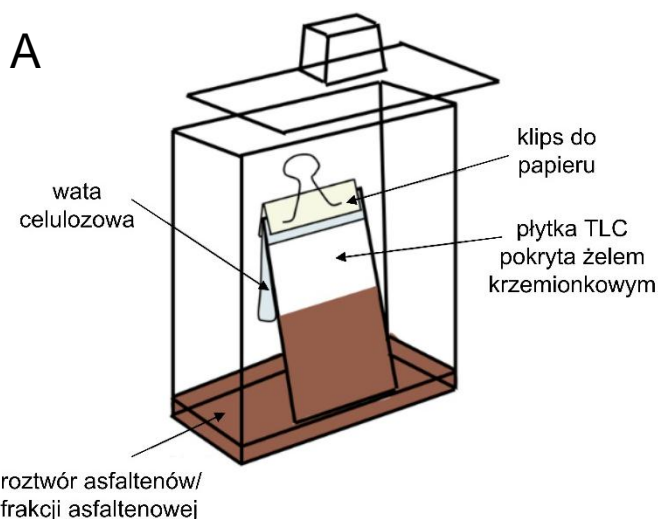
5.3.8 Impregnacja żelu krzemionkowego na płytkach TLC tzw. techniką elucyjną

5.3.8.1 Impregnowanie płytek TLC siarczanem berberyny

Przygotowano roztwór 12 mg hemisiarczanu berberyny (C₂₀H₁₈NO₄·½SO₄) w 400 ml metanolu otrzymując tym samym 0,78 mmolowy roztwór, w którym na 20 sekund zanurzano pionowo płytkę TLC pokrytą żelem krzemionkowy [72]. W celu usunięcia hemisiarczanu berberyny z przestrzeni między- i wewnątrz-ziarnowej żelu krzemionkowego dolną krawędź płytki TLC z przymocowanym u szczytu paskiem ligniny zanurzono w metanolu znajdującym się na dnie szklanej prostopadłościennego komory TLC na czas ok 15 minut. Dolna krawędź paska bibuły przymocowanego do górnej krawędzi płytki znajdowała się powyżej lustra cieczy. To zapewniało migrację nadmiaru czynnika impregnującego do przestrzeni bibuły. Zaimpregnowaną płytkę suszono przez 15 min w temperaturze 105°C.

5.3.8.2 Impregnowanie płytek TLC asfaltenami/ frakcjami asfaltenowymi oraz odmywanie niżej polarnej frakcji cieczami o wzrastającej sile elucyjnej – modelowanie impregnacji żelu krzemionkowego w kolumnach HPLC

Roztwór asfaltenu/ frakcji asfaltenowej w toluenie o stężeniu 20 mg/ml toluenu wiano na dno komory chromatograficznej, w której umieszczano płytkę TLC z przymocowaną do górnej krawędzi ligniną (w ten sam sposób jak w przypadku impregnacji hemisiarczanem berberyny – rycina 5-1 A). Migracja roztworu określonego asfaltenu/ frakcji asfaltenowej odbywała się do przestrzeni bibuły z grawitacyjnym przepływem powrotnym roztworu impregnującego w formie kropli. Gdy adsorbent został równomiernie zaimpregnowany na całej powierzchni (ok. 15 minut) płytkę z nowym paskiem ligniny umieszczano w drugiej komorze TLC z czystym toluenem na dnie, w celu odmycia nadmiaru asfaltenu/ frakcji asfaltenowej z przestrzeni między- i wewnątrz-ziarnowej. Jednocześnie nie dopuszczano do zwilżenia całej powierzchni paska bibuły celulozowej przymocowanej klamrą do górnej części płytki. Wymieniano go kilkakrotnie na świeży. Zaimpregnowaną płytkę suszono przez 15 min w temperaturze 105°C.



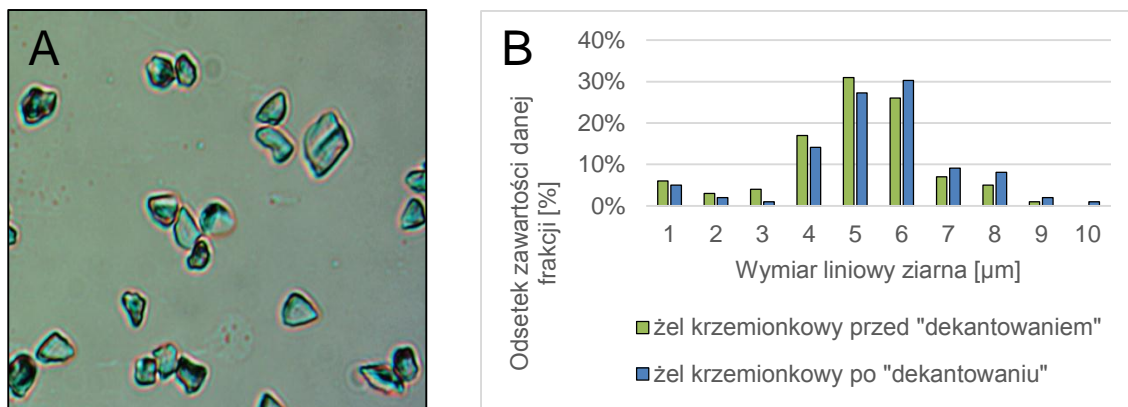
Rycina 5-1 A – Ilustracja sposobu impregnacji płytki TLC roztworem asfaltenów/ frakcji asfaltenowych; B – Fotografia przedstawiająca etap odmywania acetonem części frakcji asfaltenów/ frakcji asfaltenowej z płytki TLC SiO₂ impregnowanej asfaltenami z tzw. fluksu z roztworu o stężeniu 20 mg/ml w toluenie.

W celu modelowania wpływu frakcjonowanego odmywania mniej polarnej części frakcji asfaltenów z powierzchni adsorbentu płytki TLC impregnowane asfaltenami/ frakcjami asfaltenowymi z przymocowanym do ich górnej krawędzi paskiem bibuły celulozowej przemywano kolejno: dichlorometanem (DCM), acetonem (ACC) i tetrahydrofuranem (THF) – rycina 5-1 B. Zasada postępowania była analogiczna jak w przypadku odmywania siarczanu berberyny z między- i wewnątrz-ziarnowej przestrzeni żelu krzemionkowego. Odmywanie wykonywano określonym rozpuszczalnikiem organicznym (desorbentem części asfaltenów/ frakcji asfaltenowych, odpowiednio DCM, ACC, THF) do czasu aż cała powierzchnia płytki TLC uzyskała równomierną barwę. Jednocześnie, nie dopuszczano do zwilżenia całej powierzchni paska celulozy przymocowanego do płytki odmywaną częścią asfaltenu/ frakcji asfaltenowej, aby nie zanieczyścić nimi rozpuszczalnika odmywającego. Wymywanie prowadzono do momentu, gdy do kilkakrotnie wymienianej ligniny dopływał wyłącznie czysty rozpuszczalnik. W podobny sposób wyżej wymienionymi rozpuszczalnikami przemywano nieimpregnowane płytki żelu krzemionkowego w celu upewnienia się o ewentualnych zmianach ich właściwości adsorpcyjnych po przemywaniu określoną fazą ruchomą o podwyższonej polarności (podwyższonej sile elucyjnej).

5.3.9 Charakterystyka żelu krzemionkowego stosowanego do wypełniania kolumn w badaniach techniką HPLC oraz modelowaniu wypełniania i impregnacji w warunkach SPE

Do wypełniania kolumn HPLC, oraz modelowania ich wypełniania i impregnacji w warunkach SPE wykorzystano żel krzemionkowy Si 60 o średniej wielkości nieregularnych ziaren $dp = 5 \mu m$, średniej średnicy porów wewnątrz-ziarnowych 60 Å i powierzchni właściwej wynoszącej ok 350 m²/g. Adsorbent do wypełniania kolumn HPLC oraz SPE został wstępnie przygotowany na drodze dekantacji poprzez usunięcie tzw. podziarna. W tym celu zawieszony w metanolu o wysokości słupa około 10 cm. Żel krzemionkowy dekantowano trzykrotnie. Ziarna, które nie opadły w przeciągu 10 minut zostały usunięte w postaci zawiesiny.

Badanie rozkładu granulometrycznego wykonano metodą mikroskopową. Nałożone za pomocą pipety na szkiełka mikroskopowe małe krople zawiesiny żelu krzemionkowego w metanolu oglądano po jego odparowaniu pod mikroskopem w świetle przechodzącym w 50-ciokrotnym powiększeniu (rycina 5-2 A). Określono rozkład granulometryczny (rycina 5-2 B). Za charakterystyczny przyjęto najdłuższy wymiar ziarna.



Rycina 5-2 A – fotografia mikroskopowa żelu krzemionkowego Si60 po dekantacji metanolem B – orientacyjny rozkład granulometryczny przed i po usunięciu podziarna na drodze 3-krotnej dekantacji.

5.3.10 Wypełnianie żelem krzemionkowym i impregnowanie kolumn do ekstrakcji do fazy stałej (SPE)

Modelowanie impregnacji powierzchni sorpcyjnej kolumn HPLC przeprowadzono z wykorzystaniem przygotowanych we własnym zakresie kolumn do ekstrakcji do fazy stałej i żelu krzemionkowego 60 A. Wykorzystano korpusy strzykawek medycznych z tworzywa sztucznego o pojemności 5 ml przyłączonych za pośrednictwem kurków do komory SPE. Dolny koniec strzykawek zabezpieczono krążkiem z bibuły filtracyjnej z włókna szklanego. Kolumnki wypełniano techniką zawiesinową na mokro zawiesiną w/w żelu krzemionkowego w n-heptanie (5 g żelu krzemionkowego Si60, 5 µm w 100 ml n-C₇). Zawiesinę poddano działaniu ultradźwięków w celu rozbicia aglomeratów, a następnie wlewano do kolumnek. Po ułożeniu się warstwy złoża, przy użyciu podciśnienia wytworzonego z zastosowaniem pompy, górną jego część również zabezpieczono krążkiem z włókna szklanego, całość wysuszono.

Tak przygotowane kolumnki impregnowano około 15 ml roztworu frakcji asfaltenowej (wydzielonej z asfaltu typu 20/30) w toluenie, dichlorometanie lub tetrahydrofuranie stosując niewielkie podciśnienie. Po zaimpregnowaniu całości warstewki adsorbentu wypełnienie kolumnki SPE przemywano rozpuszczalnikiem stosowanym podczas impregnacji do uzyskania bezbarwnego przesączu. Kolumnki pozostawiono do wyschnięcia w temperaturze pokojowej i sfotografowano.

5.3.11 Pilotowe badania retencji i selektywności rozdzielania techniką planarnej chromatografii cienkowarstwowej z użyciem impregnowanych i nieimpregnowanych materiałami asfaltenowymi płytek TLC

5 µl mieszaniny rozdzielanych substancji testowych nakładano z roztworu w dichlorometanie na płytki TLC za pomocą mikrostrzykawki zachowując centymetrowy odstęp pomiędzy krawędziami

płytki i plamkami. Nakładane plamki zawierały odpowiednio: 1) olej syntetyczny 5 typu polialfaolefinowego tzw. PAO 6 (30 µg), 1-metylnaftalen (50 µg), fenantren (10 µg), piren (6 µg), benzo(a)piren (6 µg); 2) olej bazowy- SAE 30 (50 µg); 3) skwalan (30 µg), skwalen (30 µg), antracen (10 µg), 9-metyloantracen (10 µg), chryzen (2 µg). Chromatogramy TLC rozwijano w szklanej komorze nasyconej oparami fazy ruchomej (o trzech wewnętrznych ścianach wyłożonych bibułą filtracyjną) n-heksanem do 100% efektywnej wysokości warstwy sorbentu. Po rozwinięciu chromatogramu płytkę TLC suszono przez 15 minut w suszarce o temperaturze 105°C. Wizualizacja odbywała się w świetle widzialnym oraz w świetle o 254 i 365 nm długości fali. Podczas każdego etapu wizualizacji wykonywano fotografie.

Obliczono stukrotność współczynnika opóźnienia (hRf) wykorzystując zależności (29), gdzie: a – odległość środka określonej plamki od linii startu [mm], b – odległość wyznaczana przez tzw. czoło fazy ruchomej [mm].

$$hRf = Rf \cdot 100 = \left(\frac{a}{b}\right) \cdot 100 [-] \quad (29)$$

Wpływ impregnacji powierzchni żelu krzemionkowego na retencję określono obliczając wartość bezwzględną rozstępu współczynników opóźnienia hRf z zależności (30). Indeksy „0” oraz „i” odpowiadają nieimpregnowanej oraz impregnowanej powierzchni adsorbentu.

$$R = |hRf_0 - hRf_i| [-] \quad (30)$$

5.3.12 Wypełnianie kolumn chromatograficznych HPLC żelem krzemionkowym Si60 wysokociśnieniową techniką zawieszinową na mokro

Opróżnione kolumny chromatograficzne o wymiarach 250x4 mm przed napełnianiem zanurzono w izopropanolu i umieszczono na około 30 minut w łaźni ultradźwiękowej w celu oczyszczenia ich wewnętrznej powierzchni. Kolumny wypełniano żelem krzemionkowym Si 60 (5 µm) zawieszonym w n-heptanie (3 g w 55 ml) stosując standardową technikę wypełniania „na mokro” kolumn HPLC i n-heptan jako ciecz wypychającą [238][239]. Przed wprowadzeniem zawiesiny do kolumny poddawano ją przez 5 minut działaniu ultradźwięków. Podczas wypełniania stosowano przyrost ciśnienia około 10 MPa na minutę do osiągnięcia maksymalnego ciśnienia 60 MPa. Takie ciśnienie było utrzymywane do wypłynięcia z kolumny od 100 do 200 ml cieczy wypychającej.

5.3.13 Aktywacja powierzchni sorpcyjnej

Przez kolumny pompowano eluent (n-C₆ do HPLC) o objętości co najmniej 100-120 wartości objętości kolumny do momentu, w którym dwa następujące po sobie chromatogramy rozdzielania mieszaniny wzorcowej złożonej z cykloheksanu, o-ksylenu, 1-metylnaftalenu i fenantrenu nałożyły się na siebie dla ostatniego piku (fenantrenu) z dokładnością do 0,05 min.

5.3.14 Impregnacja żelu krzemionkowego asfaltenami/ frakcjami asfaltenowymi „in situ” w kolumnie chromatograficznej HPLC

Przez kolumny wypełnione żelem krzemionkowym pompowano czysty toluen w celu zapewnienia zwilżenia powierzchni sorpcyjnej, w przypadku ewentualnego wyschnięcia wypełnienia przygotowanej kolumny oraz wymycia wcześniej stosowanego jako fazy ruchomej n-heksanu. Następnie wprowadzano do kolumny około 10 ml roztworu impregnującego określonego asfaltenu/ frakcji asfaltenowej w toluenie o stężeniu 20 mg/ml (w przypadku asfaltenów z asfaltu naturalnego również 10 mg/ml). Nadmiar materiału asfaltenowego z przestrzeni między- i wewnątrz-ziarnowej wymywano toluenem. Wówczas, gdy ciecz na wylocie z kolumny stała się bezbarwna wylot z kolumny przyłączono do detektora UV-Vis i kontynuowano przemywanie do ustabilizowania się wartości absorpcji fali światła powyżej 285 nm. Niektóre kolumny impregnowane roztworem materiału asfaltenowego w toluenie, po dokonaniu ustalonego programu ich badań, przemywano dodatkowo dichlorometanem, lub tetrahydrofuranem w celu desorpcji mniej polarnej części sorbowanego asfaltenu/ frakcji asfaltenowej. Po wyrównaniu się linii bazowej kolumny kondycjonowano n-heksanem (wg procedury opisanej w podpunkcie 5.3.13).

5.3.15 Badanie sprawności wypełnień i kolumn HPLC z eliminacją dyspersji pozakolumnowej

Sprawność przygotowanych kolumn chromatograficznych wypełnionych żelem krzemionkowym Si60 5µm przed i po impregnacji materiałami asfaltenowymi określano na podstawie zbadania dyspersji o-ksylenu, 1-metylonaftalenu i fenantrenu z n-heksanem jako fazą ruchomą (eluentem) dla natężenia przepływu 1,5 ml/min. Skorygowane wartości liczby pól teoretycznych obliczano na podstawie zależności (21) znajdującej się w podpunkcie 2.4.3 części literaturowej po odjęciu tak zwanych efektów pozakolumnowych $w^{2}_{1/2\text{ext}}$, których wartość liczbową wyznacza się jako wartość wyrazu wolnego (b) w równaniu prostej $w^{2}_{1/2} = a \cdot t_{R}^{2} + b$ [min].

Wysokość równoważną półce teoretycznej opisującą dyspersję wyłącznie w wypełnieniu kolumny obliczono natomiast z zależności (20) w miejscu LPT podstawiając wartość uwzględniającą efekty pozakolumnowe LPT_{ext} :

5.3.16 Badanie retencji, selektywności i rozdzielczości kolumn chromatograficznych

Testowe organiczne związki chemiczne eluowane były pojedynczo, bądź w mieszaninach w temperaturze 35°C i przepływie fazy ruchomej wynoszącym 1,5 ml/min w warunkach izokratycznych z n-heksanem bądź n-heksanem w 90% nasyconym wodą jako fazą ruchomą. Stosowano dwa szeregowo połączone detektory – nadfioletu (UV) i światła widzialnego (VIS) z matrycą fotodiodową (DAD) (ang. *Ultra Violet Visible Diode Array Detector* UV-Vis/DAD) oraz RID. Wartości czasu retencji składników testowanej mieszaniny absorbujących UV odczytywane były na podstawie chromatogramu zarejestrowanego przez detektor UV-Vis/DAD. Niewykazujących absorpcji w zakresie 200-800 nm odczytywano z chromatogramu detektora refraktometrycznego (RID) po odjęciu wartości czasu opóźnienia transportowego między w/w detektorami. Wartości czasu retencji zestawione w tabelach są wartościami średnimi otrzymanymi w wyniku dwóch rozdzielań, dla których różnica wartości czasu retencji wynosiła nie

więcej niż 0,05 min. Czas martwy (t_0) dla każdej ze stosowanych kolumn HPLC wyznaczano jako czas elucji n-heptanu.

5.3.16.1 Wyznaczanie współczynnika retencji i selektywności

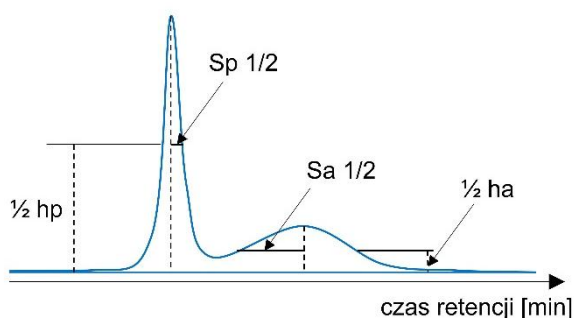
Współczynnik retencji k oraz współczynnik selektywności α wyznaczono na podstawie zależności (23) i (24) opisanych w podpunkcie 2.4.4 części teoretycznej niniejszej pracy. Współczynnik selektywności wyznaczano zawsze dla par związków chemicznych (ich pików) w kolejności elucji w kolumnie wypełnionej żelalem krzemionkowym W przypadku zmiany kolejności elucji w kolumnie względem kolumny odniesienia określoną wartość alfa obliczano zgodnie z definicją „ k_2/k_1 ”, aby alfa było zawsze większe od 1 i wartości zapisywano ze znakiem „-” minus, co informuje o zmianie kolejności elucji.

Selektywność w obrębie wybranej grupy węglowodorów (PNO, mA, dA, pA) obliczano jako stosunek wartości współczynnika retencji węglowodoru eluowanego najpóźniej do wartości współczynnika retencji węglowodoru eluowanego najwcześniej w obrębie jednej grupy. Selektwność pomiędzy grupami (mA/PNO, dA/mA, pA/dA) obliczano natomiast jako stosunek współczynnika retencji węglowodoru eluowanego najwcześniej w swojej grupie do współczynnika retencji węglowodoru eluowanego najpóźniej w grupie mniej polarnych węglowodorów.

5.3.16.2 Pojęcie i wyznaczanie grupowej rozdzielczości w odniesieniu do wybranych par i grup węglowodorów

Dla oceny selektywności grupowego rozdzielania oleju bazowego SAE 30 i oleju maszynowego LAN 68 w badanych kolumnach chromatograficznych wprowadzono pojęcie rozdzielczości grupowej pomiędzy węglowodorami parafinowymi ($S=P+N$) a aromatycznymi (A) – dokładniej mono-aromatycznymi ($R_{P/A}$). Rozdzielczość grupową obliczano z zależności (31), gdzie: t_a i t_p – maksimum pików grupy węglowodorów aromatycznych i parafin, $S_{p1/2}$ – szerokość (drugiej) opadającej „połowy” pików parafin, $S_{a1/2}$ – szerokość (pierwszej) wznoszącej „połowy” pików węglowodorów aromatycznych.

$$R_{PA} = \frac{t_a - t_p}{S_{p1/2} + S_{a1/2}} \quad [-] \quad (31)$$



Rycina 5-3 Ilustracja sposobu wyznaczania grupowej rozdzielczości.

6 WYNIKI I DYSKUSJA

6.1 *Badania nad opracowaniem metodyki wydzielenia, oczyszczania i badania techniką TLC/ TLC-FID składu grupowego oraz czystości asfaltenów/ frakcji asfaltenowych*

Pierwszym etapem części eksperymentalnej były badania nad metodyką wydzielenia, oczyszczania, oceny i oznaczania czystości asfaltenów/ frakcji asfaltenowych z wykorzystaniem technik TLC, TLC-FID i innych. Badano skład grupowy i inne charakterystyki w odniesieniu do właściwości materiałów naftowych, z których zostały wydzielone. Jako surowce wykorzystano wybrane nielotne produkty z rosyjskiej ropy naftowej Rebco: pozostałość po destylacji próżniowej (PP), utleniany asfalt na nawierzchnie drogowe typu 35/50 (35/50), w wysokim stopniu utleniany tzw. asfalt przemysłowy typu 20/30 (20/30), asfalt powstały po ekstrakcji propanem pozostałości po destylacji próżniowej ropy naftowej – tzw. fluks (FI) i asfalt naturalny (N). Materiały do badań wydzielono na drodze określenia w nich zawartości tzw. maltenów. Wyżej wymienione surowce, których charakterystyka jest przedstawiona w podrozdziale 5.1.1, otrzymano dzięki uprzejmości LOTOS SA (aktualnie Rafineria Gdańska Sp. z o.o.).

6.1.1 *Badania nad metodyką wydzielenia i oczyszczania asfaltenów/ frakcji asfaltenowych*

Wstępne badania wykonano w oparciu o jednoetapowe procedury wydzielenia „asfaltenów” opisane w normach ASTM D3279-97 pt., „Standard Test Method for *n*-Heptane Insolubles” [11] oraz ASTM D4124-01 pt., „Standard Test Methods for Separation of Asphalt into Four Fractions” [124] Norma ASTM D3279-97 dotyczy badania zawartości asfaltenów jako frakcji nierozpuszczalnej w *n*-heptanie (*n*-C₇) wytrączanych „na gorąco” w temperaturze bliskiej temperaturze wrzenia *n*-C₇ z takich materiałów naftowych jak: stałe i półstałe asfalty naftowe o niewielkiej ilości materii mineralnej oraz olejów napędowych, opałowych i ropy naftowej. Norma ASTM D4124-01 dotyczy badania składu grupowego materiałów naftowych o charakterze asfaltów w konwencji SARA. W wersji z roku 2001 i wcześniejszych wykorzystuje „gorący” *n*-heptan do precypitacji asfaltenów, w ostatniej ASTM D4124-09 z 2018 roku do wytrącania asfaltenów stosowany jest izooktan (*i*-C₈) w podwyższonej temperaturze. W innej literaturze normalizacyjnej oraz w publikacjach w czasopiśmie naukowych jako precypitant zaleca się alternatywnie: „gorący” *n*-heptan, izo-oktan albo *n*-pentan w temperaturze pokojowej. W obu opisanych Normach proporcja masy materiału, z którego wytrąca się asfalteny/ frakcje asfaltenowe do objętości precypitanta wynosi 1:100 m/v. Norma ASTM D4124-01 wykorzystuje znacznie większą masę asfaltu (do 13 g) i charakteryzuje się w porównaniu z ASTM D3279-97 rozbudowaną procedurą oczyszczania wydzielonej frakcji asfaltenów. Uwzględnia ona poza „klasycznym” kilkukrotnym przemyciem wytrąconego osadu zimnym precypitantem ogrzewanie wstępnie otrzymanych asfaltenów z *n*-heptanem, filtrowanie ich na gorąco i ponowne przemywanie do uzyskania bezbarwnego przesączu.

Systematyczne badania nad warunkami wydzielania asfaltenów wykonano dla przemysłowego asfaltu typu 20/30 – w wysokim stopniu utlenianego w procesie oksydacji w Rafinerii. Badanymi czynnikami precypitującymi były: n-heptan albo tzw. izomeryzat zawierający przede wszystkim izo-pentany i izo-heksany, również otrzymany dzięki uprzejmości LOTOS SA (Rafinerii Gdańskiej Sp. z o.o.).

Procedura wg normy ASTM D3279-97 jest stosunkowo prosta i szybka, dotyczy jednak jednorazowego użycia 1 grama próbki asfaltu. To w przypadku zawartości asfaltenów w asfaltach na poziomie około 20% m/m oznaczało by wydzielenie jedynie około 200 mg frakcji asfaltenowej. To dużo za mało na potrzeby badań niniejszej pracy, nawet przy powiększeniu skali wydzielania. Uzyskanie potrzebnych minimum 5 g asfaltenów/ frakcji asfaltenowych z każdego rodzaju asfaltu wymagałoby wielokrotnego powtarzania procedury wydzielania. Wstępne badania wykonane według procedury ASTM D3279 ze zwiększeniem naważki surowca pokazały, że przemywanie placka filtracyjnego kilkoma porcjami czynnika precypitującego z całą pewnością nie pozwoliło na usunięcie całości żywic okludowanych wewnątrz mikrokrystalicznej struktury asfaltenów.

W praktyce postępowanie badawcze było inne, niż w myśl wyżej wymienionych Norm, w jakimś stopniu zbliżone do procedury ASTM D3279-97, ale w warunkach większej niż przewiduje metodyka skali. Badano dwie proporcje surowca do czynnika precypitującego 100 oraz 40 mililitrów na gram asfaltu. Postąpiono w ten sposób na podstawie doniesień literaturowych informujących, że w zakresie proporcji masy asfaltu do precypitanta od 1:100 m/v do 1:40 m/v praktycznie nie zmieniał się odsetek wydzielonych asfaltenów [135,186]. Uznano, że proporcja 1:40 m/v może być korzystnym kompromisem pomiędzy masą uzyskiwanego osadu, jego czystością, a objętością zużywanych do precypitacji rozpuszczalników organicznych. Zmniejszenie proporcji z jednoczesnym wykorzystaniem trzy litrowej szklanej kolby pozwoliło na zwiększenie jednorazowej masy wsadu (asfaltu) do 40 g. Spowodowało to istotny wzrost zanieczyszczenia asfaltenów maltenami, prawdopodobnie głównie żywicami. Tworzący się podczas filtracji placek filtracyjny był zwarty, co bardzo utrudniało przemywanie osadu. W konsekwencji konieczne stało się wzruszanie osadu i wykorzystanie znacznych objętości czystego precypitanta (rzędu kilkuset mililitrów, ~500 ml) zanim udało się uzyskać transparentny eluat.

Badano również możliwość wydzielania frakcji asfaltenowej w temperaturze pokojowej. Około szesnastogodzinne mieszanie surowca z precypitantem spowodowało całkowite rozpuszczenie się frakcji maltenów. Zaletą metody był brak konieczności dozoru, wadą brak dekantacji zawiesiny frakcji asfaltenowej, co znacznie utrudniało i wydłużało czas filtracji. Ostatecznie zdecydowano się na godzinne utrzymywanie w temperaturze wrzenia surowca z czynnikiem precypitującym pod chłodnicą zwrotną. W praktyce, ze względu na dużą masę surowca przekładającą się na znaczną objętość precypitanta, zastosowano około dwugodzinny kontakt surowca z czynnikiem precypitującym. Następnie okres nocny wykorzystano na ługowanie i sedymentację, co w znaczący sposób ułatwiło filtrację.

W części eksperymentów do wydzielania frakcji asfaltenowych zastosowano izomeryzat, ze względu na jego nieodpłatną dostępność z grupy LOTOS SA (Rafinerii Gdańskiej Sp. z o.o.), a także niską lepkość i gęstość, co powinno ułatwić przemywanie osadu na filtrze i dekantację.

Wykazano, że precypitacja asfaltenów z udziałem izomeryzatu prowadzi do znacznego zwiększenia odsetku uzyskiwanego materiału, co najprawdopodobniej wynika z ograniczonej rozpuszczalności żywic w izomeryzacie w temperaturze pokojowej i współstrącania się ich łącznie z asfaltenami.

W tabeli 6-1 przedstawiono zestawienie zastosowanych sposobów postępowania wraz z odsetkiem wydzielonego osadu.

Tabela 6-1 Zestawienie warunków operacyjnych zastosowanych w badaniach nad metodyką wydzielenia frakcji asfaltenowej z asfaltu typu 20/30 oraz uzyskane w wyniku precypitacji średnie wartości odsetku wydzielonego osadu.

| Oznaczenie metodyki | Warunki precypitacji | Warunki filtracji i operacje dodatkowe | Odsetek wydzielonego osadu – WO [%] |
|--------------------------------|--|--|-------------------------------------|
| 1h 100 (ASTM D3279-97) | 0,5-1,3 g asfaltu, n-heptan (n-C ₇) w proporcji 1:100 m/v, utrzymywanie w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną 15-30 min, schładzanie 60 min | filtrowanie w temperaturze 38-49°C, trzykrotne przemywanie osadu 10 ml n-C ₇ | 18,4 (0,4) ² |
| 1h 100* (ASTM D4124-01) | 11-13 g asfaltu, n-C ₇ w proporcji 1:100 m/v, utrzymywanie w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną ok 60 min, schładzanie przez noc | filtrowanie, dodanie do osadu 150 ml n-C ₇ , utrzymywanie w temperaturze wrzenia 30 min i filtrowanie na gorąco przez świeży filtr, przemywanie osadu do momentu uzyskania bezbarwnego filtratu | 17,4 (1,1) ² |
| 1h 40 | ~25 g asfaltu, n-C ₇ w proporcji 1:40 m/v, utrzymywanie w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną 60 min, schładzanie 60 min | filtrowanie, przemywanie osadu do odbarwienia spływającego przesączu | 20,3 (1,0) ⁷ |
| 1i 40 | ~25 g asfaltu, izomeryzat w proporcji 1:40 m/v, utrzymywanie w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną 60 min, schładzanie 60 min | filtrowanie, przemywanie osadu do odbarwienia spływającego przesączu | 29,3 (0,5) ² |
| 1i 100 | ~10 g asfaltu, izomeryzat w proporcji 1:100 m/v, utrzymywanie w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną 60 min, schładzanie 60 min | filtrowanie w temperaturze 38-49°C, trzykrotne przemywanie osadu 10 ml izomeryzatu | 26,9 (0,1) ² |
| 16h 40 | ~25 g asfaltu, n-C ₇ w proporcji 1:40 m/v, mieszanie w temperaturze pokojowej 16 godz. | filtrowanie, przemywanie osadu do odbarwienia spływającego przesączu | 26,7 (0,7) ⁶ |
| 16i 40 | ~25 g asfaltu, izomeryzat w proporcji 1:40 m/v, mieszanie w temperaturze pokojowej 16 godz. | filtrowanie, przemywanie osadu do odbarwienia spływającego przesączu | 30,6 (0,4) ⁴ |

W nawiasach przedstawiono wartości odchylenia standardowego dla liczby powtórzeń określonych wartością indeksu górnego przyległą do nawiasu.

Na podstawie danych zebranych w tabeli 6-1 widać, że obie standardowe metodyki normowe prowadzą do zbliżonego odsetku wydzielonych asfaltenów. Dodatkowo, zmiana proporcji z 1/100 do 1/40 m/v wiąże się z określonym zwiększeniem odsetku wytrąconych asfaltenów. To sugeruje zanieczyszczenie wydzielonej frakcji, głównie żywicami (R), być może również węglowodorami

aromatycznymi (A) i nasyconymi (S). Zastosowanie izomeryzatu jako precypitanta prowadzi do uzyskania wyższego odsetku wydzielonego osadu, niż z zastosowaniem n-heptanu. Wydzielone asfalteny są prawdopodobnie bardziej zanieczyszczone współstrąconymi albo okludowanymi wewnątrz maltenami. Powyższe wyniki pokazują też, że znormalizowane procedury ASTM D4124-01 i ASTM D3279-97 w pewnym stopniu „zawyżają” rzeczywistą zawartość asfaltenów/ frakcji asfaltenowych w przypadku badania tymi metodami niskolotnych materiałów naftowych, między innymi asfaltów, o znacznych zawartościach asfaltenów.

Na podstawie danych w tabeli 6-1 oraz oceny czystości wydzielonych frakcji asfaltenowych z zastosowaniem stopniowego rozdzielania techniką TLC (ryciny 6.1 do 6.4 w dalszej części pracy) można stwierdzić, że każdy produkt jednoetapowego wydzielania frakcji asfaltenowej, niezależnie od warunków wydzielania zamieszczonych w tabeli 6-1 zawiera malteny. Na chromatogramach TLC widoczne są składniki grupy A oraz R wykazujące fluorescencję w świetle UV 365 nm, oraz najprawdopodobniej również składniki grupy węglowodorów nasyconych (niewidocznej na chromatogramach TLC pod lampą 365 nm, gdy żel krzemionkowy na płytce TLC nie był impregnowany solą berberyny).

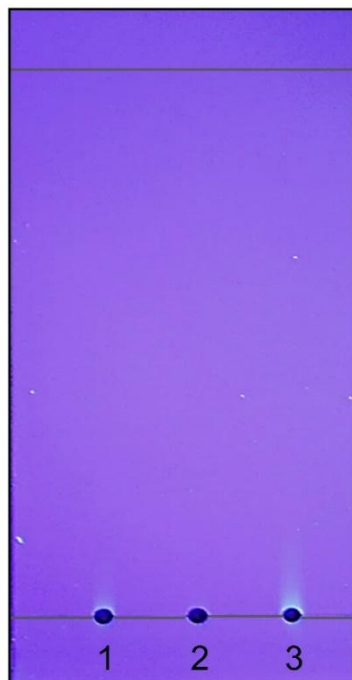
6.1.2 Badania nad opracowaniem procedury oczyszczania asfaltenów/ frakcji asfaltenowych w aparacie Soxhleta

Opisane wyniki badań i wynikające z nich wnioski spowodowały podjęcie badań nad opracowaniem własnej metodyki dodatkowego oczyszczania asfaltenów/ frakcji asfaltenowych, w istocie ługowania maltenów współstrąconych razem z oraz okludowanych asfaltenami w aparacie Soxhleta. Zaproponowana procedura wydzielania znacznych ilości asfaltenów i frakcji asfaltenowych powinna być możliwie mało pracochłonna oraz zapewniać zadowalającą czystość dla dalszych badań otrzymywanych asfaltenów/ frakcji asfaltenowych. Dla zwiększenia jednorazowej masy wsadu (surowca) do 40 g wykorzystano 3 litrową szklaną kolbę aparatu Soxhleta. Jak opisano w pracach naukowych dotyczących otrzymywania asfaltenów w postaci mikrokystalicznej tego typu ekstrakcja prowadzi do otrzymania najmniejszej masy wytrąconych asfaltenów przy jednocześnie wysokiej ich czystości i najwyższej masie molowej [100,146].

Wykonano porównawcze badania nad zastosowaniem do finalnego oczyszczania materiału asfaltenowego, handlowego n-heksanu do HPLC oraz n-heksanu w 95% nasyconego wodą (według procedury opisanej w punkcie 5.3.1 części metodycznej). Postępowanie polegało na podzieleniu asfaltenów z pozostałości próżniowej na trzy części. Jedną poddano przemywaniu 250 ml n-heksanu w niewielkich porcjach na sączku, dwie kolejne ekstrakcji w aparacie Soxhleta, z tym, że w jednym przypadku ekstrahentem był handlowy n-heksan do HPLC produkcji Merck o zawartości wody ok. 24 ppm w drugim n-heksan do HPLC w 95% nasycony wodą. Ekstrakcje prowadzono przy zachowaniu w proporcji ekstrahent/ asfalteny wynoszącej około 60:1 v/m przez okres 48 godzin. Po wysuszeniu zawartość gilzy zważono i zbadano stopień oczyszczenia.

Na rycinie 6-1 zamieszczono fotografię plamek asfaltenów wydzielonych z pozostałości próżniowej naniesionych na płytkę TLC z żelem krzemionkowym poddanych: 1 – wielokrotnemu przemywaniu na sączku zimnym n-heksanem (ok 250mL); 2 – 48-ośmio godzinnej ekstrakcji w

aparacie Soxhleta n-heksanem w 95% nasyconym wodą; 3 – 48-ośmio godzinnej ekstrakcji w aparacie Soxhleta n-heksanem do HPLC, po pięciokrotnym rozwinięciu chromatogramu n-heksanem nasyconym w 95% wodą. Fotografję wykonano w świetle lampy UV 365 nm, masa każdej próbki wynosiła 10µg.



Rycina 6-1 Fotografia płytki TLC SiO₂ F₂₅₄ z nałożonymi plamkami startowymi asfaltenów wydzielonych z pozostałości próżniowej (PP) rozwiniętych pięciokrotnie n-heksanem nasyconym w 95% wodą do 100% efektywnej wysokości płytki TLC. Asfalteny po wydzieleniu poddano: 1 – 48-ośmio godzinnej ekstrakcji w aparacie Soxhleta n-heksanem do HPLC, 2 – 48-ośmio godzinnej ekstrakcji w aparacie Soxhleta n-heksanem w 95% nasyconym wodą, 3 – przemywaniu 250 ml n-heksanu w niewielkich porcjach. Wizualizacja w świetle lampy 365 nm. Masa próbek 10 µg.

W przypadku próbki „2” oczyszczanej n-heksanem nasyconym w 95% wodą najmniejsza intensywność jasno niebieskiej fluorescencji powyżej i na obrzeżu plamki asfaltenów wskazuje, że jest to najbardziej korzystna ciecz dla finalnego oczyszczania asfaltenów/ frakcji asfaltenowych z zastosowaniem ekstrakcji w aparacie Soxhleta. Przyczynia się do najbardziej efektywnej ekstrakcji węglowodorów aromatycznych z przestrzeni materiału asfaltenowego, więc do najwyższego stopnia oczyszczenia z maltenów. Być może nieco podwyższona zawartość wody w n-heksanie sprzyja obniżeniu okluzji innych grup składników przez nierozpuszczalne w nim materiały asfaltenowe. W konsekwencji, zdecydowano się na stosowanie n-heksanu w 95% nasyconego wodą na etapie finalnego oczyszczania asfaltenów/ frakcji asfaltenowych z zastosowaniem ekstrakcji w aparacie Soxhleta .

6.1.3 Wydzielanie i oczyszczanie asfaltenów/ frakcji asfaltenowych z różnych materiałów naftowych

W tabeli 6-2 zestawiono procentowe zawartości asfaltenów i frakcji asfaltenowych w surowcach asfaltenowych badanych w niniejszej pracy. Pierwsza kolumna dotyczy materiałów wydzielonych z zastosowaniem procedury polegającej na utrzymywaniu roztworu z n-heptanem

w proporcji 1:40 m/v w temperaturze wrzenia precypitanta przez godzinę. Zawiesinę pozostawiano następnie na około 16 godzin w ciemnym pomieszczeniu, a po tym czasie dwukrotnie filtrowano przez średniej gradacji sączek celulozowy. Wydzielony osad (WO) przemywano wstępnie niewielkimi porcjami n-heptanu do uzyskania możliwie czystego przesączu i suszono. W drugiej kolumnie zamieszczono rezultaty otrzymane w wyniku ekstrakcyjnego oczyszczania wydzielonego materiału nasyconym w 95% wodą n-heksanem w aparacie Soxhleta przez 48 godzin (Asph). Dokładny opis metodyki wydzielania oraz oczyszczania asfaltenów i frakcji asfaltenowych znajduje się w podpunkcie 5.3.2 części metodycznej niniejszej pracy.

Tabela 6-2 Procentowe zawartości asfaltenów i frakcji asfaltenowej wydzielonych z różnych źródeł metodyką precypitacji i oczyszczania ekstrakcyjnego w aparacie Soxhleta opisaną w podpunkcie 5.3.2.

| Surowiec | Odsetek wydzielonego w wyniku precypitacji osadu – WO [%] | Odsetek uzyskanych po oczyszczeniu ekstrakcyjnym asfaltenów/ frakcji asfaltenowych – Asph [%] |
|--|---|---|
| pozostałość próżniowa (PP) | 8,5 (0,3) | 5,2 |
| asfalt typu 35/50 (35/50) | 17,2 | 15,3 |
| asfalt typu 20/30 (20/30) | 19,2 | 17,5 |
| rafinat po ekstrakcji propanem pozostałości z próżniowej destylacji ropy naftowej- tzw. Fluks (FI) | 22,7 (0,3) | 20,8 |
| asfalt naturalny (N) | 76,0 | 72,7 |

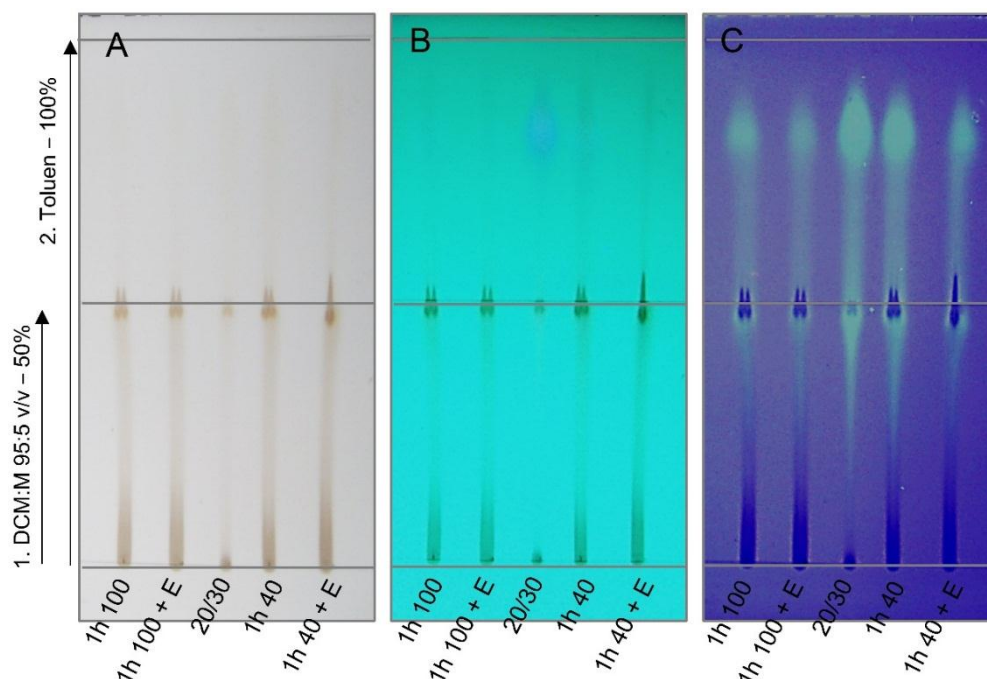
W przypadku pozostałości próżniowej i tak zwanego fluksu odsetek wydzielonego osadu jest średnią z odpowiednio 4 i 2 powtórzeń, wartość odchylenia standardowego zapisano w nawiasie.

Wyniki badań zamieszczone w tabeli 6-2 wskazują, że oczyszczanie w aparacie Soxhleta prowadzi do zmniejszenia udziału procentowego asfaltenów, tzn. do dodatkowego usunięcia rozpuszczalnych w n-heptanie nieasfaltenowych składników materiału. Uzyskane wyniki wskazują także, że asfalt naturalny charakteryzuje się najwyższym udziałem asfaltenów. Jednocześnie zawiera najmniejszy udział składników usuwanych w trakcie oczyszczania w aparacie Soxhleta.

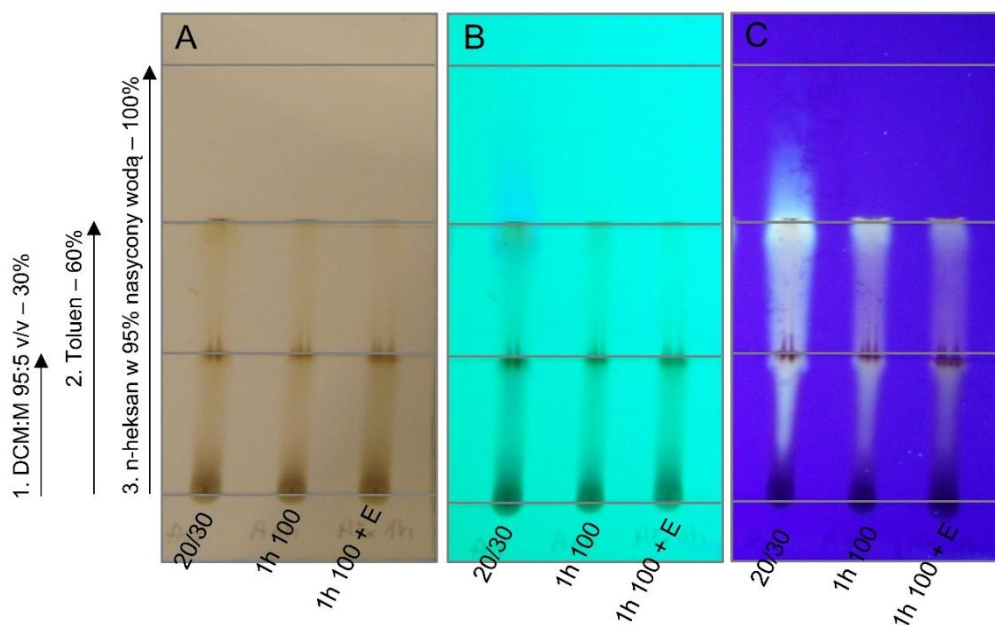
6.1.4 Badania nad wykorzystaniem chromatografii cienkowarstwowej (TLC) do oceny składu grupowego i czystości asfaltenów/ frakcji asfaltenowych w odniesieniu do materiałów naftowych, z których je wydzielono

Technikę chromatografii cienkowarstwowej zastosowano do oceny składu grupowego wszystkich pięciu opisanych wcześniej materiałów naftowych oraz asfaltenów i frakcji asfaltenowych z nich wydzielonych zarówno przed, (WO) jak i po oczyszczaniu ekstrakcyjnym w aparacie Soxhleta (Asph). W badaniach wykorzystano płytki TLC typu F₂₄₅ – impregnowane fluoresceiną. Plamki rozwijane były trój- i dwustopniowo (z pominięciem trzeciego etapu rozwijania) w konwencji zmniejszania siły elucyjnej stosowanej fazy ruchomej w kolejności: dichlorometan:metanol 95:5 v/v, toluen, n-heksan w 95% nasycony wodą, zgodnie z metodyką opisaną w punkcie 5.3.3. Wizualizacja płytek TLC odbywała się: 1 – w świetle widzialnym, gdzie na linii startu widoczne są asfalteny i frakcje asfaltenowe przyjmujące barwę od ciemnobrunatnej do czarnej, a także część frakcji żywic o barwie jasnobrązowej; 2 – w świetle o długości fali 254 nm, gdzie uwidacznia się zszarzenie płytki typu SiO₂ F₂₅₄ w miejscach

występowania absorpcji tego rodzaju światła; 3 – w świetle o długości fali 365 nm, gdzie węglowodory aromatyczne oraz żywice wykazują błękitną fluorescencję.



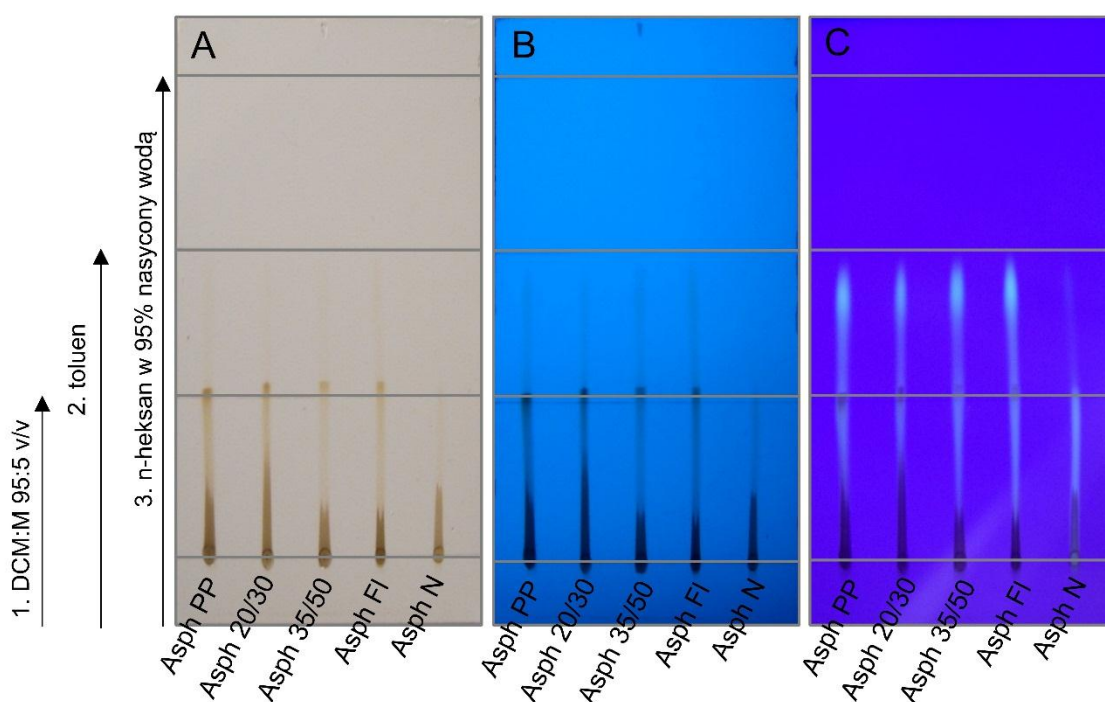
Rycina 6-2 Fotografie rozwiniętych na płytce TLC SiO₂ F₂₅₄ chromatogramów frakcji asfaltenowych wydzielonych z asfaltu typu 20/30 podczas 1-dno godzinnej precypitacji n-heksanem w proporcji 1:100 m/v (1h 100) i 1:40 m/v (1h 40) podanych dodatkowemu oczyszczaniu ekstrakcyjnemu w aparacie Soxhleta n-heptanem w czasie 48-ośmiu godzin (1h 100 + E, 1h 40 + E), oraz asfaltu typu 20/30 – surowca (20/30). Wizualizacja w świetle: A – widzialnym, B – 254 nm i C – 365 nm. Kolejność rozwijania: DCM:MeOH 95:5 v/v – 50% efektywnej długości sorbentu, toluen – 100%. Masa próbki: 10 µg.



Rycina 6-3 Fotografie rozwiniętych na płytce TLC SiO₂ F₂₅₄ chromatogramów: asfaltu typu 20/30 (20/30) oraz wydzielonej z niego odczas 1-dno godzinnej precypitacji n-heksanem w proporcji 1:100 m/v frakcji asfaltenowej (1h 100) poddanej dodatkowemu oczyszczaniu ekstrakcyjnemu w aparacie Soxhleta n-heptanem w czasie 48-ośmiu godzin (1h 100 + E). Wizualizacja w świetle: A – widzialnym, B – 254 nm i C – 365 nm. Kolejność rozwijania: DCM:MeOH 95:5 v/v – 30% efektywnej długości sorbentu, toluen – 30%, n-heksan w 95% nasycony wodą – 100%. Masa próbki: 25 µg.

Na rycinach 6-2 i 6-3 przedstawiono przykłady chromatogramów TLC rozdzielania asfaltu drogowego typu 20/30 i asfaltenów z niego wydzielonych z zastosowaniem różnych metodyk opisanych dokładniej w tabeli 6-1 (podrozdział 6.1.1). Porównano wydzielenie frakcji asfaltenowych w zależności od zastosowanej proporcji surowca względem czynnika precypitującego (m/v): 1:100 i 1:40 dla jednogodzinnego kontaktu surowca z precypitantem w temperaturze jego wrzenia. Na przedstawionych chromatogramach widoczna jest niebieska fluorescencja węglowodorów aromatycznych w strefie rozwijania toluenem świadcząca o wydzieleniu znacznej ilości współstrączonych zanieczyszczeń. Nie tylko zmodyfikowana metodyka polegająca na zmniejszeniu proporcji czynnika precypitującego względem surowca, ale również norma ASTM D3279-97 (1h 100) nie prowadzi do uzyskania „czystych” asfaltenów/ frakcji asfaltenowych.

Na przedstawionych chromatogramach niebieska fluorescencja węglowodorów aromatycznych widoczna w strefie rozwijania toluenem dla plamek 1h 100 jest mniej intensywna niż dla plamki 1h 40. Wykorzystanie do wydzielenia asfaltenów/ frakcji asfaltenowych proporcjonalnie większej objętości n-alkanu prowadzi do uzyskania frakcji o większej czystości, wynika to z różnicy stężeń będącej siłą napędową. Na podstawie chromatogramów rozdzielania materiałów oznaczonych jako 1h 100 + E oraz 1h 40 + E można wnioskować, że oczyszczanie ekstrakcyjne wydzielonych frakcji asfaltenowych w aparacie Soxhleeta prowadzi do zmniejszenia masy współstrączanych zanieczyszczeń. Dokładne zbadanie stopnia oczyszczenia wymagałoby dokładniejszych badań.



Rycina 6-4 Fotografie rozwiniętych na płycie TLC SiO₂F₂₅₄ chromatogramów asfaltenów/ frakcji asfaltenowych wydzielonych i oczyszczonych wg procedury opisane w punkcie 5.3.2 z: Asph PP – pozostałości próżniowej, Asph 20/30 – asfaltu typu 20/30, Asph 35/50 – asfaltu typu 35/50, Asph FI – fluksu i Asph N – asfaltu naturalnego. Wizualizacja w świetle: A – widzialnym, B– 254 nm i C – 365 nm. Kolejność rozwijania: DCM:MeOH 95:5 v/v – 30% efektywnej długości sorbentu, toluen – 60%, n-heksan w 95% nasycony wodą – 100%. Masa próbki: 10 µg.

Rycina 6-4 przedstawia fotografie rozwiniętych chromatogramów asfaltenów i frakcji asfaltenowych pochodzących z różnych źródeł po ekstrakcyjnym oczyszczaniu w aparacie Soxhleta. Na podstawie uzyskanych wyników przypuszczać można, że asfalteny naturalne nie zawierają węglowodorów aromatycznych (A), lub zawierają je w znikomych ilościach. Dla frakcji wydzielonych z asfaltu typu 35/50 oraz tak zwanego fluksu w obszarze rozwijania mieszaniną DCM:MeOH 95:5 v/v zaobserwować można mniejsze, niż w przypadku innych materiałów jasnobrązowe pasmo żywic. Bez wątplenia tak zwane asfalteny naturalne charakteryzują się największą czystością wyrażoną poprzez najmniejszy udział węglowodorów należących do grupy A i R.

Szczegółowe wnioski tej części pracy traktować należy jedynie poglądowo, opierają się one bowiem na subiektywnej ocenie wzrokowej wielkości i intensywności barwy uwidocznionych plamek. Dla dokładnego określenia składu grupowego konieczne jest wykonanie badania z zastosowaniem detektora ilościowego np. płomieniowo – jonizacyjnego. Na podstawie przedstawionych chromatogramów wynika nie wątpliwie, że pomimo zastosowania procedur normowych i procedury własnej, połączonej dodatkowo z wielogodzinną ekstrakcją w aparacie Soxhleta wydzielone asfalteny i frakcje asfaltenowe charakteryzują się nadal znacznymi ilościami okludowanych zanieczyszczeń. W dalszej części pracy przedstawiona zostanie proponowana procedura wydzielania materiałów asfaltenowych prowadząca najprawdopodobniej do otrzymania czystych, nie zawierających zanieczyszczeń, asfaltenów.

6.2 Badania nad wykorzystaniem chromatografii cienkowsarstwowej z detektorem płomieniowo – jonizacyjnym (TLC-FID) do badania składu grupowego i czystości materiałów naftowych oraz asfaltenów i frakcji asfaltenowych z nich wydzielonych

6.2.1 Badania nad ustaleniem korzystnych warunków grupowego rozdzielania i rzetelnej analityki składu grupowego ciężkich produktów naftowych techniką TLC-FID w konwencji SARA

Z przeglądu literatury tej pracy wynika, że technika sprzężenia chromatografii cienkowsarstwowej z detekcją płomieniowo jonizacyjną TLC-FID jest od dawna zalecana w literaturze jako technika separacyjno – analityczna. Jako znormalizowana procedura (IP 469) została wprowadzona przez amerykański instytut nafty w zastosowaniu do badania w konwencji SARA składu grupowego asfaltów i podobnych produktów naftowych zawierających asfalteny [76]. Tak w literaturze publikacyjnej, jak i w procedurze opisanej w Normie IP 469 przewiduje się trójstopniowe rozwijanie chromatogramu TLC na pręciku kwarcowym pokrytym żelazem krzemionkowym Chrmarod SIII® o szczególnej preparatyce. Wykorzystywane fazy ruchome stosowane są w kolejności wzrostu siły elucyjnej oraz zmniejszania dystansu ich migracji wzdłuż pręcików w kolejnych etapach rozwijania chromatogramu TLC-FID. Na podstawie badań J. Gudebskiej [90] oraz wieloletnich doświadczeń prof. M. Kamińskiego wiadomo, że w przypadku rozdzielania grupowego asfaltów i innych materiałów zawierających w istotnym udziale asfalteny rozdzielanie stopniowe w konwencji SARA techniką TLC-FID, czy TLC powinno być prowadzone

w ten sposób, aby w pierwszym etapie rozwijania chromatogramu wszystkie składniki rozdzielanej mieszaniny były rozpuszczalne w fazie ruchomej. Według procedury IP 469 pierwszą fazą ruchomą jest n-heptan (n-C₇), w którym asfalteny (Asph) są całkowicie nierozpuszczalne, a żywice (R) – słabo rozpuszczalne. W konsekwencji w pierwszym etapie rozdzielania, w rezultacie okluzji przez asfalteny może mieć miejsce, pod wpływem fazy ruchomej n-C₇, migracja tylko części składników grup S, A oraz R. Będzie to powodowało nieprawidłowe rezultaty oznaczania składu grupowego, przede wszystkim „zaniżanie” zawartości grupy S i błędne zawartości grup A oraz R. Szczególnie w zastosowaniu TLC-FID do grupowego rozdzielania asfaltenów oraz badania ich składu grupowego i czystości omawiany efekt okluzji innych składników przez asfalteny w przestrzeni plamki startowej może mieć szczególnie istotne znaczenie. W ramach badań niniejszej pracy wykonano adekwatne badania, których wyniki i wnioski zostały poniżej przedstawione. Niezależnie od tychże wykonano podobne badania, których wyniki i wnioski są przedmiotem publikacji do Journal of Separation Science, znajdującej się w recenzji.

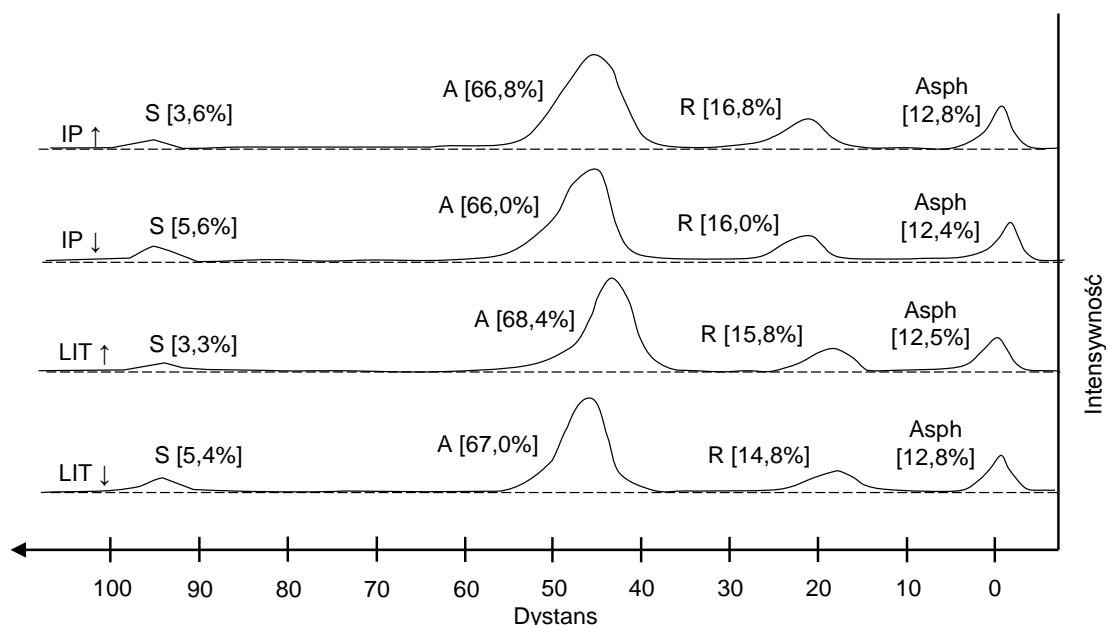
Zastosowano standardową procedurę opisaną w normie IP 469 (IP ↑) [76] oraz najczęściej wykorzystywaną w literaturze naukowej (LIT ↑). Obie polegają na trójstopniowym rozwijaniu chromatogramu fazami ruchomymi o wzrastającej sile elucyjnej przy jednoczesnym zmniejszaniu dystansu ich migracji wzdłuż pręcików na kolejnych etapach. W drugiej serii eksperymentów zastosowano odwrócenie sekwencji kolejności rozwijania chromatogramu TLC (IP ↓, LIT ↓) w taki sposób, aby pierwsza faza ruchoma w programie stopniowego rozwijania chromatogramu TLC była dobrym rozpuszczalnikiem wszystkich składników rozdzielanej mieszaniny, w tym asfaltenów.

W badaniach wykorzystano dwa rodzaje oksydowanego asfaltu (typu 35/50 i 50/70) oraz pozostałość próżniową (PP). Rozdzielanie materiałów nałożonych na pręciki Chromarod SIII® pokryte mikro ziarnistym żelazem krzemionkowym odbywało się z zastosowaniem czterech programów rozwijania chromatogramu TLC. Masa próbki wynosiła 20 µg (zgodnie z zaleceniami normy IP 469), a fazy ruchome stosowane były w następującej sekwencji:

- IP↑: n-heptan – 10 cm, toluen:n-heptan 8:2 v/v – 5 cm, DCM:MeOH 95:5 v/v – 2 cm;
- IP↓: DCM:MeOH 95:5 v/v – 2 cm, toluen:n-heptan 8:2 v/v – 5 cm, n-heptan – 10 cm;
- LIT↑: n-heksan – 10 cm, toluen – 5 cm, DCM:MeOH 95:5 v/v – 2,5 cm;
- LIT↓: DCM:MeOH 95:5 v/v – 2,5 cm, toluen – 5 cm, n-heksan – 2,5 cm.

Wszystkie parametry pracy aparatu oraz warunki wykonywania rozdzielania były zgodne z opisem w podrozdziale 5.3.4 sekcji metodyka, poza szybkością przesuwu głowicy detektora FID podczas aktywowania, wypalania oraz oczyszczania pręcików, która jak zaleca norma IP 469, wynosiła 40 s/pręcik.

Na rycinie 6-5 przedstawiono przykład wyniku rozdzielania grupowego asfaltu oksydowanego z zastosowaniem czterech opisanych metodyk. Przebiegi prezentowanych chromatogramów są do siebie zbliżone. Z zamieszczonych procentowych zawartości poszczególnych frakcji wynika, że odsetek węglowodorów nasyconych jest większy w przypadku zastosowania w pierwszej kolejności n-alkanu jako fazy ruchomej.



Rycina 6-5 Chromatogramy TLC-FID rozdzielania asfaltu oksydowanego typu 35/50 z zastosowaniem czterech (opisanych powyżej) metodyk wraz z obliczonymi na podstawie trzech powtórzeń średnimi wartościami grupowej zawartości węglowodorów (SARA).

W przypadku, gdy pierwsza stosowana faza stacjonarną nie rozpuszcza asfaltenów, i w niewielkim stopniu rozpuszcza żywice (IP ↑ i LIT ↑) dochodzi do okluzji. Z plamki startowej ekstrahowana jest z zastosowaniem n-alkanu tylko część składników w nim rozpuszczalnych. Okludowane składniki migrują wzdłuż pręcików dopiero, gdy jako faza ruchoma zastosowany zostanie toluen albo jego mieszanina rozpuszczająca zarówno asfalteny jak i żywice. Dochodzi wówczas do rozdzielania węglowodorów aromatycznych, które są w niewielkim stopniu zatrzymywane na żelu krzemionkowym. Mieszanina DCM:MeOH 95:5 v/v o wysokiej sile elucyjnej, stosowana w etapie trzecim, powoduje migrację wzdłuż pręcików Chromarod SIII® grupy polarnych żywic pozwalając na ich rozdzielanie się od asfaltenów.

Stosując w pierwszym etapie rozwijania chromatogramu fazę stacjonarną charakteryzującą się najwyższą siłą elucyjną (IP ↓ i LIT ↓), będącą dobrym rozpuszczalnikiem wszystkich składników badanej próbki (DCM:MeOH 95:5 v/v), zapobiega się zjawisku okluzji. Wzdłuż pręcików, w różnym stopniu, migrują wszystkie grupy węglowodorów poza frakcją asfaltenową pozostającą na linii startu. Zastosowanie toluenu lub jego mieszaniny z n-heptanem powoduje natomiast oddzielenie się od siebie asfaltenów i żywic. W ostatnim etapie rozwijania chromatogramu, n-alkanem do 100% efektywnej długości pręcików rozpuszczalne w fazie ruchomej węglowodory nasycone i aromatyczne rozdzielają się zgodnie z ich powinowactwem do fazy stacjonarnej.

Z przeprowadzonych badań wynika jednoznacznie, że pierwsza stosowana podczas stopniowego rozwijania chromatogramu faza ruchoma powinna być dobrym rozpuszczalnikiem wszystkich składników rozdzielanego materiału. Wykorzystanie n-alkanu migrującego na najdłuższym dystansie powoduje podwyższenie zawartości grupowej węglowodorów aromatycznych i żywic kosztem obniżenia zawartości węglowodorów nasyconych. Opisana zależność jest konsekwencją zjawiska okluzji grupy węglowodorów przez asfalteny, do której

dochodzi ponieważ n-alkan, będący eluentem o najniższej sile elucji, nie rozpuszcza asfaltenów, a w ograniczonym stopniu rozpuszcza węglowodory polarne (żywice).

6.2.2 Badania nad opracowaniem metodyki oznaczania składu grupowego materiałów charakteryzujących się dużą zawartością asfaltenów techniką TLC-FID

Pierwszych rozdzielań materiałów charakteryzujących się znaczącymi zawartościami asfaltenów i frakcji asfaltenowych dokonano, w oparciu o przedstawione powyżej badania porównawcze. Wykorzystano metodykę LIT↓ polegającą na zastosowaniu kolejno mieszaniny DCM:MeOH 95:5 v/v na dystansie 2,5 cm; toluenu na dystansie 5 cm oraz n-heksanu na dystansie 10 cm. Badania wykazały, że masa naniesionego materiału wynosząca 20 µg powoduje przeładowanie powierzchni sorpcyjnej. Zaobserwowano znaczne poszerzenie się piku asfaltenów wywołane przenoszeniem rozpuszczalnej w mieszaninie DCM:MeOH 95:5 v/v frakcji wzdłuż pręcików. Dodatkowo, w tych warunkach rozdzielania piki asfaltenów i frakcji żywic częściowo się na siebie nakładają.

W ramach badań nad uzyskaniem przebiegu chromatogramu TLC-FID, gdzie wszystkie piki rozdzielone będą do podstawy wprowadzono kilka modyfikacji. Zmniejszono masę nakładanego materiału do 5 µg w przypadku asfaltu naturalnego, asfaltów oksydowanych, pozostałości próżniowej i tak zwanego fluksu oraz do 2 µg w przypadku wydzielonych z nich asfaltenów/ frakcji asfaltenowych. Zwiększono dystans rozwijania mieszaniną DCM:MeOH do 3 cm, a toluenem do 6 cm. Zastąpiono n-heksan jego w 95% nasyconym wodą odpowiednikiem. Zredukowano prędkość przesuwu głowicy detektora FID podczas aktywacji, wypalania oraz oczyszczania powierzchni pręcików do 35 sekund – warunki te sugerowane wcześniej przez J. Gudebską [90], wpływają na zwiększenie czułości detektora [87–89].

Opracowana w ramach niniejszej pracy (opisana dokładniej w punkcie 5.3.4) metodyka badania składu grupowego produktów naftowych zawierających asfaltyny i samych asfaltenów/ frakcji asfaltenowych polega na zastosowaniu w pierwszym etapie rozdzielania jako fazy ruchomej mieszaniny DCM:MeOH 95:5 v/v na dystansie 3 cm, następnie toluenu na dystansie 6 cm, a w ostatnim etapie n-heksanu w 95% nasyconego wodą do 100% efektywnej długości powierzchni sorpcyjnej. W zależności od materiału masa naniesionej próbki wynosiła 2 albo 5 µg, a aktywacja/ „wypalanie” pręcików odbywało się w czasie 35 sekund dla poszczególnego pręcika Chromarod SIII®.

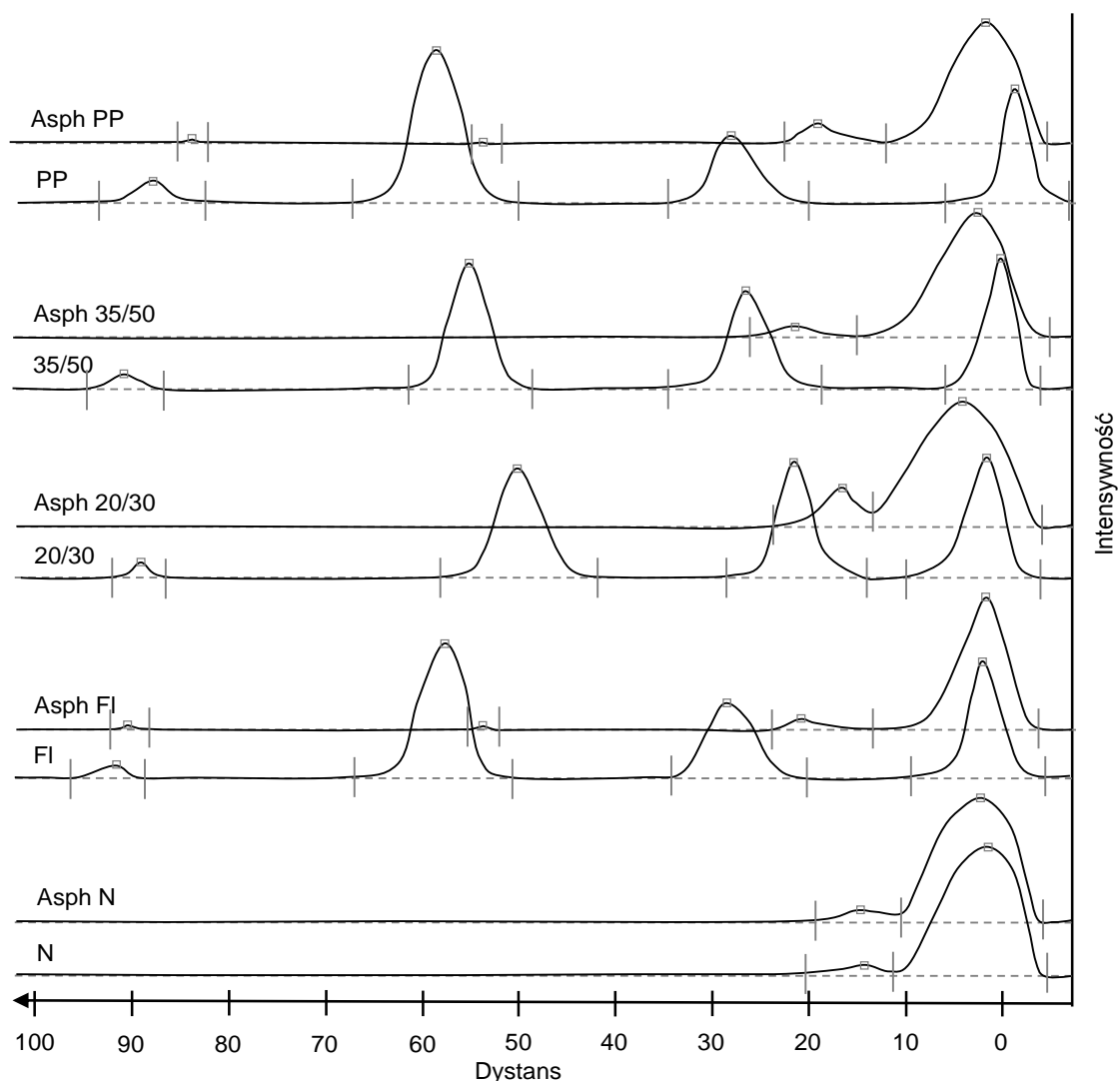
Podsumowując, w przypadku badania składu grupowego materiałów, gdy któryś ze składników próbki tworzy fazę stałą i jest całkowicie nierozpuszczalny w fazie ruchomej przewidzianej do stosowania w jednym z etapów stopniowego rozdzielania, taki rozpuszczalnik nie powinien być stosowany jako pierwszy. W odniesieniu do procedury IP 469 modyfikacji powinna zostać poddana nie tylko sekwencja stosowanych faz ruchomych ale również masa próbki asfaltu nakładana na pręcik z 20-stu do poniżej 10-ciu µg. W przypadku badania asfaltenów/ frakcji asfaltenowych maksymalna masa nie powinna przekraczać 2,5 µg. Nie dopuszczenie do przeładowania adsorbentu w rejonie nałożonych plamek, jak również nakładanie plamek o minimalnych rozmiarach jest niezbędne dla uzyskania dobrej rozdzielczości pomiędzy pikami

rozdzielanych grup węglowodorów. W TLC-FID bardzo ważne znaczenie ma dokładne przestrzeganie wszystkich etapów procedury rozdzielania, w tym stosowania wieloskładnikowej fazy ruchomej zawsze dokładnie o takim samym składzie. Zawartość metanolu w dwuskładnikowej fazie ruchomej DCM:MeOH 95:5 v/v powinna być zachowana z dokładnością lepszą niż 0.1%. Zarówno w przypadku techniki TLC-FID jak i TLC istotne znaczenie ma zachowanie czystości komór separacyjnych, zwłaszcza gdy są od wewnątrz wyłożone bibułą dla uzyskiwania warunków nasycenia oparami, jak również dokładne wysuszenie płytki/ pręcika pomiędzy kolejnymi etapami stopniowego rozdzielania. Dokładne przestrzeganie procedury analitycznej, stosowanie zawsze takiego samego czasu trwania każdego etapu oraz dbanie o czystość w środowisku badań (brak kurzu powodującego dodatkowy, charakterystyczny pik na chromatogramie TLC-FID) są niezbędne dla uzyskiwania nie budzących wątpliwości wyników badań.

6.2.3 Oznaczanie składu grupowego materiałów asfaltenowych techniką TLC-FID w odniesieniu do surowców wykorzystanych do ich wydzielenia

Rezultaty badania składu grupowego techniką TLC-FID asfaltenów/ frakcji asfaltenowych oraz surowców wykorzystanych do ich wydzielenia według zaproponowanej tu metodyki opisanej w podpunkcie 5.3.4 przedstawiają chromatogramy zamieszczone na rycinie 6-6. Odpowiadające im wartości procentowej zawartości poszczególnych frakcji zamieszczono, wraz z wartościami odchylenia standardowego obliczonego dla co najmniej trzech powtórzeń w tabeli 6-3. Wykorzystano: dwa oksydowane asfalty o wartościach penetracji w zakresie 20-30 (20/30) i 35-50 (35/50), pozostałość próżniową z ropy naftowej Rebco (PP), tak zwany fluks (FI), asfalt naturalny (N) oraz odpowiednie wydzielone z nich z zastosowaniem precypitacji asfalteny/ frakcje asfaltenowe poddane dodatkowo oczyszczaniu n-heksanem w 95% nasyconym wodą w aparacie Soxhleta oznaczone przedrostkiem „Asph”.

Badanie składu grupowego wykorzystywanych surowców wykazało, że zawartość frakcji asfaltenowej maleje w kolejności N>> 20/30> FI> 35/50> PP. Charakteryzowane materiały zawierają średnio 24% żywic – maksymalnie 30,6% w przypadku asfaltu typu 20/30 i minimalnie 17,8% dla asfaltu naturalnego. Asfalt typu 20/30 zawiera ponadto najmniejszą (nie uwzględniając asfaltu naturalnego, dla którego nie wykryto piku węglowodorów z grupy A i S) zawartość węglowodorów aromatycznych. Węglowodory nasycone stanowią 3-4,3%, z czego największą ich zawartością charakteryzuje się pozostałość próżniowa.



Rycina 6-6 Chromatogramy TLC-FID rozdzielania materiałów asfaltenowych (Asph) wydzielonych i oczyszczonych według procedury opisanej w punkcie 5.3.2 oraz surowców, które wykorzystano: PP – pozostałość próżniowa, 20/30 – asfalt typu 20/30, 35/50 – asfalt typu 35/50, FI – fluks, N – asfalt naturalny. Kolejność rozwijania: DCM:MeOH 95:5v/v – 3 cm, toluen – 6 cm, n-heksan w 95% nasycony wodą – 10 cm. Masa próbki: 5 µg – surowce, 2 µg – asfaleny/ frakcje asfaltenowe. Szybkość skanowania pręciaki – 35 s. Metodę określenia składu grupowego opisano dokładnie w punkcie 5.3.4.

Tabela 6-3 Skład grupowy wg SARA asfaltenów i frakcji asfaltenowych oraz surowców wykorzystanych do ich wydzielania wraz z zamieszczonymi w nawiasach wartościami odchylenia standardowego obliczonego na podstawie co najmniej trzech powtórzeń.

| Próbka | S- węglowodory nasycone [%] | A- węglowodory aromatyczne [%] | R- żywice [%] | Asph- asfaleny [%] |
|------------|-----------------------------|--------------------------------|---------------|--------------------|
| PP | 4,3 (0,4) | 61,2 (0,9) | 19,9 (0,8) | 14,6 (0,7) |
| WO PP | 0,4 (0,1) | 1,7 (0,3) | 9,8 (0,8) | 88,1 (0,7) |
| Asph PP | 0,2 (0,0) | 0,2 (0,0) | 7,0 (0,7) | 92,6 (0,8) |
| 35/50 | 3,3 (0,0) | 52,0 (0,7) | 28,5 (0,8) | 16,2 (0,6) |
| WO 35/50 | 0,4 (0,1) | 0,5 (0,1) | 7,5 (0,9) | 91,7 (0,7) |
| Asph 35/50 | <LOD | <LOD | 8,1 (0,0) | 91,9 (0,0) |
| 20/30 | 3,0 (0,6) | 35,3 (0,9) | 30,6 (0,2) | 31,1 (0,8) |
| WO 20/30 | 0,4 (0,0) | 0,6 (0,1) | 13,1 (0,9) | 85,9 (1,0) |
| Asph 20/30 | <LOD | <LOD | 10,9 (0,0) | 89,1 (0,0) |

| Próbka | S- węglowodory nasycone [%] | A- węglowodory aromatyczne [%] | R- żywice [%] | Asph- asfalteny [%] |
|---------|-----------------------------|--------------------------------|---------------|---------------------|
| FI | 4,0 (0,1) | 45,9 (1,0) | 24,2 (0,9) | 28,9 (0,9) |
| WO FI | 1,0 (0,0) | 1,3 (0,3) | 8,5 (0,0) | 89,1 (0,3) |
| Asph FI | 0,9 (0,2) | 0,4 (0,0) | 6,5 (0,5) | 92,1 (0,6) |
| N | <LOD | <LOD | 17,8 (0,7) | 82,2 (0,7) |
| WO N | <LOD | <LOD | 8,9 (0,7) | 91,1 (0,7) |
| Asph N | <LOD | <LOD | 1,0 (0,3) | 99,0 (0,3) |

Wydzielone z zastosowaniem procedury opisanej w punkcie 5.3.2 asfalteny/ frakcje asfaltenowe przed (WO) i po (Asph) oczyszczeniu w aparacie Soxhleta n-heksanem w 95% nasyconym wodą w czasie 48. godzin; PP – pozostałość próżniowa, 35/50 – asfalt drogowy typu 35/50, 20/30 – asfalt przemysłowy typu 20/30, FI – fluks, N – asfalt naturalny; <LOD – poniżej granicy wykrywalności (ang. *Limit Of Detection*)

Podczas precypitacji z badanych materiałów wydzielono frakcje zawierające od prawie 86 do 91% zawartości asfaltenów (WO), kilkanaście procent żywic, węglowodory aromatyczne oraz niewielkie ilości węglowodorów nasyconych. Po ekstrakcji w aparacie Soxhleta czystość asfaltenów i frakcji asfaltenowych wzrasta do nawet 99% w przypadku tzw. asfaltenów naturalnych, co potwierdza skuteczność, choć niecałkowitą, ługowania okludowanych w mikrokrystalicznej strukturze asfaltenów zanieczyszczeń w aparacie Soxhleta.

6.3 Badania fizykochemicznej charakterystyki asfaltenów/ frakcji asfaltenowych

Kolejna część niniejszej pracy obejmuje badania i studia związane z bliższą charakterystyką asfaltenów/ frakcji asfaltenowych pod względem wybranych właściwości fizykochemicznych, szczególnie takich, które mogą mieć wpływ na właściwości odpowiedniego asfaltenu/ frakcji asfaltenowej jako sorbentu a także, w zakresie wiązania się siłami adhezji z powierzchnią adsorbentu stanowiącego nośnik.

6.3.1 Skład pierwiastkowy frakcji asfaltenowych wydzielonych różnymi metodami

Analiza elementarna oraz oznaczanie zawartości pierwiastków metalicznych w asfaltenach/ frakcjach asfaltenowych zostały wykonane przez laboratorium EkotechLAB w ramach projektu „Badania nad otrzymywaniem i właściwościami sorbentów wytwarzanych z asfaltów” (LIDER nr LIDER/036/573/L-5/13/NCBR/2014) według procedury własnej laboratorium. Badaniom poddano 11 próbek frakcji asfaltenowych wydzielonych z asfaltu oksydowanego typu 20/30 z zastosowaniem dwóch czynników precypitujących tj. n-heptanu i izomeryzatu w proporcji 1:40 m/v oraz dwóch metodyk postępowania pod względem sposobu precypitacji. Pierwsza polegała na jednogodzinnym kontakcie surowca z czynnikiem precypitującym w temperaturze wrzenia precypitanta pod chłodnicą zwrotną, druga na szesnastogodzinnym mieszaniu składników w temperaturze pokojowej. Uzyskane wartości średniej zawartości poszczególnych pierwiastków wraz z obliczonym z 95% przedziałem ufności zestawiono w tabeli 6-4.

Tabela 6-4 Wartości średnie zawartości poszczególnych pierwiastków we frakcjach asfaltenowych wydzielonych z asfaltu typu 20/30 z obliczonym z 95% prawdopodobieństwem przedziałami ufności.

| Parametr | Typ materiału asfaltenowego | |
|-------------------------------------|---|---|
| | Frakcje asfaltenowe wydzielone z asfaltu typu 20/30 z zastosowaniem n-heptanu | Frakcje asfaltenowe wydzielone z asfaltu typu 20/30 z zastosowaniem izomeryzatu |
| Średnia zawartość pierwiastka [%] | | |
| N | 1,1 ± 0,2 | 1 ± 0,2 |
| C | 83,2 ± 2,4 | 87,7 ± 2,4 |
| H | 7,0 ± 0,3 | 7,4 ± 0,3 |
| O | 1,4 ± 0,1 | 1,3 ± 0,1 |
| S | 3,1 ± 0,2 | 3,2 ± 0,2 |
| Średnia zawartość pierwiastka [ppm] | | |
| V | 58 ± 3,2 | 55 ± 3,2 |
| Fe | 18 ± 3,2 | 15 ± 3,2 |
| Ni | 8 ± 2,6 | 8 ± 2,6 |

Na podstawie rezultatów badań w tabeli 6-4 stwierdzono, że skład elementarny oraz zawartość pierwiastków w materiałach asfaltenowych wydzielonych z asfaltu typu 20/30 z zastosowaniem n-heptanu i izomeryzatu nie różni się od siebie w sposób statystycznie istotny. Zauważyć można jedynie nieco wyższe zawartości węgla dla frakcji z izomeryzatu. Zawartość metali jest niższa niż w danych publikowanych w literaturze dla asfaltenów naftowych [145,172,183–186]. Rezultaty w tabeli 6-4 należy pod względem liczbowych zawartości metali w badanych asfaltenach naftowych/ frakcjach asfaltenowych należy traktować jako orientacyjne. Przede wszystkim informujące o ich obecności. Prawdopodobne „zaniżenie” może wynikać z zastosowania techniki fluorescencji rentgenowskiej z zastosowaniem tzw. programu skanującego, bez kosztownego i pracochłonnego wykonywania kalibracji dla poszczególnych metali. Najprawdopodobniej sposób wydzielania określonego rodzaju asfaltenów/ frakcji asfaltenowych nie ma wpływu na ich właściwości sorpcyjne.

6.3.2 Skład pierwiastkowy asfaltenów/ frakcji asfaltenowych wydzielonych z różnych źródeł

Dla wydzielonych, oczyszczonych asfaltenów/ frakcji asfaltenowych określona została zawartość węgla, wodoru, azotu oraz siarki z zastosowaniem analizy elementarnej (metodyka opisana w podpunkcie 5.3.5). W celu obliczenia procentowej zawartości tlenu skorzystano z założenia, że suma procentowych zawartości wszystkich pierwiastków w cząsteczce wynosi 100%, stąd $O=100-(C+H+N+S)$. Obliczono też stosunek molowy atomów wodoru do węgla oraz stosunek molowy zawartości sumy hetero-atomów ($S+N+O$) do węgla. W technikach sorpcji – desorpcji znaczenie ma obecność tzw. heteroatomów w strukturze molekularnej faz stacjonarnych, a także na powierzchni sorbentów zarówno jako adsorbentów, jak też jako nośników. Obok jonów metali heteroatomy stanowią centra aktywne [103]. Otrzymane wyniki wraz z danymi literaturowymi zestawione zostały w tabeli 6-5

Tabela 6-5 Wyniki analizy elementarnej asfaltenów/ frakcji asfaltenowych wydzielonych i oczyszczanych według procedury opisanej szczegółowo w podrozdziale 5.3.2.

| Oznaczenie próbki | C [%] | H [%] | N [%] | S [%] | O [%] | H/C [-] | (N+S+O)/C |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|-----------|
| Asph PP | 87,4 | 7,6 | 1,4 | 3,3 | 0,3 | 1,04 | 0,03 |
| Asph 35/50 | 86,1 | 7,2 | 1,5 | 3,4 | 1,8 | 1,02 | 0,05 |
| Asph 20/30 | 86,0 | 7,0 | 1,4 | 3,3 | 2,3 | 0,98 | 0,05 |
| Asph FI | 87,2 | 7,4 | 1,4 | 3,6 | 0,4 | 1,00 | 0,03 |
| Asph N | 85,2 | 9,5 | 3,3 | 0,5 | 1,5 | 1,34 | 0,05 |
| Lit max | 90,3 | 8,3 | 6,3 | 10,8 | 12,0 | 1,23 | 0,16 |
| Lit średnia | 82,7 | 7,5 | 1,5 | 5,5 | 2,6 | 1,09 | 0,06 |
| Lit min | 74,3 | 6,1 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,81 | 0,02 |

Asph – asfalteny/ frakcje asfaltenowe wydzielone z: PP – pozostałości próżniowej, 35/50 – asfaltu typu 35/50, 20/30 – asfaltu typu 20/30, FI – fluksu, N – asfaltu naturalnego

Wartości maksymalne, minimalne oraz średnie obliczone na podstawie przeglądu literatury dotyczą tzw. asfaltenów naftowych (wydzielonych z ropy naftowej lub jej atmosferycznej i próżniowej pozostałości) [139,145,172,180,183–186,216,232,270–273]

Na podstawie wyników w tabeli 6-5 można stwierdzić, że procentowa zawartość węgla w badanych materiałach jest nieco wyższa od średniej wyznaczonej w oparciu o przegląd literatury. To może sugerować nieco wyższy od przeciętnego poziom hydrofobowości. Zawartości heteroatomów azotu i siarki są zbliżone dla asfaltenów wydzielonych z pozostałości po destylacji próżniowej (naftowych) i wydzielonych z produktów oksydowanych, oprócz zawartości tlenu. Ostatnia jest wyższa dla produktów oksydowanych niż naftowych. Jest też stosunkowo wysoka dla asfaltenu otrzymanego z asfaltu naturalnego, Charakteryzującego się dodatkowo najwyższą zawartością azotu przy jednocześnie najmniejszej zawartości siarki. To sugeruje względnie zasadowy charakter powierzchni sorpcyjnej sorbentu, który zostałby otrzymany z zastosowaniem tego asfaltenu.

Często do określania właściwości badanego materiału oblicza się molowy stosunek zawartości atomów wodoru do węgla charakteryzujący poziom nasycenia. Im niższa wartość parametru tym w strukturze występuje większą liczbą wiązań podwójnych i potrójnych. Dla badanych asfaltenów i frakcji asfaltenowych „poziom nasycenia” przyjmuje bardzo zbliżoną wartość, za wyjątkiem asfaltenów naturalnych dla których jest wyższy.

Z punktu widzenia właściwości sorpcyjnych niezwykle ważną rolę odgrywa zawartość heteroatomów oraz rodzaj grup funkcyjnych, w których skład wchodzi. Szczególne znaczenie mają te, zlokalizowane na obrzeżach cząsteczki asfaltenów zdolne do oddziaływania z adsorbentem lub mogące stanowić grupy oddziaływania w warunkach sorpcji. Grupy funkcyjne zgodnie z teorią donorowo – akceptorową Lewisa mogą mieć charakter zasadowy (fosfiny, aminy, karbeny, tioketony, chinony, ketony, etery) oraz kwasowy (głównie grupy karboksylowe i fenolowe) [274]. Porównując sumę zawartości heteroatomów siarki i azotu do tlenu z dużym prawdopodobieństwem stwierdzić można, że badane materiały asfaltenowe, w szczególności wydzielone z asfaltów oksydowanych i asfaltu naturalnego, mają charakter kwasowy.

Na podstawie składu pierwiastkowego możliwe jest przewidywanie zachowania materiału w kontakcie z wodą. Kowalencyjnie związane z powierzchnią sorbentu grupy zawierające tlen (np., hydroksylowe, aldehydowe, karboksylowe) determinują hydrofilowość struktury powodując

zwiększoną interakcją z polarnymi cząsteczkami, a także z grupami funkcyjnymi na wiążącej powierzchni sorpcyjnej [275]. Asfalteny z pozostałości próżniowej i fluksu charakteryzują się najmniejszą zawartością atomów tlenu, w związku z czym prawdopodobnie posiadają najbardziej hydrofobową powierzchnię oraz charakter.

6.4 Charakterystyka spektralna

6.4.1 Widma spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego

Badania z zastosowaniem protonowej spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego zostały wykonane w Międzyuczelnianym Laboratorium Magnetycznego Rezonansu Jądrowego Politechniki Gdańskiej. Widma wykonano w roztworze w deuterowanym chloroformie, któremu odpowiada pik 7,26 ppm. Widma przedstawione na rysunkach poniżej znormalizowano względem pików występującego dla przesunięcia chemicznego wynoszącego ~1,25 ppm (wodoru alifatycznej łańcuchowej struktury >CH₂) i integrowano (bez uwzględnienia współczynników normalizacyjnych) w zakresach opisanych w tabeli 6-6. Na podstawie ogólnych zasad ¹H NMR oraz opinii P. dr inż. Pawła Sowińskiego, można przyjąć, że pik w zakresie 1-0 ppm odpowiada wodom grup metylowych (CH₃), a w zakresie 2-1 ppm metylenowych (-CH₂-). W tabeli 6-6 przedstawiono typowe wartości tzw. przesunięć chemicznych dla atomów wodoru H¹ obecnych w stosunkowo prostych w budowie molekularnej strukturach organicznych związków chemicznych.

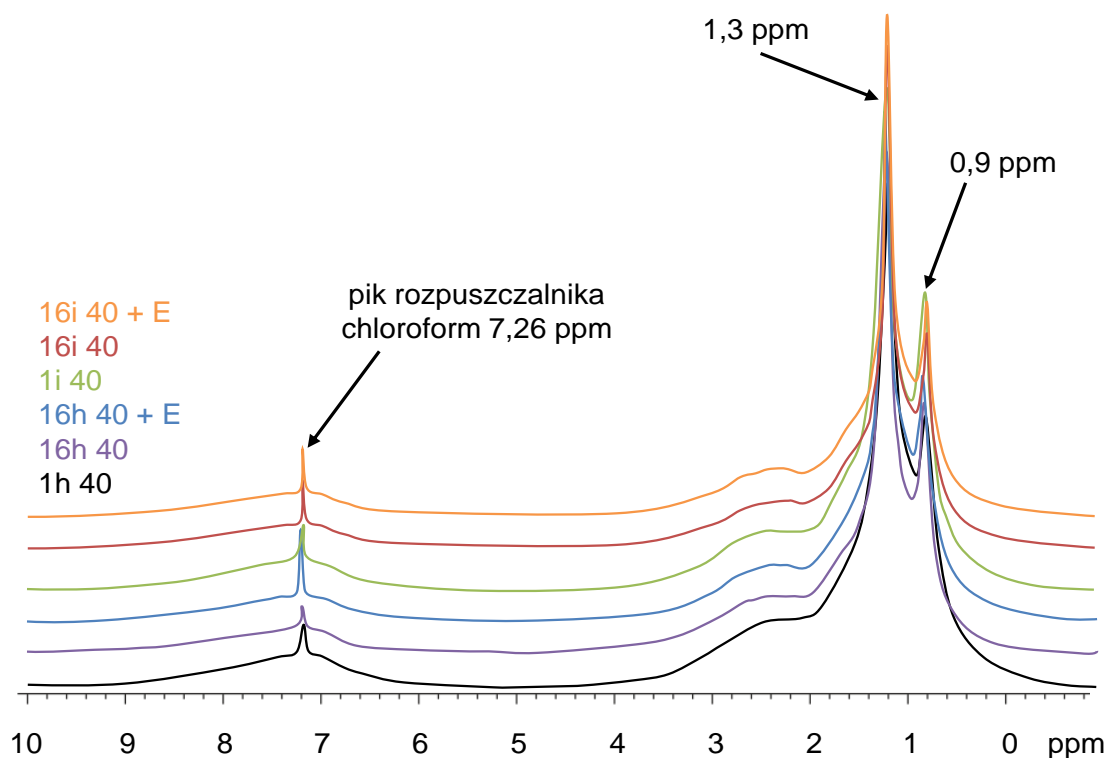
Tabela 6-6 Zestawienie charakterystycznych wartości przesunięcia chemicznego δ [ppm] dla atomów wodoru na widmach ¹H NMR [188]

| Oznaczenie | Przesunięcie chemiczne δ [ppm] | Charakterystyka atomów wodoru odpowiadających sygnałom rezonansowym w danym zakresie przesunięcia chemicznego |
|----------------------------------|---------------------------------------|---|
| H _{aro} | ~6,5-9 | aromatyczne atomy wodoru |
| H _{α} | ~4,0-2,0 | alifatyczne atomy wodoru związane w pozycji α do węgla pierścienia aromatycznego |
| H _{β} | ~2,0-1,0 | alifatyczne atomy wodoru związane w pozycji β lub dalszej do węgla pierścienia aromatycznego |
| H _{γ} | ~1,0-0, | alifatyczne atomy wodoru związane w pozycji γ lub dalszej względem pierścienia aromatycznego |

6.4.1.1 Widma ¹H NMR frakcji asfaltenowych wydzielonych z zastosowaniem różnych metodyk

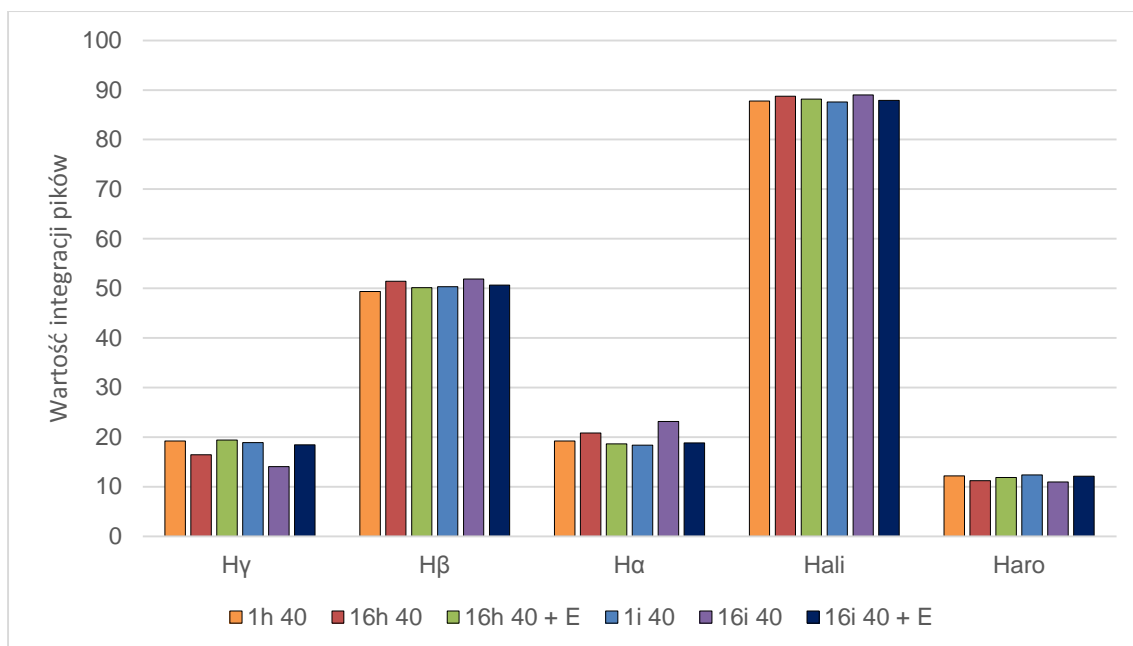
Badania z zastosowaniem protonowej spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego wykonano dla 6 próbek wydzielonych z oksydowanego asfaltu drogowego typu 20/30 na etapie opracowywania najkorzystniejszej metodyki precypitacji. Na rycinie 6-7 przedstawiono widma frakcji asfaltenowych wydzielonych z asfaltu oksydowanego według metodyk zestawionych w tabeli 6-1 (podrozdział 6.1.1). Rycina 6-8 przedstawia wykres z uzyskanymi wartościami integracji pików w opisanych powyżej zakresach przesunięć chemicznych. Na podstawie uzyskanych danych obliczono współczynnik aromatyczności atomów wodoru F_{HA} oraz średnią liczbę atomów węgla w łańcuchu alifatycznym (n) – opisane w rozdziale 2.2.6.1. Ze względu na złożoną strukturę asfaltenów posiadających układy cykliczne i rozgałęzione łańcuchy alifatyczne tak zwane protony beta i gamma mogą wykazywać różnice w przesunięciach chemicznych i być niepoprawnie

zakwalifikowane, przypisane do innej grupy. Niniejsze badania nie miały na celu dokładnej identyfikacji struktury badanych materiałów a jedynie wykazanie ewentualnych różnic w budowie.



Rycina 6-7 Widma H^1NMR frakcji asfaltenowych wydzielonych z asfaltu typu 20/30 z zastosowaniem różnych warunków: jedno-(1) albo szesnasto-godzinnej (16) precypitacji n-heksanem (h) albo izomeryzatem (i) przy wykorzystaniu 40 ml precypitanta na każdy 1 gram materiału. E – frakcje asfaltenowe poddane ekstrakcji n-heptanem w aparacie Soxhleta przez 48 godz. Procedury precypitacji opisano szczegółowo w tabeli 6-1 (podrozdział 6.1.1). Widma znormalizowane względem piku 1,3 ppm, przesunięte w pionie.

Poza zaznaczonymi na rycinie 6-7 pikami odpowiadającymi w przypadku substancji czystych wodorom związanym w grupy metylowe (0-1 ppm) oraz metylenowe (2-1 ppm) przy kilkukrotnym powiększeniu widma wyróżnić można dwa mniejsze piki występujące w zakresie 2,3-2,4 ppm oraz 2,5-2,55 ppm. Występują one dla wszystkich próbek z wyjątkiem 1h 40 – frakcji asfaltenowej uzyskanej poprzez jednogodziną precypitację n-heptanem w temperaturze wrzenia; z tym że, w przypadku materiałów wydzielonych izomeryzatem są znacznie wyraźniejsze. Charakteryzują one najprawdopodobniej protony związane w pozycji „alfa” do pierścienia aromatycznego i mogą być przesunięte w kierunku wyższych wartości pod wpływem występowania podstawników polarnych – tlenu w różnych formach.

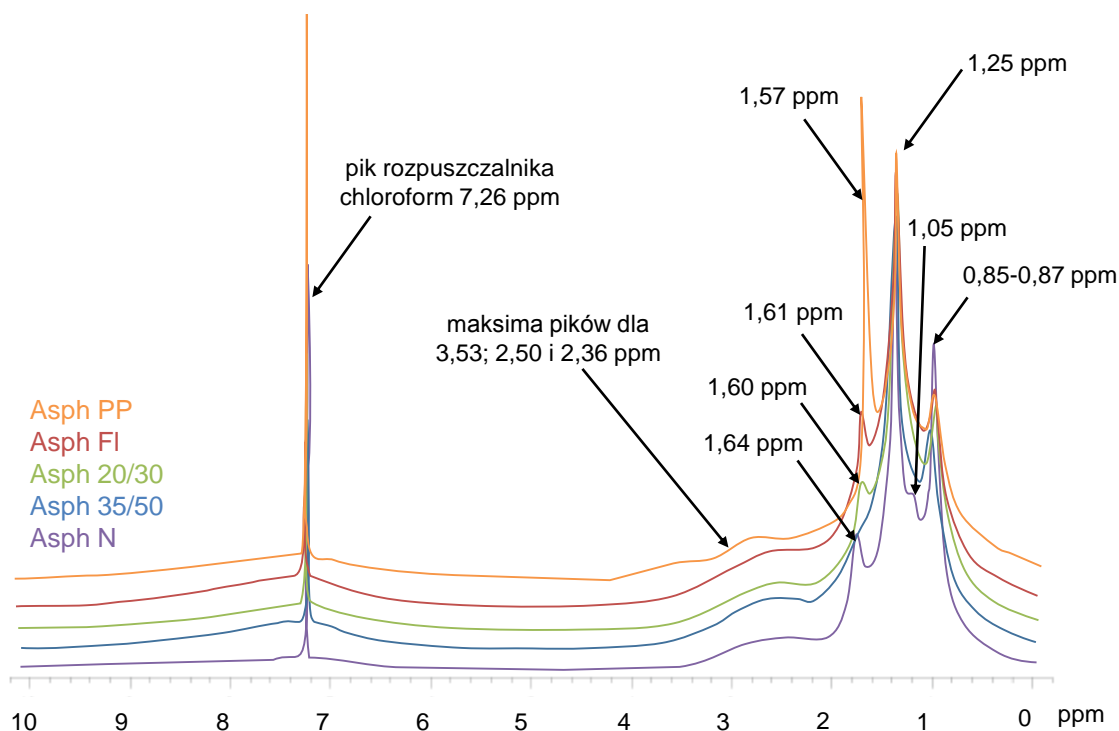


Rycina 6-8 Wartości integracji pików frakcji asfaltenowych z asfaltu typu 20/30 wydzielonych z zastosowaniem różnych warunków: jednogodzinnej (1) albo szesnastogodzinnej (16) precypitacji n-heksanem (h) albo izomeryzatem (i) przy wykorzystaniu 40 ml precypitanta na każdy 1 gram materiału. E- frakcje asfaltenowe poddane dodatkowemu 48-ośmio godzinnemu oczyszczaniu ekstrakcyjnemu w aparacie Soxhleeta n-heptanem. Znaczenie symboli jak w tabeli 6-6 powyżej.

Wszystkie z badanych frakcji charakteryzowały się praktycznie taką samą wartością współczynnika aromatyczności atomów wodoru F_{HA} (zależność 2) w zakresie 0,11-0,12. W przypadku parametru n (zależność 1) określającego średnią liczbę atomów węgla w łańcuchu alifatycznym (3,85-4,77, średnia 4,47) najwyższą wartość uzyskano dla próbki wydzielonej poprzez jednogodzinną precypitację wrzącym izomeryzatem (1i 40), najniższą dla tego samego materiału po 16-stu godzinach kontaktu (16i 40). Na podstawie uzyskanych rezultatów można przypuszczać, że w porównaniu z jednogodzinnym wrzeniem pod chłodnicą zwrotną zastosowanie szesnastogodzinnej precypitacji w temperaturze pokojowej zmniejsza liczbę występujących w badanym materiale grup metylowych charakteryzowanych występowaniem pasma w zakresie 0-1 ppm. Dodatkowo, wydzielone podczas szesnastogodzinnej precypitacji frakcje asfaltenowe charakteryzują się mniejszą liczbą tak zwanych aromatycznych atomów wodoru. W praktyce, w przypadku substancji czystych oznaczało by to mniejszą liczbę łańcuchów bocznych w pierścieniu poliaromatycznym (mniejszy stopień podstawienia aromatycznego) bądź występowanie dłuższych, bardziej rozgałęzionych łańcuchów alifatycznych zawierających większą liczbę atomów węgla. Analizując zmiany zachodzące po ekstrakcji w aparacie Soxhleeta wydzielonych podczas szesnastogodzinnej precypitacji frakcji można przypuszczać, że dodatkowe oczyszczanie asfaltenów wydzielanych podczas jednogodzinnej precypitacji n-heksanem w temperaturze wrzenia prowadzi do otrzymania próbki zawierającej mniejszą liczbę łańcuchów alifatycznych przy zwiększonym udziale struktur aromatycznych.

6.4.1.2 Widma H^1NMR asfaltenów i frakcji asfaltenowych wydzielonych z różnych surowców

Wykonano widma H^1NMR asfaltenów/ frakcji asfaltenowych pochodzących z różnych źródeł w deuterowanym chloroformie, które przedstawiono na rycinie 6-9, w tabeli 6-7 zestawiono natomiast wartości integracji w zakresach opisanych w tabeli 6-6 wraz z obliczonymi parametrami strukturalnymi.



Rycina 6-9 Widma H^1NMR asfaltenów i frakcji asfaltenowych wydzielonych i oczyszczonych wg procedury opisanej w punkcie 5.3.2 z: Asph N – asfaltu naturalnego, Asph 35/50 – asfaltu drogowego typu 35/50, Asph 20/30 – asfaltu przemysłowego typu 20/30, Asph FI – fluksu, Asph PP – pozostałości próżniowej. Widma znormalizowane względem pików 1,25 ppm, przesunięte w pionie.

Na podstawie samej analizy przebiegu widma H^1NMR wywnioskować można, że asfaleny wydzielone z asfaltu naturalnego (Asph N) charakteryzują się najbardziej odmienną z pośród wszystkich badanych materiałów budową morfologiczną. Należy zwrócić szczególną uwagę na dodatkowy pik występujący w zakresie 1,05 ppm wynikający być może z bliskości protonów grup CH_3 (0-1 ppm) z podstawnikiem polarnym. Intensywny pik 1,57 ppm występujący w przypadku próbki asfaltenów wydzielonych z pozostałości próżniowej (Asph PP) i nieco mniejsze – dla wyższych wartości przesunięcia chemicznego, występujące dla pozostałych materiałów za wyjątkiem Asph 35/50 pochodzi od wody. Dla wszystkich próbek wyróżnić można trzy piki z maksimami w 3,53; 2,50 i 2,36 ppm (stosując znaczne powiększenie widma) pochodzące najprawdopodobniej od protonów przyłączonych w pozycji „alfa” do pierścienia aromatycznego.

Tabela 6-7 wartości integracji pików w zakresach dopowiadających opisanym typom atomów wodoru oraz obliczone na ich podstawie parametry strukturalne.

| Oznaczenie próbki | Typy atomów wodoru | | | | | Parametry strukturalne | | |
|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|----------------------|----------------------|------------------------|---------------------|----------------------|
| | H _γ [-] | H _β [-] | H _α [-] | H _{ali} [-] | H _{aro} [-] | n [-] | F _{HA} [-] | F _{CAH} [-] |
| Asph PP | 19,33 | 46,60 | 14,88 | 80,81 | 19,20 | 5,43 | 0,19 | 0,20 |
| Asph 35/50 | 22,11 | 46,00 | 16,57 | 84,68 | 15,31 | 5,11 | 0,15 | 0,15 |
| Asph 20/30 | 22,82 | 45,99 | 15,40 | 84,21 | 15,80 | 5,47 | 0,16 | 0,16 |
| Asph FI | 20,40 | 45,94 | 17,35 | 83,69 | 16,31 | 4,82 | 0,16 | 0,16 |
| Asph N | 32,51 | 53,99 | 7,79 | 94,29 | 5,72 | 12,10 | 0,06 | 0,08 |

n – średnia liczba atomów węgla w łańcuchu alifatycznym (zależność 1)

F_{HA} – współczynnik aromatyczności atomów wodoru (zależność 2)

F_{CAH} – liczba podstawionych wodorem atomów węgla pierścienia aromatycznego (zależność 4)

H_α – alifatyczne atomy wodoru związane w pozycji α do węgla pierścienia aromatycznego

H_β – alifatyczne atomy wodoru związane w pozycji β lub dalszej do węgla pierścienia aromatycznego

H_γ – alifatyczne atomy wodoru związane w pozycji γ lub dalszej względem pierścienia aromatycznego

Udział aromatycznych atomów wodoru (H_{aro}) dla asfaltenów wydzielonych z asfaltu naturalnego jest najniższy spośród wszystkich badanych materiałów. Charakteryzują się one ponadto najmniejszą wartością parametru F_{CAH} określającego liczbę podstawionych wodorem atomów węgla pierścienia aromatycznego. Dla badanych materiałów asfaltenowych średnia liczba atomów węgla w łańcuchu alifatycznym wynosi 4-5. Wyjątek stanowią asfalteny naturalnie dla których osiąga wartość 12. Być może zbudowane są one głównie ze struktur typu archipelagu tj małych rdzeni węglowodorów aromatycznych połączonych dłuższymi „mostkami alifatycznymi”. Taka budowa wyjaśniałaby również niewielkie wartości współczynnika aromatyczności oraz liczby podstawionych wodorem atomów węgla pierścienia aromatycznego.

W przypadku organicznych związków chemicznych o określonej skomplikowanej strukturze molekularnej podobnej do struktury asfaltenów (rycina 2-1 w części literaturowej), a szczególnie dla mieszanin tego rodzaju organicznych związków chemicznych o podobnych strukturach molekularnych mogą i mają miejsce liczne tzw. przesunięcia chemiczne. To powoduje, że nie można formułować jednoznacznych wniosków jedynie w oparciu o widma H¹NMR. Mimo to na podstawie informacji od dr inż. Pawła Sowińskiego z określonym podwyższonym prawdopodobieństwem można w następujący sposób uzupełnić informacje zawarte w tabeli 6-6 :

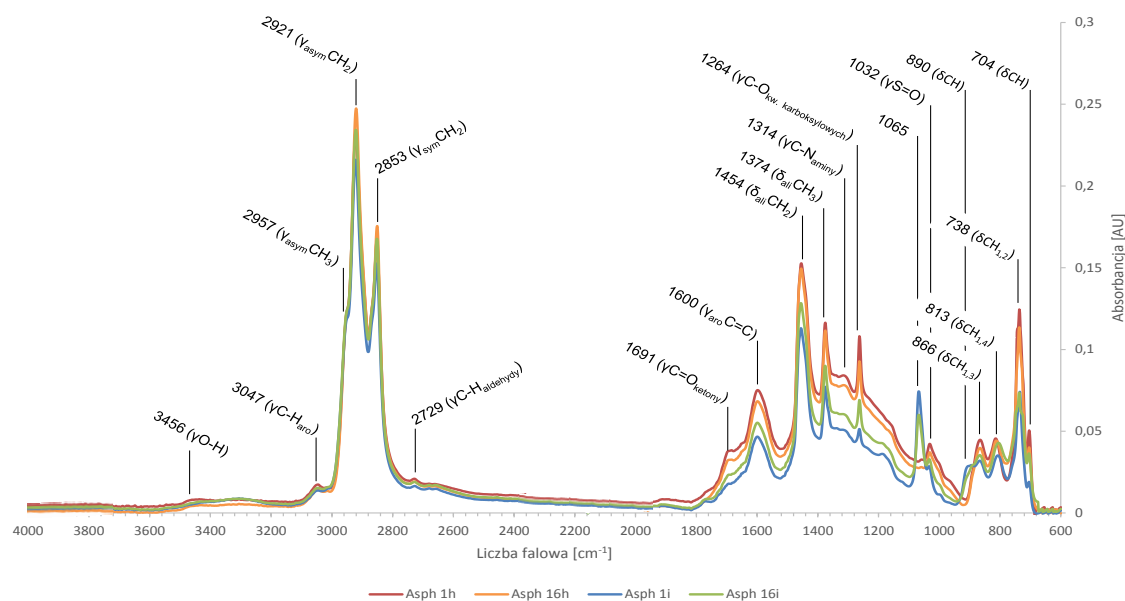
- 1.57-1.64 ppm: H¹ H₂O;
- ~ 1.8 ppm: H¹ -CH₂-COOH;
- 2.5ppm-3.0 ppm: H¹ -CH₂-N< (aminy);
- 3ppm-4.5 ppm (najczęściej 3,5-4.0 ppm): H¹ w -CH₂ związanym z grupą hydroksylową: -CH₂-OH;
- 6.5-6.8 ppm: H¹ na węglu aromatycznym w pozycji alfa do grupy OH w strukturze fenolu;
- ~7.5 ppm: H¹ przy węglu -CH< związanym jednocześnie z grupą hydroksylową i pierścieniem aromatycznym;
- 6-9 ppm: wodór bezpośrednio związany z węglem struktury aromatycznej;
- 7.5-9 ppm: wodór związany z węglem poli-cyklicznej aromatycznej struktury molekularnej;
- ~10 ppm wodór związany z węglem sąsiadującym z azotem heterocyklicznej struktury aromatycznej.

Biorąc pod uwagę powyższe informacje, wnioski wynikające ze składu molekularnego asfaltów otrzymanych z różnych asfaltów, a także struktury molekularne zamieszczone na rycinie 2-1 części literaturowej można wnioskować, że asfaltyny otrzymane z utlenianych asfaltów 35/50, a szczególnie z 20/30 są bardziej bogate w struktury $>CH_2-CH-OH$, $->CH_2-COOH$ jak również fenolowe niż te przedstawione na wspomnianej rycinie.

6.4.2 Widma w zakresie średniej podczerwieni z transformacją Fouriera (MIR-FTIR)

6.4.2.1 Widma MIR-FTIR frakcji asfaltowych wydzielonych z zastosowaniem różnych metodyk

Wykonano widma MIR-FTIR frakcji asfaltowych wydzielonych z zastosowaniem procedury polegającej na jednogodzinnym kontakcie surowca z czynnikiem precypitującym w temperaturze jego wrzenia oraz szesnastogodzinnej w temperaturze pokojowej przy proporcji surowiec:czynnik precypitujący 1:40 m/v. W badaniach zastosowano n-heptan jak i izomeryzat. Wydzielanie z zastosowaniem każdej z metodyk przeprowadzone zostało minimum dwukrotnie, dla każdej frakcji asfaltowej wykonano co najmniej trzy widma. Wyniki przedstawione na rycinie 6-10 są uśrednionymi widmami frakcji asfaltowych wydzielonych z asfaltu typu 20/30 z zastosowaniem czterech różnych metodyk opisanych dokładnie w rozdziale 6.1.1.



Rycina 6-10 Widma ATR-FTIR frakcji asfaltowych wydzielonych z asfaltu typu 20/30 z zastosowaniem proporcji surowiec:czynnik precypitujący m/v 1:40 oraz: Asph 1h – jednogodzinny czas kontaktu z n-heptanem w temperaturze wrzenia roztworu, Asph 16h – szesnastogodzinny czas kontaktu z n-heptanem w temp. pokojowej, Asph 1i – jednogodzinny czas kontaktu z izomeryzatem w temp. wrzenia, Asph 16i – szesnastogodzinny czas kontaktu z izomeryzatem w temp. pokojowej.

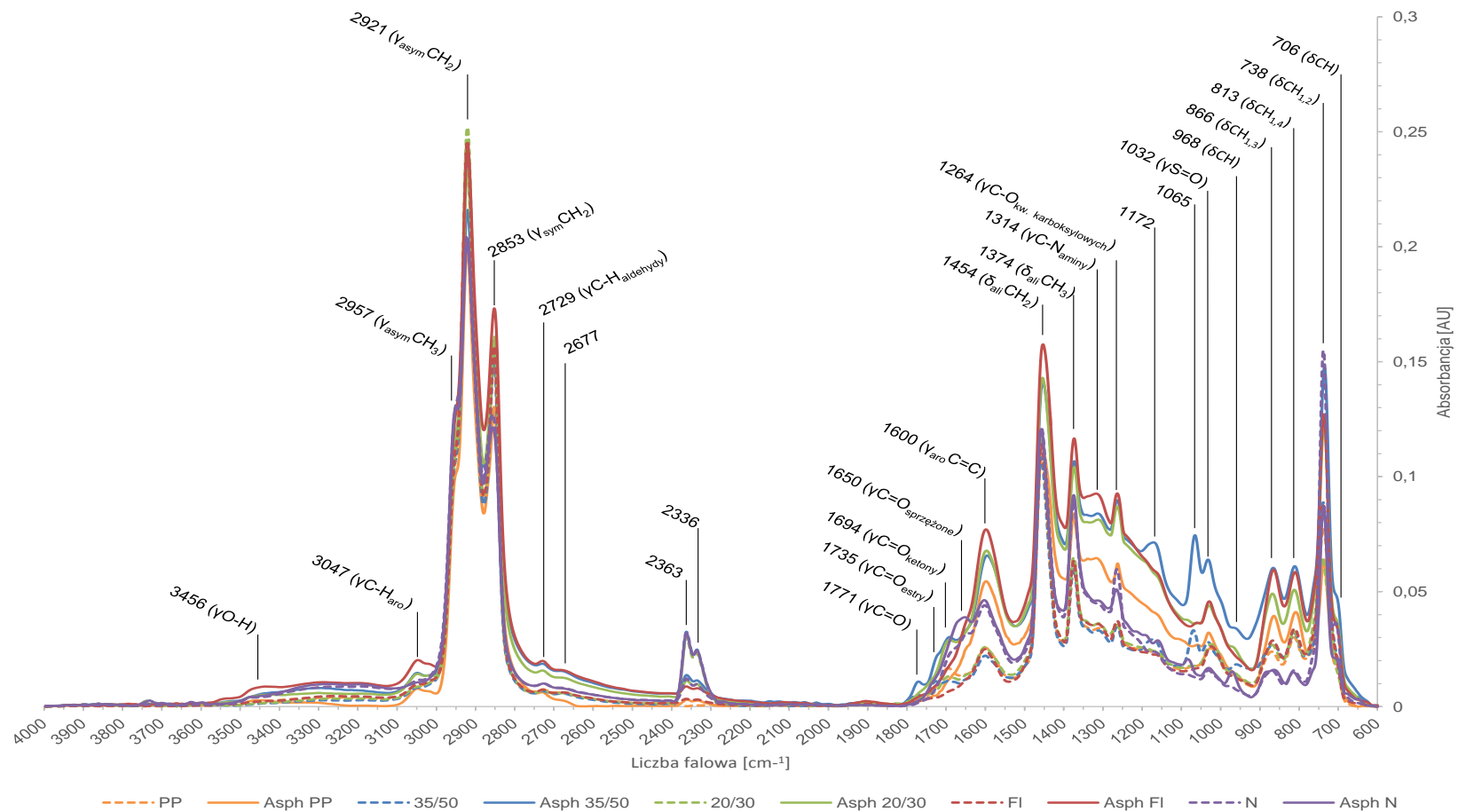
Na podstawie ryciny 6-10 stwierdzono brak różnic w przebiegach widm frakcji asfaltowych wydzielonych z asfaltu typu 20/30 w procedurze jedno- i szesnastogodzinnej. Zauważyć można natomiast spadek wartości intensywności dla frakcji asfaltowych wydzielonych przy wykorzystaniu izomeryzatu, a co ważniejsze pojawienie się dwóch dodatkowych pasm przy około 1065 i 890 cm^{-1} . Najprawdopodobniej ostry pik dla 1065 cm^{-1} może być związany z występowaniem grupy S=O, natomiast 890 cm^{-1} charakteryzuje typ podstawienia w pochodnej

benzenu. Znaczenie maksimum dla odpowiednich wartości liczb falowych opisano dokładniej w tabeli 2.7 rozdziału 2.2.6.2.

6.4.2.1 Widma MIR-FTIR asfaltenów i frakcji asfaltenowych wydzielonych z różnych surowców

W ramach pracy wykonano widma w zakresie MIR-FTIR materiałów asfaltenowych przed i po oczyszczaniu ekstrakcyjnym w aparacie Soxhleta n-heksanem w 95% nasyconym wodą przez okres 48 godzin oraz surowców asfaltowych z których je wydzielono. Na rycinie 6-11 zestawiono widma asfaltenów i frakcji asfaltenowych wydzielonych z różnych materiałów, natomiast w tabeli 6-8 zestawiono wartości intensywności absorpcji, pomnożonej przez 100 w poszczególnych zakresach liczb falowych wraz z obliczonymi na ich podstawie parametrami strukturalnymi, dzięki którym możliwe jest opisanie prawdopodobnej budowy morfologicznej. Dokładny opis poszczególnych pasm wraz z wykorzystywanymi zależnościami znajduje się w podpunkcie 2.2.6.2 niniejszej pracy.

Na podstawie przebiegów widm FTIR zestawionych na rycinie 6-11 można zauważyć, że w porównaniu z odpowiednimi surowcami wydzielone z nich asfalteny i frakcje asfaltenowe charakteryzują się wyższymi wartościami absorpcji. Wyjątek stanowi asfalt naturalny dla którego widmo wydzielonych asfaltenów praktycznie się z nim pokrywa.



Rycina 6-11 Widma FTIR asfaltenów/ frakcji asfaltenowych (Asph) wydzielonych i oczyszczonych wg metodyki opisanej w punkcie 5.3.2 oraz odpowiednich surowców asfaltenowych: PP–pozostałość próżniowa; 35/50 – asfalt drogowy typu 35/50; 20/30 – asfalt przemysłowy typu 20/30; FI – pozostałość po ekstrakcji propanem pozostałości po próżniowej destylacji ropy naftowej, tzw. fluks; N – asfalt naturalny.

Tabela 6-8 Intensywności absorpcji charakterystycznych pasm (pomnożona razy 100) oraz obliczone na ich podstawie wartości poszczególnych parametrów strukturalnych

| Grupa funkcyjna | Liczba falowa [cm ⁻¹] | PP | Asph PP | 35/50 | Asph 35/50 | 20/30 | Asph 20/30 | FI | Asph FI | N | Asph N |
|-----------------------------------|-----------------------------------|---------|---------|------------|------------|------------|------------|---------|---------|--------|--------|
| nz | ~706 | (2,10) | 1,86 | (2,39) | 4,86 | (1,77) | 3,82 | (2,29) | 3,60 | (3,65) | 2,09 |
| δCH _{1,2} | ~738 | 7,77 | 6,40 | 8,88 | 14,76 | 6,49 | 12,29 | 8,82 | 12,72 | 15,47 | 8,71 |
| δCH _{1,4} | ~813 | 3,01 | 4,11 | 3,20 | 6,10 | 3,27 | 5,08 | 3,39 | 5,85 | 1,58 | 1,49 |
| δCH _{1,3} | ~866 | 2,39 | 3,95 | 2,74 | 6,03 | 2,69 | 4,91 | 2,87 | 5,95 | 1,58 | 1,60 |
| nz | ~968 | (1,37) | (1,47) | 1,77 | 3,43 | (1,51) | 2,60 | (1,30) | (2,37) | (0,86) | 1,53 |
| γS=O | ~1032 | 2,54 | 3,22 | 2,81 | 6,40 | 2,72 | 4,39 | 2,62 | 4,57 | 1,58 | 1,68 |
| nz | ~1067 | (1,76) | (2,64) | 3,31 | 7,45 | (1,77) | (3,60) | (1,64) | (3,60) | (1,28) | (1,50) |
| nz | ~1172 | (2,37) | (4,10) | 2,92 | 7,14 | (2,42) | (5,82) | (2,27) | (5,94) | (2,39) | 2,75 |
| γC-O _{kw. karbo.} | ~1264 | 3,55 | 6,22 | 3,46 | 8,98 | 3,55 | 8,70 | 3,73 | 9,27 | 5,97 | 5,09 |
| γC-N _{aminy} | ~1314 | 3,42 | (6,42) | 3,31 | (8,39) | 3,62 | 8,13 | 3,59 | (9,22) | (4,47) | 4,62 |
| δ _{alif} CH ₃ | ~1375 | 5,94 | 8,41 | 6,01 | 10,67 | 6,46 | 10,42 | 6,31 | 11,66 | 8,86 | 9,15 |
| δ _{alif} CH ₂ | ~1455 | 10,93 | 11,29 | 10,81 | 14,01 | 11,62 | 14,30 | 11,41 | 15,75 | 12,11 | 12,06 |
| γ _{aro} C=C | ~1600 | 2,56 | 5,45 | 2,21 | 6,53 | 2,59 | 6,77 | 2,49 | 7,70 | 4,39 | 4,60 |
| γC=O _{sprężone} | ~1650 | (1,40) | (2,47) | (1,18) | (3,28) | (1,36) | (3,22) | (1,15) | (3,60) | 3,20 | 3,89 |
| γC=O _{ketony} | ~1694 | 1,68 | (1,17) | 1,13 | (3,02) | 1,32 | 2,90 | (0,66) | (1,74) | (2,23) | (2,72) |
| γC=O _{estry} | ~1735 | (0,71) | (0,47) | 1,00 | (1,69) | (0,60) | (1,23) | (0,38) | (0,80) | (0,61) | (1,08) |
| γC=O | ~1771 | (0,31) | 0,26 | 0,52 | 1,09 | (0,38) | (0,58) | (0,24) | (0,43) | (0,18) | (0,26) |
| nz | ~2677 | 0,63 | (0,26) | 0,57 | (1,54) | 0,59 | (1,26) | 0,62 | (1,58) | (0,82) | (0,79) |
| γC-H _{aldehydy} | ~2729 | 0,75 | 0,62 | 0,68 | 1,86 | 0,71 | 1,57 | 0,74 | 1,99 | 1,00 | 1,00 |
| γ _{sym} CH ₂ | ~2853 | 14,90 | 13,04 | 15,15 | 15,31 | 16,11 | 15,88 | 15,68 | 17,32 | 12,72 | 12,14 |
| γ _{asym} CH ₂ | ~2921 | 23,82 | 19,92 | 23,83 | 21,60 | 25,19 | 23,26 | 24,60 | 24,28 | 20,47 | 20,20 |
| γ _{asym} CH ₃ | ~2957 | 9,93 | 9,20 | 10,00 | 10,49 | 10,32 | 10,89 | 10,31 | 11,65 | 12,12 | 12,29 |
| γCH _{aro} | ~3047 | (0,91) | 0,78 | (0,82) | 1,46 | (0,87) | 1,42 | (0,98) | 2,02 | (1,15) | (1,05) |
| γOH | ~3456 | (0,22) | (0,27) | (0,12) | (0,51) | (0,14) | (0,47) | (0,22) | (0,83) | (0,40) | (0,45) |
| parametr | PP | Asph PP | 35/50 | Asph 35/50 | 20/30 | Asph 20/30 | FI | Asph FI | N | Asph N | |
| W | 0,27 | 0,33 | 0,18 | 0,40 | 0,18 | 0,36 | 0,24 | 0,43 | 0,37 | 0,47 | |
| (C=O) | 0,60 | 0,43 | 0,60 | 0,55 | 0,56 | 0,52 | 0,47 | 0,44 | 0,58 | 0,63 | |
| R | 2,98 | 2,69 | 2,96 | 2,56 | 3,03 | 2,65 | 2,97 | 2,59 | 2,10 | 2,04 | |
| R1 | 1,84 | 1,34 | 1,80 | 1,31 | 1,80 | 1,37 | 1,81 | 1,35 | 1,37 | 1,32 | |
| A | 0,11 | 0,27 | 0,09 | 0,30 | 0,10 | 0,29 | 0,10 | 0,32 | 0,21 | 0,23 | |
| A1 | 0,23 | 0,48 | 0,20 | 0,47 | 0,22 | 0,47 | 0,22 | 0,49 | 0,36 | 0,38 | |
| I _A | 0,04 | 0,04 | 0,03 | 0,06 | 0,03 | 0,06 | 0,04 | 0,08 | 0,05 | 0,05 | |

W= I_{3435}/I_{3050} , (C=O)=($I_{1700}+I_{1650}+I_{1735}$)/($I_{1700}+I_{1650}+I_{1735}+I_{1600}$), R=(I_{2927}/I_{2957})^{*1,243}, R₁= I_{1455}/I_{1376} , A= I_{1600}/I_{2925} , A₁= I_{1600}/I_{1455} , I_A= $I_{3050}/(I_{3050}+I_{2925})$, (...) – dla danej wartości liczby falowej na widmie FTIR nie zaobserwowano maksimum pików, nz – nie zdefiniowano

Szerokie pasmo widoczne na uzyskanych widmach w zakresie 3650-3200 cm⁻¹ informuje o występowaniu w badanych materiałach ugrupowań –OH lub –NH. Jego mała intensywność świadczy o niewielkiej ich zawartości, tym samym o znikomym powinowactwie asfaltenów i frakcji

asfaltenowych do wody. Dla danego zakresu wyznaczyć można ponadto dwa indeksy strukturalne. Najwyższa wartość parametru „w” – opisującego skłonność cząsteczki do tworzenia wiązań wodorowych asfaltenów wydzielonych z asfaltu naturalnego i fluksu może świadczyć o większej, w porównaniu do innych materiałów, predyspozycji do tworzenia agregatów. Indeks aromatyczności I_A , wyrażający stosunek alifatycznych atomów wodoru do względnego stopnia nasycenia pierścieni aromatycznych maleje w kolejności Asph FI > Asph 20/30 = Asph 35/50 > Asph N = N > FI = Asph PP = PP > 20/30 = 35/50.

Obszar występowania bardzo intensywnych pików w zakresie wartości liczby falowej 2900-2800 cm^{-1} odpowiada występowaniu w strukturze cząsteczki drgań rozciągających grupy metylowej i metylenowej. W przypadku grupy $-\text{CH}_3$ zaobserwowano jedynie pasmo pochodzące od asymetrycznych drgań rozciągających (2957 cm^{-1}), natomiast dla $-\text{CH}_2$ maksima pików odpowiadające zarówno drganiom asymetrycznym (2921 cm^{-1}) jak i symetrycznym (2853 cm^{-1}). Na podstawie występujących w tym zakresie pasm możliwe jest wyznaczenie zależności charakteryzującej długość łańcucha alkilowego – tak zwany parametr R. W przypadku asfaltenów naturalnych współczynnik ten przyjmuje najniższą wartość równą 2,04, natomiast dla asfaltenów i frakcji asfaltenowych wydzielonych z innych źródeł rośnie w kolejności Asph 35/50 < Asph FI < Asph 20/30 < Asph PP. W praktyce parametr R określa średnią długość łańcucha alkilowego połączonego z pierścieniem aromatycznym co oznacza, że najbardziej rozbudowane łańcuchy boczne występują w przypadku asfaltenów wydzielonych z pozostałości próżniowej i frakcji pochodzącej z oksydowanego asfaltu typu 20/30. Otrzymane wartości powinny korelować ze średnią liczbą atomów węgla w łańcuchu alifatycznym „n” obliczonym na podstawie widma $^1\text{H NMR}$. Dla asfaltenów naturalnych uzyskano jednak skrajnie odbiegające od siebie wyniki.

W zakresie 2800-2000 cm^{-1} na widmie FTIR badanych materiałów wyróżniono jedynie cztery maksima dla odpowiednio 2729, 2677, 2363 i 2336 cm^{-1} . Pierwsze z nich widoczne jest w przypadku asfaltenów/ frakcji asfaltenowych, jak również materiałów z których je wydzielono i odpowiada najprawdopodobniej drganiom grupy C-H aldehydów. Pochodzenia drugiego pasma nie udało się ustalić, co ciekawe występuje jedynie w przypadku surowców asfaltenowych za wyjątkiem asfaltu naturalnego. Dwa kolejne pasma o mniejszej (~2370 cm^{-1}) i większej (~2340 cm^{-1}) intensywności odpowiadają absorpcji dwutlenku węgla z powietrza [276].

Kolejny charakterystyczny zakres długości falowych (1600-1800 cm^{-1}) odpowiada drganiom rozciągającym wiązania C=C pierścienia aromatycznego ($\nu_{\text{aro C=C}}$, 1600 cm^{-1}) i wiązania C=O ($\nu \text{ C=O}$). Występująca w badanym zakresie absorpcja nie jest jednak tak intensywna i charakterystyczna jak jest to spotykane w przypadku mniej skomplikowanych mieszanin, co znacznie utrudnia interpretację. Na widmach wyróżnić można jedynie pasma dla 1650 cm^{-1} (N, Asph N), 1700 cm^{-1} (PP, 35/50, 20/30, Asph 20/30), 1735 cm^{-1} (35/50) i 1770 cm^{-1} (Asph PP, 35/50 i Asph 35/50), które mogą odpowiadać kolejno połączeniom grupy C=O z wysoce sprzężonymi strukturami typu chinonowego, ketonami, estrami i być może ketonom cyklicznym. Na podstawie intensywności pików w omawianym zakresie wyznaczyć można parametr nazywany empirycznym wskaźnikiem grup karbonylowych – (C=O). Wartość parametru maleje w kolejności Asph N > PP = 35/50 > N > 20/30 > Asph 35/50 > Asph 20/30 > FI > Asph FI > Asph PP, i zawiera

się w przedziale od 0,43 do 0,63. Za wyjątkiem asfaltu naturalnego i wydzielonych z niego asfaltenów wartość wskaźnika grup karbonylowych jest większa dla surowca niż wydzielonej frakcji. Wyższe współczynniki grup karbonylowych dla asfaltenów z asfaltu typu 20/30 i 35/50 w stosunku do tych, pochodzących z pozostałości próżniowej czy fluksu najprawdopodobniej są wynikiem wysokotemperaturowego utleniania tych pierwszych. Zaskakująca jest jednak wartość otrzymana dla asfaltenów naturalnych.

Porównując intensywność pasma dla 1600 cm^{-1} odpowiadającą drganiom grup C=C pierścienia aromatycznego z asymetrycznymi drganiami rozciągającymi (2925 cm^{-1}) lub zginającymi (1455 cm^{-1}) alifatycznej grupy $-\text{CH}_2-$ wyznaczyć można parametry aromatyczności A i A_1 . Na ich podstawie określono, że spośród wykorzystanych surowców najprawdopodobniej największy odsetek pierścieni aromatycznych w strukturze zawiera asfalt naturalny. W przypadku oczyszczonych asfaltenów i frakcji asfaltenowych wartości opisywanych parametrów są najwyższe dla materiału wydzielonego z fluksu a najniższe wartości odpowiadają tak zwanym asfaltenom naturalnym. Najmniejszy udział pierścieni aromatyczny w budowie asfaltenów pochodzenia naturalnego potwierdzają dane otrzymane z zastosowaniem innych technik tj. wartości H/C (CHNS) oraz H_{aro} i F_{CAH} ($^1\text{H NMR}$).

W zakresie $1500\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ występują płaszczynowe drgania deformacyjne grupy metylowej ($\sim 1374\text{ cm}^{-1}$) i metylenowej ($\sim 1452\text{ cm}^{-1}$) na podstawie których obliczono parametr R_1 . Charakteryzuje on długość łańcucha alkilowego w cząsteczce i powinien korelować z wyznaczonym z wykorzystaniem intensywności pasm w innych zakresach parametrem R.

Ostatni obszar $1350\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ to tak zwany obszar daktyloskopowy, w którym wyróżnić można między innymi piki odpowiadające drganiom: rozciągającym wiązania C-N w aminach ($\sim 1314\text{ cm}^{-1}$), wiązania C-O w kwasach karboksylowych (1264 cm^{-1}) i ugrupowania S=O ($\sim 1030\text{ cm}^{-1}$). W każdym przypadku intensywność pasma w danym zakresie jest wyższa dla wydzielonego materiału, niż dla wykorzystanych surowców. Najprawdopodobniej większość heteroatomów związana jest bezpośrednio z pierścieniami aromatycznymi struktury asfaltenów i frakcji asfaltenowych. Bazując wyłącznie na intensywności wspomnianych pasm można przypuszczać, że najniższą zawartością siarki i azotu charakteryzują się asfalt naturalny, najwyższą natomiast asfalt wydzielony odpowiednio z asfaltu oksydowanego typu 35/50 i fluksu. Wyciągnięte na podstawie widm FTIR wnioski dotyczące zawartości siarki w pełni korelują z wynikami uzyskanymi dla analizy elementarnej HCNS. W przypadku azotu nie uzyskano zgodności, może to wynikać z błędnej interpretacji pasma i braku maksimum piku przy 1314 cm^{-1} dla czterech próbek.

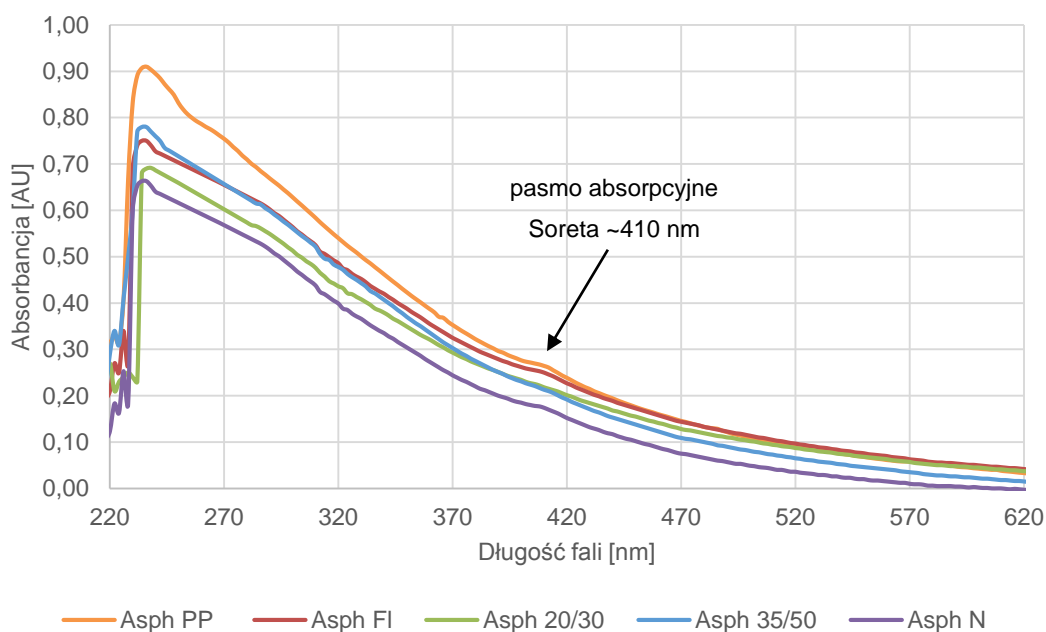
Poza wyżej wymienionymi, w tak zwanym obszarze daktyloskopowym, wyróżnić można pasma charakterystyczne dla typu podstawienia pochodnej benzenu. Dla przebadanych próbek zidentyfikowano w obszarze $900\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ pięć charakterystycznych pasm, z których $\sim 866\text{ cm}^{-1}$, $\sim 812\text{ cm}^{-1}$, $\sim 737\text{ cm}^{-1}$ i $\sim 704\text{ cm}^{-1}$ występują dla każdego z asfaltenów/ frakcji asfaltenowych, natomiast $\sim 970\text{ cm}^{-1}$ tylko w przypadku asfaltenów z asfaltów oksydowanych i asfaltu naturalnego. Ponieważ zarówno asfalt jak i frakcje asfaltenowe składają się z dużej liczby kondensowanych i podstawionych węglowodorów aromatycznych nie można wskazać na podstawie charakterystycznych pasm jednego, dominującego typu podstawienia. W literaturze naukowej

dotyczącej analizy widm FTIR asfaltów i ciężkich produktów naftowych przyjmuje się najczęściej, że maksima w zakresach 770-730 lub 710-690, 770-735, 810-750, 860-800, 900-860 cm^{-1} odpowiadają drganiom wiązania C-H benzenu z jednym, dwoma, trzema, czterema i pięcioma podstawnikami [277].

Na widmach badanych materiałów wyróżniono ponadto dwa pasma – widoczne w przypadku asfaltu typu 35/50 oraz asfaltów/ frakcji asfaltowych wydzielonych z asfaltu typu 35/50 i naturalnego, dla wartości liczby falowej wynoszącej odpowiednio 1067 i 1172 cm^{-1} . Pochodzenia wymienionych pasm nie udało się zidentyfikować.

6.4.3 Widma w zakresie nadfioletu i światła widzialnego (UV-Vis)

Wykonano widma w zakresie światła widzialnego i ultrafioletu pięciu wydzielonych n-heptanem i oczyszczonych w aparacie Soxhleta materiałów asfaltowych. Na rycinie 6-12 przedstawiono widma UV-Vis roztworów o stężeniu 0,013 mg/ml w toluenie. Odcięto zakres poniżej 220 nm z uwagi na występowanie tak zwanego prądu ciemnego.



Rycina 6-12 Widma UV-Vis (0,013mg/ml DCM) asfaltów/ frakcji asfaltowych wydzielonych i oczyszczonych wg procedury opisanej w punkcie 5.3.2 z: Asph N – asfaltu naturalnego, Asph 35/50 – asfaltu drogowego typu 35/50, Asph 20/30 – asfaltu przemysłowego typu 20/30, Asph FI – fluksu, Asph PP – pozostałości próżniowej.

Złożona budowa asfaltów i frakcji asfaltowych sprawia, że niemożliwe jest dokładne scharakteryzowanie pików odpowiadających chromoforom o określonej liczbie pierścieni aromatycznych. Jedyne znaczenie można przypisać tzw. pasmu Soreta występującemu w przypadku obecności porfiryn w zakresie 404-422 nm [227]. Dla badanych materiałów występuje jako niewielki, jednak zauważalny pik prawie niewidoczny w przypadku frakcji asfaltowych pochodzących z wysoce utlenianych asfaltów typu 20/30 i 35/50.

Na podstawie studium informacji uzyskanych w związku z badaniem składu grupowego i fizykochemicznych właściwości asfaltów i otrzymanych z nich asfaltenów wydaje się być zasadne sformułowanie następujących wniosków:

- Uwzględniając jednocześnie przebieg widm H^1NMR , FTIR oraz skład pierwiastkowy, asfaleny z ropy naftowej REBCO mają charakter typu „wyspowego”, a z asfaltu naturalnego typu „archipelagu”. Ostatnie zawierają w większym stopniu skondensowane policykliczne węglowodory aromatyczne, niż te z ropy naftowej.
- Badane asfaleny/ frakcje asfaltenowe celowe jest podzielić na 3 grupy: A – z ropy naftowej, A1 – z próżniowej pozostałości z destylacji próżniowej ropy naftowej (PP), A2 – z procesu rafinacji ropy tej pozostałości (FI), B – z procesów utleniania pozostałości z próżniowej destylacji ropy naftowej, B1 – w sposób średnio intensywny (35/50), B2 – z procesu intensywnego utleniania (20/30), C. – z asfaltu naturalnego (N).

6.5 Badania nad opracowaniem metodyki impregnacji powierzchni żelu krzemionkowego asfaltenami/ frakcjami asfaltenowymi

6.5.1 Bezpośrednie badanie pozornej rozpuszczalności asfaltenów/ frakcji asfaltenowych – w istocie miary czystości

Wstępne badania nad określeniem rozpuszczalności asfaltenów/ frakcji asfaltenowych wykonano dla frakcji asfaltenowej wydzielonej z oksydowanego asfaltu przemysłowego typu 20/30 oraz asfaltu naturalnego (metodą opisaną w punkcie 5.3.2) dla kilkunastu rozpuszczalników. Miały na celu ustalenie, które związki stanowiąc mogą potencjalnie fazy ruchome w chromatografii cieczowej z asfaltenowymi fazami stacjonarnymi. Testowane substancje można podzielić na trzy grupy.

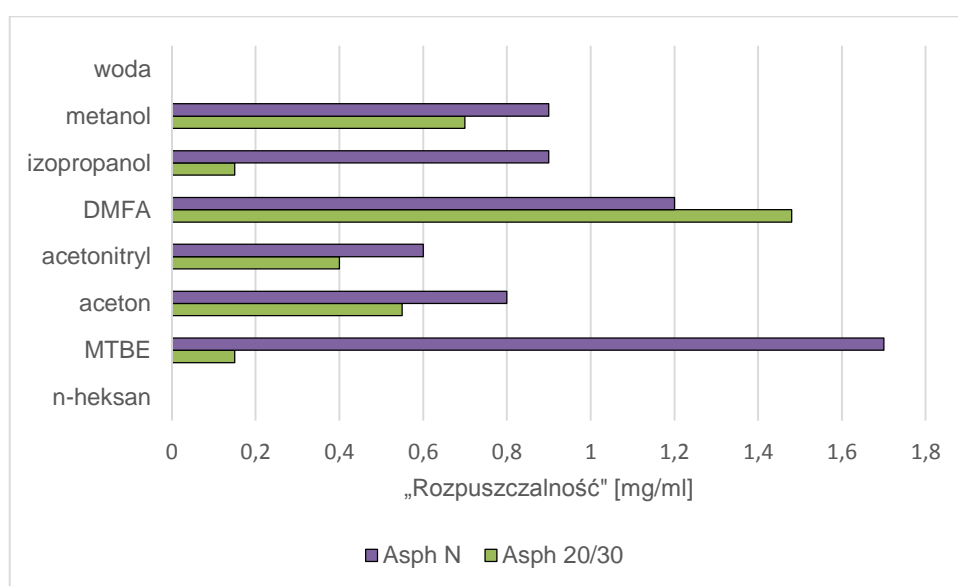
- A. Rozpuszczalniki asfaltenów/ frakcji asfaltenowych na poziomie powyżej 50 mg/ml obliczonej z zależności 28 przedstawionej w podpunkcie 5.3.7.1, które mogą zostać wykorzystane jako rozpuszczalniki podczas impregnacji asfaltenami żelu krzemionkowego, lub innych adsorbentów. Materiały asfaltenowe wykazały rozpuszczalność w: toluenie, chloroformie, tetrahydrofuranie oraz dichlorometanie.
- B. Rozpuszczalniki w bardzo niewielkim stopniu rozpuszczającymi asfaleny/ frakcje asfaltenowe. Przedstawione dalej rezultaty badań pokazują, że w praktyce takie rozpuszczalniki najprawdopodobniej nie istnieją.
- C. Rozpuszczalniki w których asfaleny/ frakcje asfaltenowe są całkowicie nierozpuszczalne jak np. n-heksan czy woda. Przedstawione dalej rezultaty badań pokazują, że w praktyce takich rozpuszczalników, w których ma miejsce całkowity brak rozpuszczalności asfaltenów/ frakcji asfaltenowych jest wiele, co świadczy o szczególnych właściwościach asfaltenów/ frakcji asfaltenowych w porównaniu do surowców z których zostały wyodrębnione.

Tylko rozpuszczalniki z grupy C i ich mieszaniny oraz najprawdopodobniej także rozpuszczalniki z grupy C w mieszaninie z niektórymi rozpuszczalnikami z grupy A mogą zostać zastosowane jako fazy ruchome w warunkach sorpcji – desorpcji oraz cieczowej

chromatografii. Przy czym może to mieć miejsc bez ryzyka desorpcji składników asfaltenowej fazy stacjonarnej wówczas gdy:

- określona asfaltenowa faza stacjonarna impregnująca adsorbent została uprzednio starannie przepłukana określonym rozpuszczalnikiem, mieszaniną rozpuszczalników rozpuszczających asfalteny/ frakcje asfaltenowe lub ich część;
- ciecz będąca rozpuszczalnikiem materiału asfaltenowego charakteryzuje się niewielką siłą elucyjną, a tak zwana asfaltenowa faza stacjonarna została uprzednio przepłukana rozpuszczalnikiem/ mieszaniną rozpuszczalników o względnie wysokiej sile elucyjnej, w ten sposób, rozpuszczalnik o niższej sile elucyjnej zastosowany jako eluent nie może usunąć żadnego składnika pozostającej na adsorbencie fazy stacjonarnej (np. wówczas gdy asfaltenowa faza stacjonarna została impregnowana z roztworu w toluenie, następnie przepłukana tetrahydrofuranem, a eluentem ma być dichlorometan).

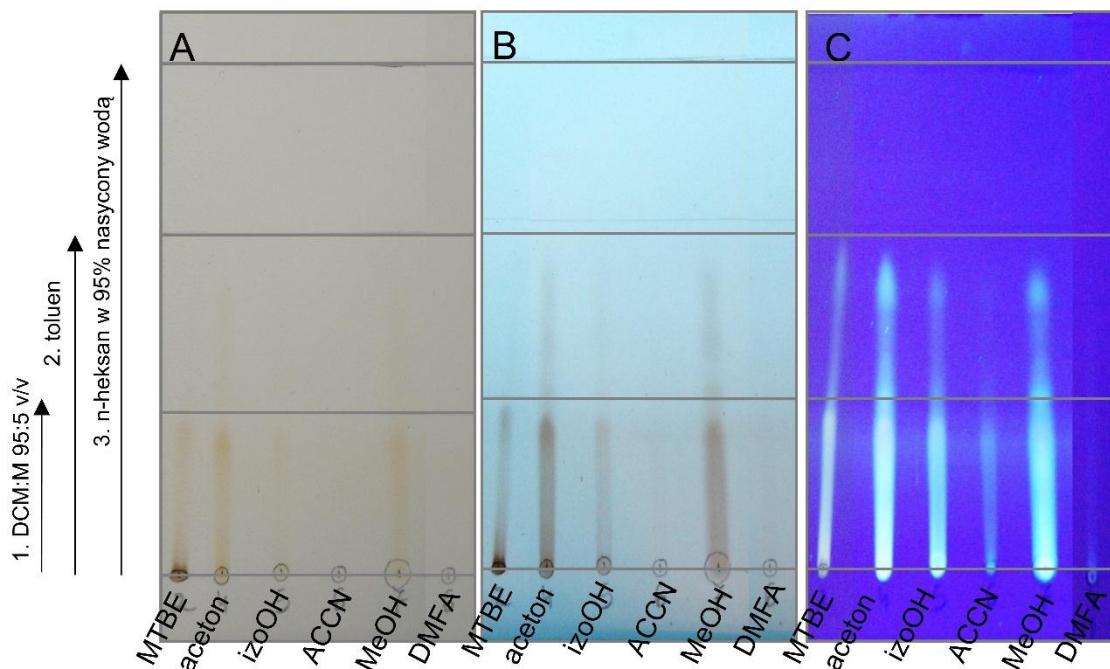
W związku z przedmiotem tej części pracy warto dodać, że asfalteny z asfaltu naturalnego, jak i z asfaltu typu 20/30 są całkowicie nierozpuszczalne w wodzie. Jak również, w n-heksanie lub w n-heptanie i innych lotnych węglowodorach alifatycznych, tak na zimno, jak również „na gorąco”. Ostatnie wydaje się być oczywiste ze względu na procedurę ich wydzielenia/ oczyszczania. W wodzie dejonizowanej o temperaturze 80°C oba w/w asfalteny wykazywały bardzo niską zwilżalność. Unosiły się na powierzchni w postaci cienkiego filmu, co świadczy o wysokim poziomie hydrofobowości.



Rycina 6-13 Pozorna „rozpuszczalność” asfaltenów naturalnych i frakcji asfaltenowych wydzielonych z oksydowanego asfaltu drogowego typu 20/30 po 48-ośmio godzinnym oczyszczaniu w aparacie soxhleta n heksanem w 95% nasyconym wodą w wybranych rozpuszczalnikach o wzrastającej sile elucyjnej w stosunku do żelu krzemionkowego. W istocie miary rozpuszczalności, jak wykazują rezultaty na rycinie 6-14 oraz poniższa dyskusja

Na rycinie 6-13 przedstawiono wyniki pozornego badania „rozpuszczalności”, w istocie miary czystości (jak wykazują rezultaty na rycinie 6-14 oraz dyskusja poniżej) asfaltenów i frakcji asfaltenowych w acetonie, acetonitrylu, izopropanolu, metanolu, eterze metyloowo-tert-butyłowym (MTBE) i N,N-dimetyloformamidzie (DMFA). W rzeczywistości w ten sposób scharakteryzowano

czystość wydzielonych materiałów (zawartość maltenów). Na podstawie ryciny 6-14 można stwierdzić, że rozтворzeniu (ługowaniu) w wykorzystanych rozpuszczalnikach uległa nie frakcja asfaltenowa/ asfalteny ale zanieczyszczające je, współstrącone malteny (węglowodory aromatyczne, żywice i najprawdopodobniej również w niewielkim udziale węglowodory nasycone).



Rycina 6-14 Fotografie rozwiniętych na płytce TLC SiO₂ F₂₅₄ frakcji asfaltenów naturalnych (Asph N) wydzielonych i oczyszczonych wg procedury opisanej w punkcie 5.3.2 rozpuszczalnych w: eterze metylo-tert-butylovym, acetonie, izopropanlu, acetonitrylu, metanolu i N,N-dimetyloformamidzie. Chromatogramy oglądane w świetle: A- widzialnym, B- 254 nm i C-365 nm. Kolejność rozwijania: DCM:MeOH 95:5 v/v – 30%, toluen – 60%, n-heksan w 95% nasycony wodą – 100%. Masa próbki-10 µg.

W przypadku chromatogramów TLC na rycinie 6-14 na płytce typu SiO₂ F₂₅₄ nanoszono około 10 µg wylugowanego w określonym rozpuszczalniku materiału i rozwijano wg „odwrotnej” trójstopniowej procedury rozdzielania grupowego konwencji SARA, kolejno: mieszaniną DCM:MeOH 95:5 v/v do wysokości 30% warstwy adsorbentu, toluenem do 60% i n-heksanem w 95% nasyconym wodą do 100%.

Na podstawie przedstawionych na Rycinie 6-14 chromatogramów TLC dla asfaltenów wydzielonych z asfaltu naturalnego i niezamieszczonych chromatogramów rozdzielania dla frakcji asfaltenowej wydzielonej z asfaltu typu 20/30 stwierdzono, że żaden z zastosowanych rozpuszczalników nie rozpuszcza asfaltenów i frakcji asfaltenowych, które powinny być widoczne w postaci ciemnobrunatnej plamki pozostającej na linii startu. W świetle widzialnym i pod lampą 254 nm zauważalne są natomiast jasno brązowe oraz brązowe plamki i „smugi” żywic w obszarze rozwijania mieszaniną DCM:MeOH 95:5 v/v, zwłaszcza frakcji rozpuszczalnej w MTBE, metanolu i acetonie. Większość z rozwiniętych na płytce TLC materiałów zawiera węglowodory aromatyczne w zakresie migracji toluenem. Jedynie frakcje rozpuszczalne w acetonitrylu nie wykazują fluorescencji powyżej linii rozwijania chromatogramu pierwszą fazą ruchomą. Co oznacza, że węglowodory aromatyczne asfaltów są praktycznie nierozpuszczalne w acetonitrylu.

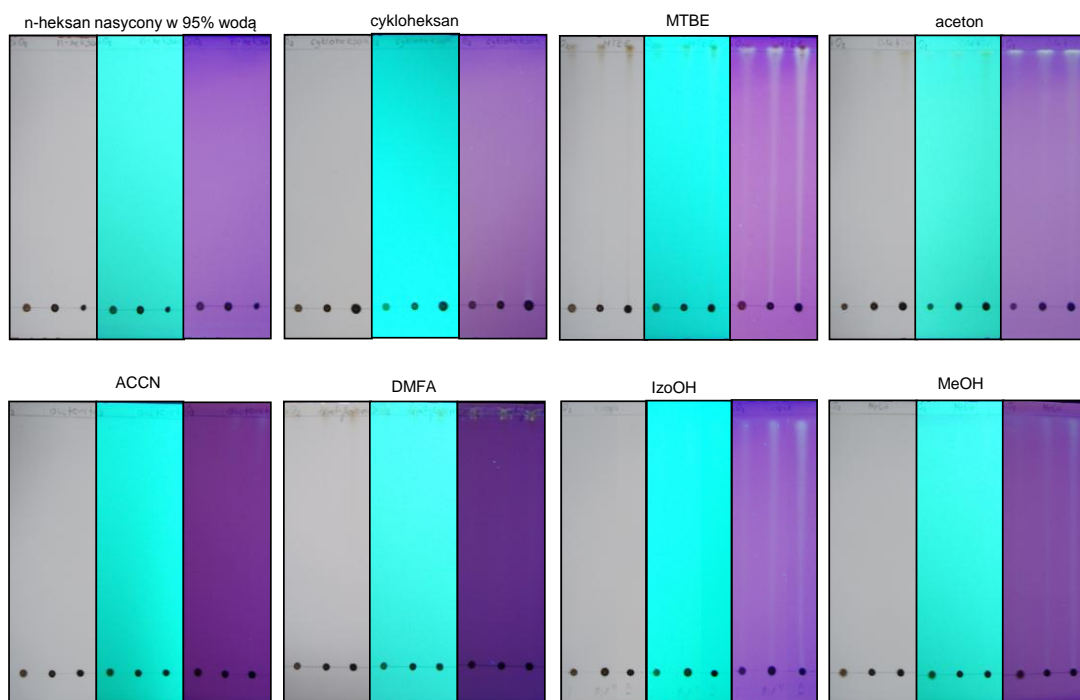
W N,N-dimetyloformamidzie praktycznie nierozpuszczalne są poza węglowodorami aromatycznymi również żywice.

6.5.2 Badania techniką TLC jednocześnie: powinowactwa sorpcyjnego, trwałości adhezji do żelu krzemionkowego oraz pośrednio rozpuszczalności asfaltenów/ frakcji asfaltenowych w wybranych rozpuszczalnikach organicznych

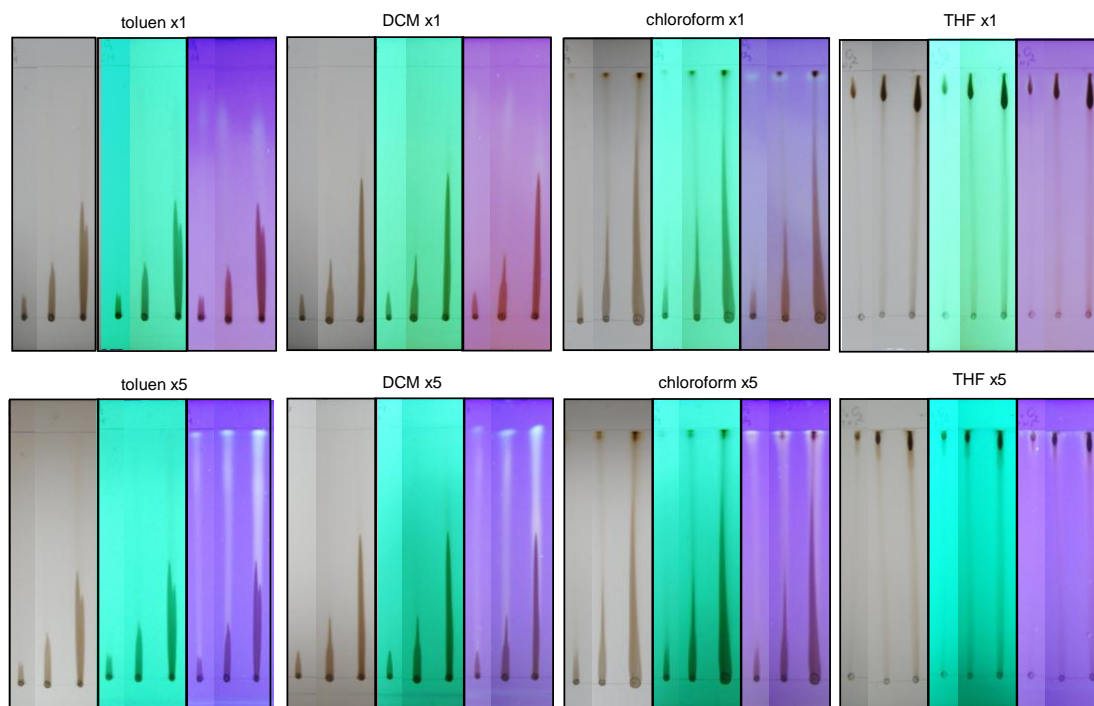
Warunkiem koniecznym zastosowania asfaltenów i frakcji asfaltenowych jako fazy stacjonarnej w warunkach układu ciecz – ciało stałe jest zapewnienie trwałości impregnacji powierzchni nośnika (żelu krzemionkowego) w warunkach rozdzielania. Najprawdopodobniej osadzenie badanego materiału na powierzchni sorpcyjnej odbywać się będzie na zasadzie fizysorpcji dlatego, tego rodzaju faza stacjonarna może być wykorzystana jedynie w przypadku całkowitej nierozpuszczalności w fazie ruchomej lub gdy pomimo niewielkiej rozpuszczalności zastosowany węglowodór lub mieszanina węglowodorów będzie posiadała na tyle nieznaczną siłę elucyjną względem asfaltenów/ frakcji asfaltenowej, że nie będzie miało miejsce jakiegokolwiek „zdejmowanie” fazy stacjonarnej.

Wykorzystując płytki TLC typu SiO₂ F₂₅₄ i symulację warunków panujących w kolumnie chromatograficznej zweryfikowano czy rozpuszczalniki, które choć w minimalnym stopniu rozpuszczają asfaleny i frakcje asfaltenowe można zastosować jako fazy ruchome. Naniesioną i obwiedzioną ołówkiem plamkę materiału asfaltenowego z oksydowanego asfaltu typu 20/30 rozwijano pięciokrotnie (do 100% efektywnej długości rozdzielania) wybranym rozpuszczalnikiem (zgodnie z opisem w podpunkcie 5.3.7.2). W przypadku toluenu, dichlorometanu i tetrahydrofuranu badania rozszerzono o asfaleny wydzielone z asfaltu naturalnego i pozostałości próżniowej. Fotografie (w świetle widzialnym, pod lampą UV 254 nm oraz 365 nm) rozwiniętych chromatogramów asfaltenów wydzielonych z asfaltu typu 20/30 zamieszczono na rycinach 6-15 i 6-16.

Analizując wyniki skupiono się głównie na tym, czy potencjalne eluenty są w stanie wymyć z linii startu czarnobrazowe asfaleny, brązową frakcję żywic widoczną w świetle widzialnym oraz w formie niebieskiej fluorescencji w świetle 365 nm. Określono czy składniki asfaltenów i frakcji asfaltenowych migrujące z czołem wybranego rozpuszczalnika pozostawiają na żelu krzemionkowym barwne smugi, które mogą świadczyć o pozostającej na powierzchni sorbentu warstewce trwale związanego materiału asfaltenowego. Spośród wybranych rozpuszczalników jedynie n-heksan w 95% nasycony wodą oraz acetonitryl nie spowodowały migracji wzdłuż porów materiału sorpcyjnego żadnej z trzech grup węglowodorów (asfaltenów, żywiec i węglowodorów aromatycznych). Wynika to głównie z braku, bądź niewielkiej rozpuszczalności maltenów w powyższych rozpuszczalnikach. Nie wzięto pod uwagę n-heksanu oraz wody, w których asfaleny i frakcje asfaltenowe nie rozpuszczają się całkowicie.



Rycina 6-15 Fotografie rozwinętych na płytce TLC SiO₂ F₂₅₄ chromatogramów po pięciokrotnym rozwinięciu frakcji asfaltenowej (wydzielonej i oczyszczonej wg procedury z punktu 5.3.2) z asfaltu typu 20/30 (od lewej 5, 15 i 50 µg) szeregiem wybranych faz ruchomych do 100% efektywnej długości płytki oglądane od lewej: w świetle widzialnym; pod lampą 254 nm i 365 nm.



Rycina 6-16 Fotografie rozwinętych na płytce TLC SiO₂ F₂₅₄ chromatogramów po jedno- i pięciokrotnym rozwinięciu frakcji asfaltenowej (wydzielonej i oczyszczonej wg procedury z punktu 5.3.2) z asfaltu typu 20/30 (od lewej 5, 15 i 50 µg) szeregiem wybranych faz ruchomych do 100% efektywnej długości płytki oglądane od lewej: w świetle widzialnym; pod lampą 254 nm i 365 nm.

Cykloheksan, alkohol izopropylowy, metanol, acetonitryl i aceton w jakimś stopniu rozpuszczają zanieczyszczenia współstręcane z asfaltenami/ frakcjami asfaltenowymi oraz powodują migrację nierozpuszczalnej w n-heptanie frakcji węglowodorów aromatycznych o jasno błękitnej fluorescencji oglądanej w świetle lampy o 365 nm długości fali. W przypadku acetonu i MTBE dochodzi dodatkowo do wymycia brązowej frakcji (prawdopodobnie mniej polarnej frakcji żywic) widocznej w świetle widzialnym poniżej linii czoła eluentu. Żyvice, co pokazano na rycinie 6-15 są rozpuszczalne w acetonie, łągowane z plamki i migrują do 100 % efektywnej wysokości adsorbentu dzięki jego względnie wysokie sile elucyjnej.

Dobre rozpuszczalniki asfaltenów i frakcji asfaltenowych (rozpuszczalność powyżej 50 mg/ml) powodują ich wymycie z linii startu i przemieszczanie wzdłuż powierzchni sorpcyjnej żelu krzemionkowego na płycie TLC. W przypadku toluenu i dichlorometanu migracja próbki odbyła się do odpowiednio około 50 i 60% wysokości. Dla chloroformu i tetrahydrofuranu doszło do wymycia naniesionego materiału do 100% wysokości adsorbentu. Na powierzchni żelu krzemionkowego pozostała jednak brązowoczarna smuga, tym wyraźniejsza im wyższe było stężenie naniesionej frakcji asfaltenowej i im niższa była wartość siły elucyjnej zastosowanego, potencjalnego eluentu. Najprawdopodobniej nie usunięte z żelu krzemionkowego składniki frakcji asfaltenowej zawierają w znaczącej części metaloporfiryny.

Na podstawie pięciokrotnych rozwijań dobrymi rozpuszczalnikami asfaltenów i frakcji asfaltenowych stwierdzono, że korzystne będzie impregnowanie płytek TLC, a później również kolumn HPLC roztworami o możliwie dużym stężeniu, tak aby na powierzchni sorpcyjnej pozostała po wymyciu roztworu z przestrzeni między-ziarnowej jak największa warstwa asfaltenów. W roli rozpuszczalnika podczas nanoszenia materiałów asfaltenowych najlepiej posłużyć się toluenem lub dichlorometanem. Charakteryzują się one dobrą rozpuszczalnością asfaltenów, a jednocześnie na tyle niską siłą elucji nie pozwalającą na całkowite wymycie naniesionej frakcji z powierzchni porów żelu krzemionkowego podczas przemywania. Zaczynając od rozpuszczalników, które praktycznie nie powodują migracji asfaltenów/ frakcji asfaltenowych z linii startu można kolejno stosować te, które wymywają ich część. Pozwoli to ustalić czy, i jaki wpływ mają poszczególne, rozpuszczalne w danym rozpuszczalniku frakcje na właściwości sorpcyjne i retencję. Jako fazę ruchomą w badaniach retencji i selektywności „asfaltenowych” faz stacjonarnych zdecydowano się zastosować n-heksan, ze względu na całkowity brak rozpuszczalności materiału impregnującego. Drugim powodem było ukierunkowanie badań na rozdzielane grupowe nisko i średnio polarnych produktów naftowych dla których n-heksan jest jednym z bardziej popularnych eluentów, co pozwoli na porównanie otrzymanych rezultatów z danymi literaturowymi rozdzielania przy wykorzystaniu innych (komercyjnie dostępnych) faz stacjonarnych.

Wówczas, gdy faza ruchoma o potencjalnie wysokiej sile elucyjnej dla żelu krzemionkowego nie powoduje migracji plamki asfaltenów/ frakcji asfaltenowych z punktu startu, wówczas ma miejsce całkowity brak rozpuszczalności asfaltenów/ frakcji asfaltenowych w tej cieczy. Badania tej pracy wykazały, że cieczami całkowicie nie rozpuszczającymi asfaltenów/ frakcji asfaltenowych są: w temperaturze pokojowej oprócz lotnych n- oraz izo-alkanów, cykloheksan (na gorąco



częściowo je rozpuszczający), eter metyloowo-tert-butyloowy, aceton, acetonitryl, izopropanol, metanol i N,N-dimetyloformamid.

Na podstawie przeprowadzonych badań rozpuszczalności, powinowactwa sorpcyjnego i trwałości adhezji asfaltenów do żelu krzemionkowego zaproponowano adsorpcyjno – desorpcyjną procedurę wyodrębniania wysokiej czystości asfaltenów/ frakcji asfaltenowych z nisko lotnych materiałów naftowych. Najprawdopodobniej możliwe jest uzyskanie w 100% czystych asfaltenów postępując według opisanej poniżej procedury:

- wydzielenie asfaltenów/ frakcji asfaltenowej z zastosowaniem n-alkanu w proporcji 1:40 m/v;
- adsorpcja asfaltenu/ frakcji asfaltenowej z roztworu w toluenie lub DCM o stężeniu 20 mg/ml na powierzchni żelu krzemionkowego ($dp=25 \mu m$) w wypełnionej kolumnie adsorpcyjnej w skali semipreparatywnej, lub preparatywnej z elucją nadmiaru roztworu asfaltenów/ frakcji asfaltenowych z przestrzeni wewnątrz- i między-ziarnowej za pomocą czystego toluenu lub DCM;
- odmycie współstrąconych żywic i węglowodorów aromatycznych z zastosowaniem acetonu lub izopropanolu;
- desorpcja asfaltenów/ frakcji asfaltenowej tetrahydrofuranem, korzystnie w warunkach przepływu zwrotnego desorbentu w kolumnie adsorpcyjno – desorpcyjnej;
- wydzielenie asfaltenów/ frakcji asfaltenowej w postaci mikrokrystalicznej w kolbie rotacyjnej wyparki próżniowej.

6.5.3 Pilotowe badania nad opracowaniem metodyki impregnacji asfaltenami/

frakcjami asfaltenowymi żelu krzemionkowego z wykorzystaniem płytek TLC

W celu doboru warunków impregnacji asfaltenami/ frakcjami asfaltenowymi wypełnienia kolumn do wysokosprawnej chromatografii cieczowej wykorzystano frakcję asfaltenową wydzieloną z oksydowanego asfaltu drogowego typu 20/30 oraz płytki do cienkowarstwowej chromatografii cieczowej. Uwzględniono dobór rozpuszczalnika asfaltenów/ frakcji asfaltenowych, stężenie roztworu, metodykę nanoszenia oraz rodzaju powierzchni sorpcyjnej. W literaturze można wyróżnić trzy sposoby impregnowania powierzchni sorpcyjnej płytek do planarnej (cienkowarstwowej) chromatografii cieczowej [65,66,278], w tym metanolowym roztworem soli berberyny dla uzyskania wizualizacji grupy S pod lampą 365 nm:

- równomierne rozpylenie na powierzchni adsorbentu płytki TLC roztworu czynnika impregnującego;
- zanurzenie płytki w roztworze (najczęściej 5-10%) nielotnego środka impregnującego w lotnym rozpuszczalniku;
- „elucyjne” naniesienie roztworu impregnującego na powierzchnię sorpcyjną na drodze jakby rozwinięcia chromatogramu TLC roztworem impregnującym jako fazą ruchomą do momentu, gdy czoło roztworu dotrze do szczytu impregnowanej płytki

Na etapie planowania badań odrzucono technikę polegającą na rozpylaniu, ze względu na trudności w pokryciu całości sorbentu w sposób jednolity – nie uzyskiwania powtarzalności

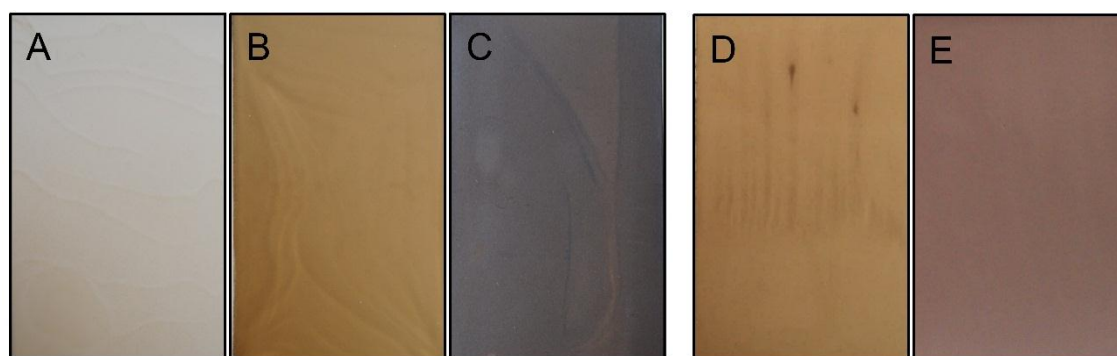


właściwości przygotowanej fazy stacjonarnej. Ostatecznie zbadano opisane w tabeli 6-9 alternatywne możliwości nanoszenia asfaltenów/ frakcji asfaltenowych na płytkę TLC.

Tabela 6-9 Metodyki impregnacji płytek TLC SiO₂ zastosowane do modelowania warunków nanoszenia asfaltenów/ frakcji asfaltenowych na powierzchnię żelu krzemionkowego

| Stężenie roztworu impregnującego [mg/ml] | Rozpuszczalnik próbki | Technika impregnacji |
|--|-----------------------|--|
| 0,1 | DCM | Zanurzeniowa – zanurzenie w roztworze impregnującym na 10 sekund, suszenie w pozycji pionowej (5 min, 105°C) |
| 1 | DCM | |
| 10 | DCM | |
| 20 | DCM | „elucyjna” – opisana w podrozdziale 5.3.8.1 |
| 20 | toluen | |

Celem określenia stężenia roztworu impregnującego na powierzchnię płytek TLC SiO₂ nanoszono roztwory frakcji asfaltenowych o stężeniu 0,1; 1 i 10 mg/ml dichlorometanu. Impregnację wykonano w sposób zalecany w literaturze [65] na drodze dziesięciosekundowego zanurzenia płytki TLC w roztworze impregnantha i pozostawieniu do wyschnięcia w pozycji pionowej. Jak można zauważyć na rycinie 6-17 A-C miało miejsce nierównomierne pokrycie powierzchni sorbentu frakcją asfaltenową. Mogło to mieć związek z wysoką lotnością zastosowanego rozpuszczalnika (DCM). Zrezygnowano z wykorzystywania tej metodyki dla impregnowania płytek TLC następnie stosowanych do modelowania korzystnych warunków rozdzielania na fazach stacjonarnych utworzonych po impregnacji asfaltenami/ frakcjami asfaltenowymi żelu krzemionkowego. Jednakże eksperymenty te pozwoliły stwierdzić, że adsorbent przyjmuje barwę bliską barwy asfaltenu/ frakcji asfaltenowej dopiero gdy stężenie impregnantha w roztworze impregnującym wynosi 10 mg/ml. Na tej podstawie zdecydowano o realizowaniu dalszych badań z zastosowaniem roztworu o stężeniu 20 mg/ml zapewniającym uzyskiwanie takiej samej barwy impregnowanego adsorbentu, jak impregnant. To, jak się wydaje, powinno zapewniać impregnację na górnej granicy pojemności adsorbentu dla określonego asfaltenu / frakcji asfaltenowej.



Rycina 6-17 Fotografie płytek TLC Si60 impregnowanych frakcją asfaltenową wydzieloną z oksydowanego asfaltu przemysłowego typu 20/30. A,B,C- nanoszenie poprzez zanurzenie płytki TLC w roztworze asfaltenu/ frakcji asfaltenowej w DCM o stężeniu A) 0,1; B) 1 i C) 10 mg/ml; D, E – na drodze impregnacji „elucyjnej” z „recyrkujacją” roztworu impregnującego o stężeniu 20 mg/ml (D - w DCM), (E - w toluenie), z następczym usunięciem (czystym rozpuszczalnikiem) nadmiaru niezaadsorbowanej frakcji z przestrzeni między-ziarnowej i z porów wewnątrz-ziarnowych adsorbentu (metodyka opisana w punkcie 5.3.8 części metodycznej).

Postanowiono opracować własną, nie spotkaną w literaturze, opisaną w podrozdziale 5.3.8 części metodycznej „elucyjną” metodykę impregnacji żelu krzemionkowego albo innego adsorbentu

asfaltenami/ frakcjami asfaltenowymi na płytce TLC, która prowadzi do równomiernego pokrycia adsorbentu impregnatem i modeluje (symuluje) warunki panujące podczas impregnacji in situ wypełnienia w kolumnie chromatograficznej.

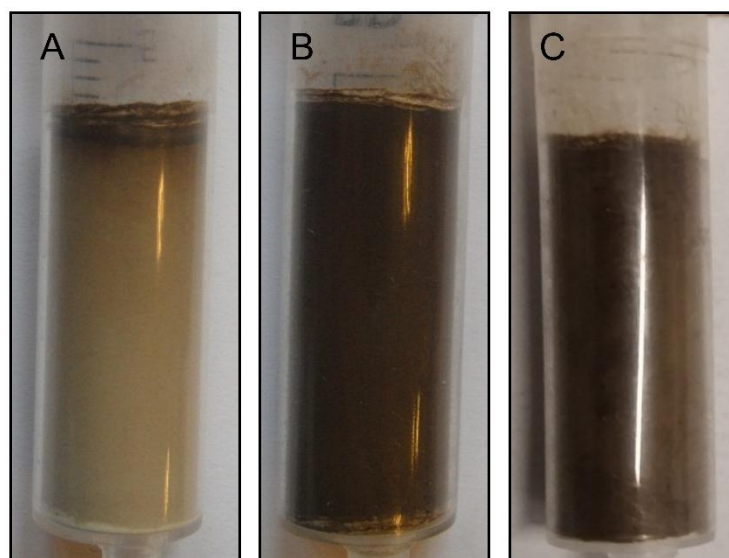
Na rycinie 6-16 D przedstawiono płytkę impregnowaną techniką „elucyjną” z roztworu w dichlorometanie. Do górnej krawędzi płytki przymocowano pasek bibuły celulozowej działający na zasadzie „pompy ssącej”, jak opisano w punkcie 5.3.8. Po impregnacji, gdy czoło eluentu przeszło do bibuły, zastosowano taką samą metodę do usunięcia nadmiaru roztworu niezaadsorbowanego materiału z przestrzeni między-ziarnowej i z przestrzeni wewnątrz-ziarnowych porów adsorbentu oraz, być może doprowadzenie do ujednoczenia pokrycia powierzchni sorpcyjnej. Podczas usuwania nadmiaru niezaadsorbowanej frakcji doszło do powstania „zacieków” na powierzchni płytki (rycina 6-16 D). Ten efekt ma najprawdopodobniej związek z wysoką lotnością dichlorometanu. Zastosowanie toluenu (rycina 6-16 E) całkowicie wyeliminowało ten problem, a otrzymany sorbent charakteryzował się jednolitą barwą całej powierzchni adsorbentu na płytce TLC.

W rezultacie badań wytypowano „impregnację elucyjną” płytek TLC roztworem asfaltenów/ frakcji asfaltenowych w toluenie o stężeniu 20 mg/ml, opracowaną w ramach niniejszej pracy, jako korzystną metodę impregnacji powierzchni sorpcyjnej żelu krzemionkowego materiałami asfaltenowymi. Opracowana metodyka jest również przydatna dla impregnacji żelu krzemionkowego metanolowym roztworem soli berberyny. Warto podkreślić jej potencjalne znacznie szersze zastosowania w technice TLC, która w ostatnich latach dzięki m.in. wprowadzeniem do praktyki badawczej skanerem typu UV-VIS DAD nabiera ponownie istotnego znaczenia szczególnie w analityce farmaceutycznej, gdy tzw. farmakopeje wielu krajów ciągle zawierają dobrze sprawdzone analityczne metodyki badań z zastosowaniem techniki TLC.

6.5.4 Modelowanie impregnacji powierzchni sorpcyjnej żelu krzemionkowego

(wypełnienia kolumn HPLC) z wykorzystaniem kolumniek do ekstrakcji do fazy stałej

Przeprowadzono symulację wypełniania i impregnowania „in situ” żelu krzemionkowego z zastosowaniem kolumniek wykorzystywanych do ekstrakcji do fazy stałej. Polipropylenowe strzykawki o objętości 5 ml pełniące rolę kolumniek, zostały wypełnione techniką „na mokro” zawiesiną ziaren żelu krzemionkowego o średniej wielkości 5 μm i nieregularnym kształcie (wykorzystywanego w późniejszym etapie do wypełniania kolumn chromatograficznych HPLC) w n-heptanie. Formowanie złoża w kolumnie SPE miało miejsce dzięki wytworzeniu próżni na jej wylocie z zastosowaniem szklanej butli Woolfa i pompy próżniowej. Impregnacji żelu krzemionkowego frakcją asfaltenową z asfaltu 20/30 dokonano w w/w kolumniekach z zastosowaniem roztworu o stężeniu 20 mg/ml odpowiednio w dichlorometanie, toluenie i tetrahydrofuranie. Rycina 6-18 przedstawia fotografie impregnowanych kolumniek po odmyciu nietrwale zaadsorbowanej frakcji z wykorzystaniem czystego rozpuszczalnika stosowanego do impregnacji i wysuszeniu.



Rycina 6-18 Fotografie kolumniek do ekstrakcji do fazy stałej wypełnionych żelom krzemionkowym Si60, 5 μm , impregnowanym frakcją asfaltenową z asfaltu typu 20/30 o stężeniu 20 mg/ml roztworem w: A – tetrahydrofuranie, B – toluenie, C – dichlorometanie, po przemywaniu do uzyskania bezbarwnego przesączu.

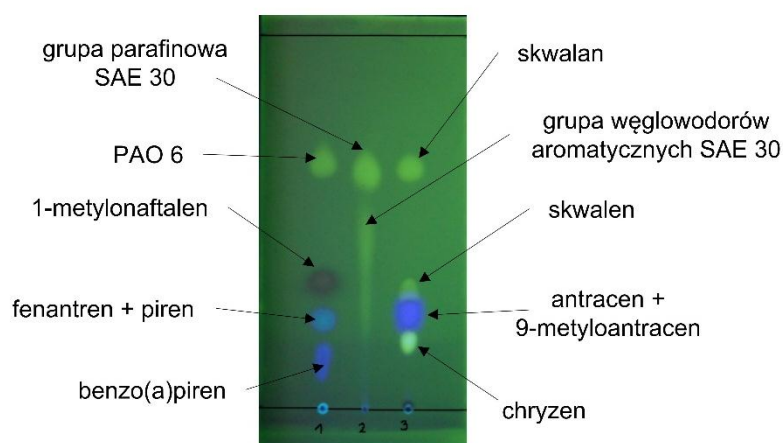
Zaobserwowano, że przemywanie wykonywane czystym rozpuszczalnikiem po właściwej impregnacji wymywa nie tylko nadmiar frakcji asfaltenowej z przestrzeni między-ziarnowej i porów wewnątrz-ziarnowych wypełnienia kolumny, ale również tym większą część frakcji asfaltenowej im większą siłą elucyjną względem żelu krzemionkowego posiada stosowany rozpuszczalnik rugujący niżej polarne składniki frakcji asfaltenowej.

Na podstawie rezultatów modelowych badań opracowano korzystne warunki impregnacji asfaltenami/ frakcjami asfaltenowymi żelu krzemionkowego z zastosowaniem roztworu w toluenie o stężeniu 20 mg/ml. Do przygotowywania mieszanin impregnujących wybrano toluen, który pomimo swojej wyższej lepkości od dichlorometanu charakteryzuje się niższą niż DCM siłą elucyjną na żelu krzemionkowym. Wytypowano asfaleny/ frakcje asfaltenowe wydzielone z: asfaltu naturalnego (N), pozostałości po ekstrakcji propanem (w temperaturze -20°C) pozostałości z destylacji próżniowej rosyjskiej ropy naftowej Rebco, tzw. fluksu (FL) oraz w wysokim stopniu utlenianego asfaltu przemysłowego (20/30) do związania z powierzchnią żelu krzemionkowego kolumn HPLC

Przed przygotowaniem właściwych kolumn z wypełnieniem w formie impregnowanego różnymi asfaltenami/ frakcjami asfaltenowymi żelu krzemionkowego do HPLC Si 60 o średniej wielkości ziaren 5 μm i wykonaniem badań w warunkach wysokosprawnej chromatografii cieczowej wykonano kolejną serię badań modelowych opisanych w kolejnej części niniejszej pracy. Obejmowały one określenie retencji i selektywności rozdzielania na impregnowanych (z roztworu w toluenie) w/w asfaltenami/ frakcjami asfaltenowymi płytkach TLC w odniesieniu do żelu krzemionkowego. Dodatkowo zbadano wpływ odmywania mniej polarnej części naniesionych materiałów asfaltenowych kolejno dichlorometanem, acetonem i tetrahydrofuranem na wartość współczynnika opóźnienia R_f względem sorbentu nieimpregnowanego.

6.6 Badania nad wykorzystaniem planarnej chromatografii cieczowej (TLC) z w różny sposób impregnowanym żelem krzemionkowym jako fazą stacjonarną

Celem zbadania wpływu impregnacji powierzchni żelu krzemionkowego asfaltenami i frakcjami asfaltenowymi konieczne było ustalenie parametrów retencji charakterystycznych dla niemodyfikowanego żelu krzemionkowego. Przygotowano cztery rodzaje płytek TLC, gdzie fazą stacjonarną stanowił: żel krzemionkowy (SiO_2), żel krzemionkowy impregnowany roztworem siarczanu berberyny ($\text{SiO}_2 + \text{B}$), żel krzemionkowy w sposób fabryczny związany z fluoresceiną ($\text{SiO}_2 \text{F}_{254}$) oraz żel krzemionkowy impregnowany łącznie fluoresceiną i siarczanem berberyny ($\text{SiO}_2 \text{F}_{254} + \text{B}$). Związanie żelu krzemionkowego z solą berberyny wykonano według procedury opisaną w podpunkcie 5.3.8.1. Z uwagi na nanoszenie asfaltenów/ frakcji asfaltenowych na powierzchnię sorpcyjną z roztworu w toluenie, również płytki dla zachowania jednolitych warunków, przemyto tym rozpuszczalnikiem. Dla każdej z faz stacjonarnych określano współczynnik opóźnienia nisko polarnych węglowodorów oraz składników oleju bazowego SAE 30 i oleju syntetycznego typu polialfaolefinowego. Chromatogramy rozwijano n-heksanem do 100% efektywnej długości warstwy sorpcyjnej. Jedynie w przypadku płytek TLC impregnowanych siarczanem berberyny (Rycina 6-19) możliwa stała się wizualizacja wszystkich składników mieszaniny testowej.



Rycina 6-19 Fotografia chromatogramu rozwiniętego n-heksanem do 100% efektywnej długości sorbentu na płytce TLC $\text{Si}60$ impregnowanej siarczanem berberyny wykonana w świetle lampy o 254 nm i 365 nm długości fali. Próbki testowe: 1) olej syntetyczny 5 typu polialfaolefinowego tzw. PAO 6 (30 μg), 1-metylnaftalen (50 μg), fenantren (10 μg), piren (6 μg), benzo(a)piren (6 μg); 2) olej bazowy SAE 30 (50 μg); 3) skwalan (30 μg), skwalan (30 μg), antracen (10 μg), 9-metyloantracen (10 μg), chryzen (20 μg).

Po wykonaniu fotografii i obliczeniu współczynników opóźnienia, plamki poszczególnych substancji/ grup węglowodorów wymyte zostały z powierzchni sorpcyjnej dichlorometanem w sposób opisany w podpunkcie 5.3.8.2, według procedury jak dla odmywania rozpuszczalnych części asfaltenów/ frakcji asfaltenowych. Płytki TLC wysuszono, a na linię startu naniesiono mieszaniny węglowodorów testowych. Po zakończeniu rozwijania n-heksanem do 100% efektywnej wysokości warstwy sorpcyjnej obliczono współczynniki opóźnienia i wykonano dokumentację fotograficzną. Taki cykl wymywania i rozwijań powtórzono ponownie stosując kolejno aceton oraz tetrahydrofuran. Przed naniesieniem na płytkę TLC plamek roztworów testowych

upewniano się, poprzez oględziny w świetle widzialnym i ultrafioletowym, że na powierzchni sorpcyjnej nie pozostały żadne składniki pochodzące z poprzednich rozdzielających.

Na podstawie wartości współczynników opóźnienia i rozstępu pomiędzy nimi obliczonych z zależności 29-30 (rozdział 5.3.11) na podstawie danych zestawionych w tabeli 6-10 ustalono, że impregnacja płytek TLC siarczanem berberyny i fluoresceiną jak i ich przemywanie wybranymi rozpuszczalnikami organicznymi nie ma wpływu na właściwości sorpcyjne. Maksymalna wartość rozstępu wynosząca 2 oznacza w praktyce różnicę wysokości migracji składników plamek testowych wynoszącą poniżej 1,5 mm. W związku z powyższym wyniki rozdzielania na płytce TLC SiO₂ związanej z siarczanem berberyny i przemytej toluenem (rycina 6-19) stanowiły w dalszych badaniach tak zwany punkt odniesienia do określania wpływu impregnacji powierzchni sorpcyjnej asfaltenami/ frakcjami asfaltenowymi.

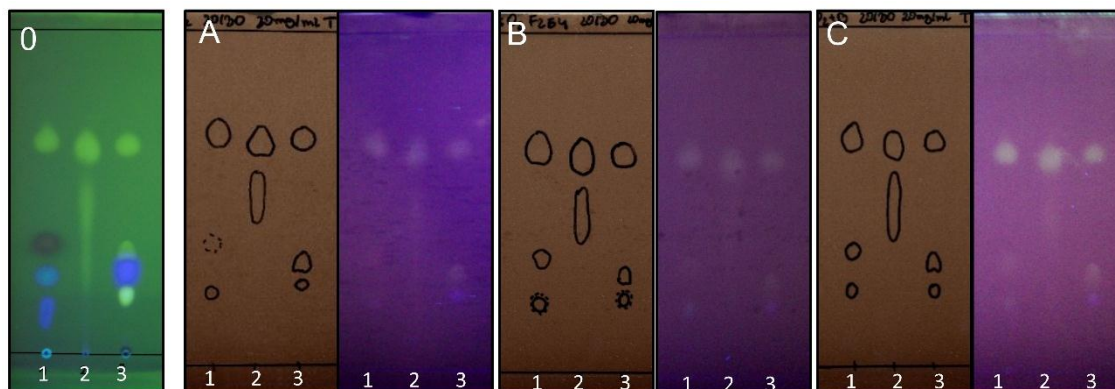
Tabela 6-10 Wartości współczynnika hRf mieszanin testowych rozwijanych n-heksanem na wysokość 100% efektywnej długości na płytkach TLC przemywanych kolejno: toluenem (T), toluenem i dichlorometanem (DCM), toluenem, dichlorometanem i acetonem (ACC), toluenem, dichlorometanem, acetonem i tetrahydrofuranem (THF).

| Substancja testowa Materiał sorpcyjny | Substancja testowa | | | | | | | | | | | | | |
|---|--------------------|---------|---------------------------|------------------------------|------|------|-----------------|---------|----------|------------------|-----------|-------|---------|---------------|
| | PAO6 | skwalan | SAE 30 (frakcja nasycona) | SAE 30 (frakcja aromatyczna) | | | 1-metylnaftalen | skwalan | antracen | 9-metyloantracen | fenantren | piren | chryzen | benzo(a)piren |
| SiO ₂ (T) | nz | nz | nz | 53,7 | 47,1 | 22,7 | nz | nz | 26,0 | 26,0 | 25,0 | 25,0 | 19,7 | 15,3 |
| SiO ₂ + B (T) | 67,1 | 64,7 | 64,7 | 54,1 | 48,2 | 23,5 | 35,3 | 31,8 | 27,1 | 27,1 | 24,7 | 24,7 | 18,8 | 15,3 |
| SiO ₂ F ₂₅₄ (T) | nz | nz | nz | 52,9 | 48,2 | 22,4 | 36,5 | nz | 25,9 | 25,9 | 24,7 | 24,7 | 20,0 | 14,1 |
| SiO ₂ F ₂₅₄ + B (T) | 66,1 | 65,4 | 66,0 | 53,2 | 47,4 | 22,0 | 34,4 | 31,1 | 25,9 | 25,9 | 24,6 | 24,6 | 19,0 | 14,7 |
| SiO ₂ (DCM) | nz | nz | nz | 54,7 | 48,1 | 24,4 | nz | nz | 26,3 | 26,3 | 26,3 | 26,3 | 18,4 | 15,4 |
| SiO ₂ + B (DCM) | 68,0 | 65,2 | 64,6 | 55,3 | 47,0 | 23,2 | 35,3 | 32,0 | 26,4 | 26,4 | 24,7 | 24,7 | 19,1 | 16,5 |
| SiO ₂ F ₂₅₄ (DCM) | nz | nz | nz | 54,2 | 46,9 | 23,5 | 36,1 | nz | 27,2 | 27,2 | 25,8 | 25,8 | 19,0 | 16,0 |
| SiO ₂ F ₂₅₄ + B (DCM) | 67,3 | 64,5 | 65,1 | 54,6 | 47,4 | 23,0 | 34,4 | 31,6 | 27,0 | 27,0 | 24,6 | 24,6 | 18,7 | 15,8 |
| SiO ₂ (ACC) | nz | nz | nz | 54,9 | 48,5 | 24,1 | nz | nz | 27,0 | 27,0 | 24,5 | 24,5 | 19,2 | 15,3 |
| SiO ₂ + B (ACC) | 68,1 | 64,9 | 65,0 | 54,4 | 47,3 | 23,8 | 35,2 | 31,6 | 26,7 | 26,7 | 25,0 | 25,0 | 19,1 | 15,6 |
| SiO ₂ F ₂₅₄ (ACC) | nz | nz | nz | 54,3 | 48,0 | 23,0 | 34,8 | nz | 27,5 | 27,5 | 24,7 | 24,7 | 19,0 | 15,6 |
| SiO ₂ F ₂₅₄ + B (ACC) | 66,4 | 64,2 | 64,9 | 54,9 | 48,0 | 23,1 | 34,9 | 32,1 | 27,0 | 27,0 | 24,8 | 24,8 | 18,4 | 15,7 |
| SiO ₂ (THF) | nz | nz | nz | 54,6 | 48,5 | 23,9 | nz | nz | 27,0 | 27,0 | 24,8 | 24,8 | 19,0 | 14,9 |
| SiO ₂ + B (THF) | 66,5 | 64,7 | 63,5 | 53,5 | 48,3 | 24,4 | 35,2 | 30,9 | 27,0 | 27,0 | 25,2 | 25,2 | 18,4 | 15,2 |
| SiO ₂ F ₂₅₄ (THF) | nz | nz | nz | 54,0 | 48,0 | 23,5 | 34,6 | nz | 27,6 | 27,6 | 25,2 | 25,2 | 19,2 | 15,4 |
| SiO ₂ F ₂₅₄ + B (THF) | 66,8 | 64,4 | 64,0 | 54,6 | 49,0 | 23,5 | 34,8 | 31,4 | 27,5 | 27,5 | 25,2 | 25,2 | 19,2 | 14,9 |

SiO₂ – żel krzemionkowy, SiO₂ + B – żel krzemionkowy impregnowany siarczanem berberyny, SiO₂ F₂₅₄ – żel krzemionkowy impregnowany fluoresceiną, SiO₂ F₂₅₄ + B – żel krzemionkowy impregnowany jednocześnie fluoresceiną i siarczanem berberyny; nz- nie zidentyfikowano

Według procedury opisanej w podpunkcie 5.3.8.2 zmodyfikowano roztworami frakcji asfaltenowej/ asfaltenów powierzchnię: żelu krzemionkowego, żelu krzemionkowego impregnowanego fluoresceiną typu F₂₅₄ albo siarczanem berberyny. Do impregnacji wykorzystano materiały asfaltenowe wydzielone i oczyszczone według procedury 5.3.2 z: oksydowanego asfaltu typu 20/30, asfaltu naturalnego i tak zwanego fluksu. Na płytce nałożono następnie plamki

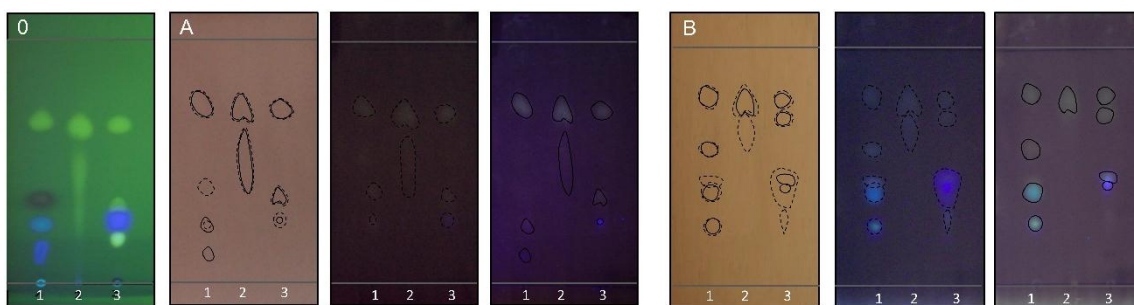
mieszanin testowych i rozwijano n-heksanem do 100% efektywnej wysokości warstwy sorpcyjnej. Fotografie otrzymanych chromatogramów zestawiono na rycinie 6-20.



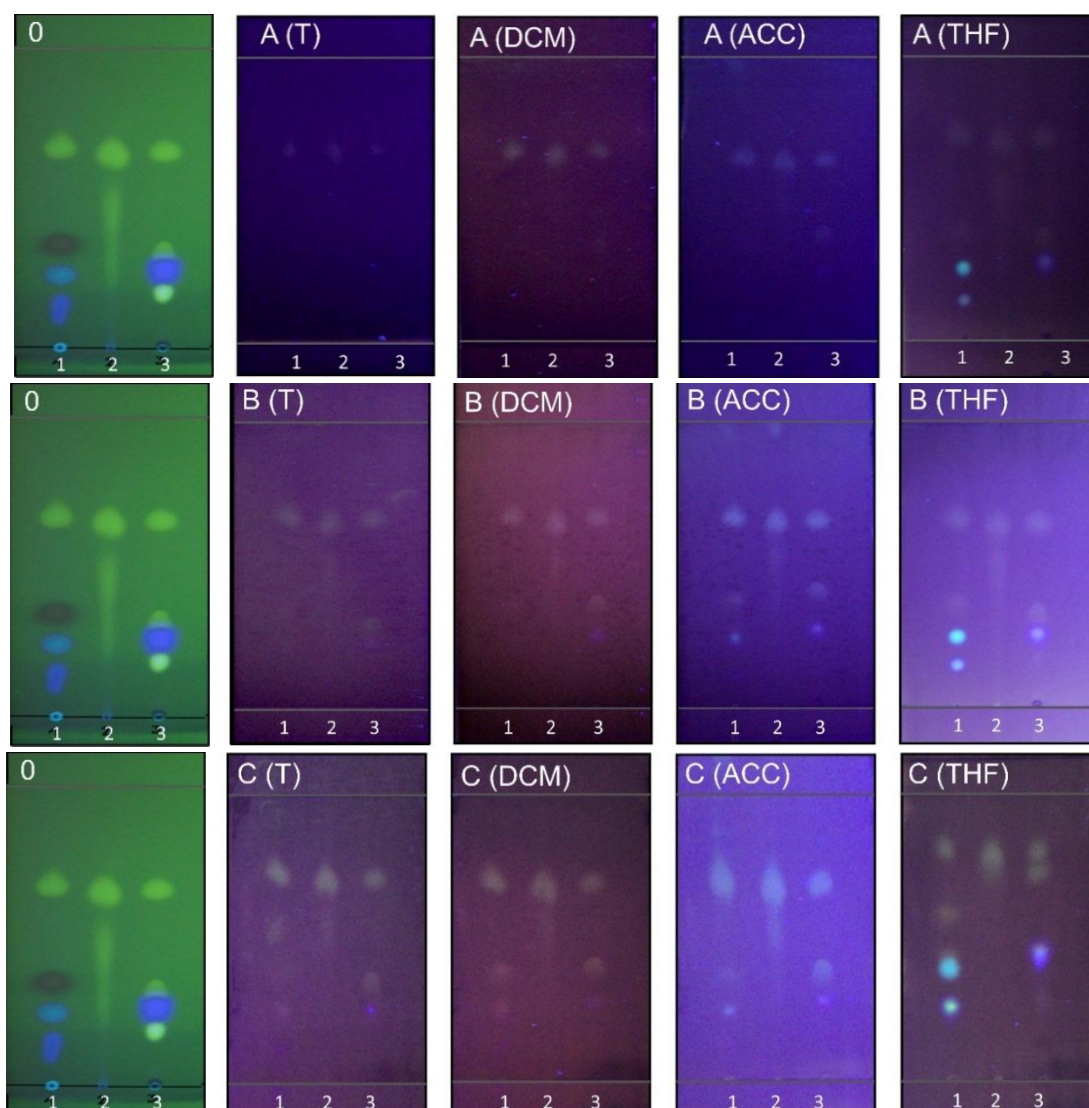
Rycina 6-20 Fotografie chromatogramów rozwiniętych n-heksanem do 100% efektywnej długości sorbentu na płytkach TLC typu: 0- płytka odniesienia SiO_2 impregnowana siarczanem berberyny, oraz A- SiO_2 , B- SiO_2 F₂₅₄ i C- SiO_2 +B impregnowanych frakcją asfaltenową z asfaltu typu 20/30 wg. procedury opisanej w punkcie 5.3.8.2 oglądane w świetle widzialnym i przy 365 nm. Próbkę testowe: 1) olej syntetyczny 5 typu polialfaolefinowego tzw. PAO 6, 1-metylnaftalen, fenantren, piren, benzo(a)piren; 2) olej bazowy- SAE 30; 3) skwalan, skwalen, antracen, 9-metyloantracen, chryzen. Masy nanoszonych próbek jak na rycinie 6-19.

Przeprowadzone badania wykazały nieoczekiwanie, że materiały asfaltenowe wykazują zdolność do ujawniania obecności alifatycznych struktur molekularnych, nie wykazujących absorpcji światła UV w zakresie powyżej 200 nm. Wobec tego do modyfikacji powierzchni sorpcyjnej na dalszych etapach wybrano nieimpregnowany żel krzemionkowy. Liczba zidentyfikowanych plamek węglowodorów testowych i ich mieszanin dla każdego z typów sorbentu była identyczna – wynosząca 7-8. Niewidoczność kilku składników mieszanin testowych wynikała z ciemnego zabarwienia płytek i uległa poprawie po wymyciu z powierzchni sorpcyjnej asfaltenów/ frakcji asfaltenowych części składników rozpuszczalnych w stosowanych do przemywania rozpuszczalników.

Asfalteny i frakcje asfaltenowe wydzielone z asfaltu naturalnego (Asph N), asfaltu typu 20/30 (Asph 20/30) oraz tak zwanego fluksu (Asph FI) naniesione zostały na powierzchnię żelu krzemionkowego na płytkach TLC Si60 techniką „elucyjną z recyrkulacją” roztworu impregnującego (rozdział 5.3.8.2). Badano retencję nisko polarnych węglowodorów testowych i ich mieszanin z rozwijaniem chromatogramów TLC n-heksanem do 100% efektywnej wysokości warstwy sorpcyjnej po przemywaniu płytek TLC impregnowanych asfaltenami/ frakcjami asfaltenowymi kolejno: toluenem (T), toluenem i dichlorometanem (DCM), toluenem, dichlorometanem i acetonem (ACC) oraz toluenem, dichlorometanem, acetonem i tetrahydrofuranem (THF). Na rycinach 6-21 i 6-22 przedstawiono fotografię chromatogramów tego rozdzielania na płytkach TLC modyfikowanych asfaltenami oraz oznaczony jako „0” chromatogram na płytce żelu krzemionkowego impregnowanej siarczanem berberyny.



Rycina 6-21 Fotografie chromatogramów rozwiniętych n-heksanem do 100% efektywnej wysokości sorbentu na płytce odniesienia impregnowanej siarczanem berberyny (0) oraz płytkach TLC SiO₂ impregnowanych asfaltenami z asfaltu naturalnego po przemyciu: A- toluenem, B- kolejno toluenem, dichlorometanem, acetonem i tetrahydrofuranem wykonane w świetle widzialnym, w świetle lampy emitującej światło o 254 nm i 365 nm długości fali. Skład eluowanych plamek: 1) PAO 6, 1-metylnaftalen, fenantren, piren, benzo(a)piren; 2) SAE 30; 3) skwalan, skwalen, antracen, 9-metyloantracen, chryzen. Masy nanoszonych próbek jak na rycinie 6-19.



Rycina 6-22 Fotografie (w świetle UV o długości 365 nm) chromatogramów mieszaniny wzorcowej na płytce TLC SiO₂ impregnowanej asfaltenami/ frakcjami asfaltenowymi z: A) fluksu, B) asfaltu typu 20/30, C) asfaltu naturalnego o stężeniu 20 mg/ml toluenu. Płytki przemywane kolejno toluenem (T), toluenem i dichlorometanem (DCM), toluenem, dichlorometanem i acetonem (ACC) oraz toluenem, dichlorometanem, acetonem i tetrahydrofuranem (THF) rozwijane n-heksanem do 100% efektywnej wysokości sorbentu. Skład mieszaniny wzorców 1) PAO 6, 1-metylnaftalen, fenantren, piren, benzo(a)piren ; 2) SAE 30; 3) skwalan, skwalen, antracen, 9-metyloantracen, chryzen.

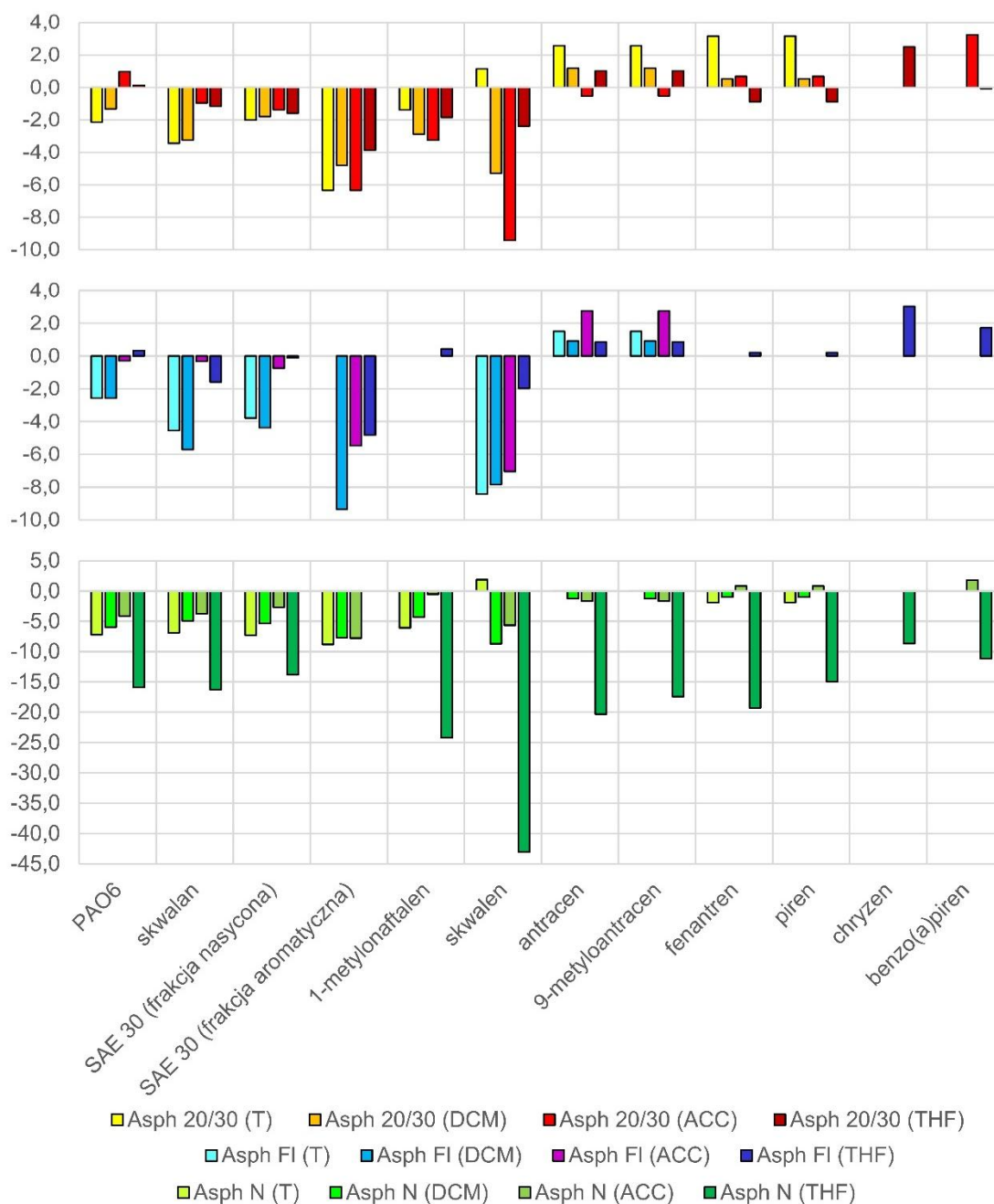
W tabeli 6-11 przedstawiono zestawienie wartości stu krotności współczynnika opóźnienia hRf obliczonego na podstawie zależności 29 (rozdział 5.3.11) dla wszystkich przygotowanych sorbentów oraz sorbentu odniesienia- żelu krzemionkowego impregnowanego siarczanem berberyny. Z powodu ciemnego zabarwienia płytek część plamek związków chemicznych/ grup związków jest niewidoczna lub prawie niewidoczna na opisywanych chromatogramach TLC. Zostały uwidocznione dopiero po wymyciu z powierzchni sorpcyjnej części frakcji materiałów asfaltenowych rozpuszczalnych w stosowanych kolejno rozpuszczalnikach.

Tabela 6-11 Stukrotność wartości współczynnika opóźnienia hRf obliczonego dla badanych faz stacjonarnych – impregnowanego asfaltenami/ frakcjami asfaltenowymi żelu krzemionkowego z n-heksanem jako fazą ruchomą

| Substancja testowa Oznaczenie fazy stacjonarnej | PAO6 | skwalan | SAE 30 (frakcja nasycona) | SAE 30 (frakcja aromatyczna) | | | 1-metylonaftalen | skwalen | antracen | 9-metyloantracen | fenantren | piren | chryzen | benzo(a)piren |
|--|------|---------|---------------------------|------------------------------|------|------|------------------|---------|----------|------------------|-----------|-------|---------|---------------|
| | | | | | | | | | | | | | | |
| SiO ₂ + B | 67,4 | 64,9 | 64,5 | 54,3 | 47,7 | 23,7 | 35,3 | 31,6 | 26,8 | 26,8 | 24,9 | 24,9 | 18,9 | 15,7 |
| Asph 20/30 (T) | 69,6 | 68,3 | 66,5 | 58,4 | 54,0 | 42,9 | 36,6 | 30,4 | 24,2 | 24,2 | 21,7 | 21,7 | - | - |
| Asph 20/30 (DCM) | 68,8 | 68,1 | 66,3 | 57,5 | 52,5 | 40,6 | 38,1 | 36,9 | 25,6 | 25,6 | 24,4 | 24,4 | - | - |
| Asph 20/30 (ACC) | 66,5 | 65,8 | 65,8 | 58,4 | 54,0 | 39,1 | 38,5 | 41,0 | 27,3 | 27,3 | 24,2 | 24,2 | - | 12,4 |
| Asph 20/30 (THF) | 67,3 | 66,0 | 66,0 | 57,9 | 51,6 | 27,7 | 37,1 | 34,0 | 25,8 | 25,8 | 25,8 | 25,8 | 16,4 | 15,7 |
| Asph FI (T) | 70,0 | 69,4 | 68,2 | - | - | - | - | 40,0 | 25,3 | 25,3 | - | - | - | - |
| Asph FI (DCM) | 70,0 | 70,6 | 68,8 | 61,2 | 57,1 | 45,3 | - | 39,4 | 25,9 | 25,9 | - | - | - | - |
| Asph FI (ACC) | 67,7 | 65,2 | 65,2 | 51,3 | 53,2 | 44,3 | - | 38,6 | 24,1 | 24,1 | - | - | - | - |
| Asph FI (THF) | 67,1 | 66,5 | 64,6 | 56,3 | 52,5 | 31,6 | 34,8 | 33,5 | 25,9 | 25,9 | 24,7 | 24,7 | 15,8 | 13,9 |
| Asph N (T) | 74,6 | 71,7 | 71,7 | 62,3 | 56,5 | 34,1 | 41,3 | 29,7 | 26,8 | 26,8 | 26,8 | 26,8 | - | - |
| Asph N (DCM) | 73,4 | 69,8 | 69,8 | 58,3 | 55,4 | 42,4 | 39,6 | 40,3 | 28,1 | 28,1 | 25,9 | 25,9 | - | - |
| Asph N (ACC) | 71,5 | 68,6 | 67,2 | 58,4 | 55,5 | 35,8 | 35,8 | 37,2 | 28,5 | 28,5 | 24,1 | 24,1 | - | 13,9 |
| Asph N (THF) | 83,3 | 81,2 | 78,3 | - | - | - | 59,4 | 74,6 | 47,1 | 44,2 | 44,2 | 39,9 | 27,5 | 26,8 |

SiO₂ + B – żel krzemionkowy związany z siarczanem berberyny; Asph: 20/30, FI, N – żel krzemionkowy impregnowany wg procedury opisanej w punkcie 5.3.8.2 asfaltenami/ frakcjami asfaltenowymi wydzielonymi i oczyszczonymi wg procedury w punkcie 5.3.2 odpowiednio z asfaltu typu 20/30, fluksu, asfaltu naturalnego. Płytki przemywano kolejno: toluenem (T), toluenem i dichlorometanem (DCM), toluenem, dichlorometanem, acetonem (ACC), toluenem, dichlorometanem, acetonem i tetrahydrofuranem (THF)

Na rycinie 6-23 przedstawiono dodatkowo diagram obrazujący różnicę pomiędzy wartościami hRf uzyskanymi podczas rozdzielania substancji testowych na płytkach TLC impregnowanych asfaltenami względem płytki odniesienia z żelem krzemionkowym podlegającym impregnacji asfaltenami/ frakcjami asfaltenowymi.



Rycina 6-23 Diagram obrazujący różnice w wartości współczynnika opóźnienia hR_f pomiędzy wartościami otrzymanymi dla rozdzielania węglowodorów i grup węglowodorów w warunkach TLC na wzorcowej płytce odniesienia pokrytej żelazem krzemionkowym impregnowanym solą berberyny ($SiO_2 + B$) i na płytkach impregnowanych asfaltenami/ frakcjami asfaltenowymi (Asph) wydzielonymi z: FL – fluksu, 20/30 – asfaltu typu 20/30, N – asfaltu naturalnego, które po impregnacji przemyto: T – toluenem, DCM – toluenem i dichlorometanem, ACC – toluenem, dichlorometanem i acetonem oraz THF – toluenem, dichlorometanem, acetonem i tetrahydrofuranem.

Zgodnie z zasadami chromatografii zastosowane w badaniach węglowodory rozdzielane powinny być w kolejności grupowej: węglowodory nasycone, węglowodory nienasycone, węglowodory aromatyczne z podziałem na jedno-, dwu- i wielopierścieniowe. W takim porządku migrują wszystkie trasery poza skwalenem- olefiną, dla której plamka widoczna na chromatogramie znajduje się powyżej odpowiadającej antraceniowi i 9-metyloantraceniowi w przypadku płytki TLC

z żelem krzemionkowym modyfikowanym siarczanem berberyny jako fazy stacjonarnej (rycina 6-19).

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że w przypadku impregnowanych asfaltenami faz stacjonarnych wartość współczynnika opóźnienia węglowodorów o maksymalnie dwóch aromatycznych pierścieniach jest niższa, a dla węglowodorów poliaromatycznych wyższa w porównaniu z sorbentem odniesienia. Wyjątek stanowi sorbent na bazie asfaltenów naturalnych, gdy powinowactwo badanych substancji testowych jest mniejsze. Szczególny przypadek stanowi materiał sorpcyjny w postaci naniesionych na powierzchnię żelu krzemionkowego asfaltenów z asfaltu naturalnego oznaczony jako N (THF). Substancje testowe wykazują na tej fazie wyraźnie wyższe wartości hR_f .

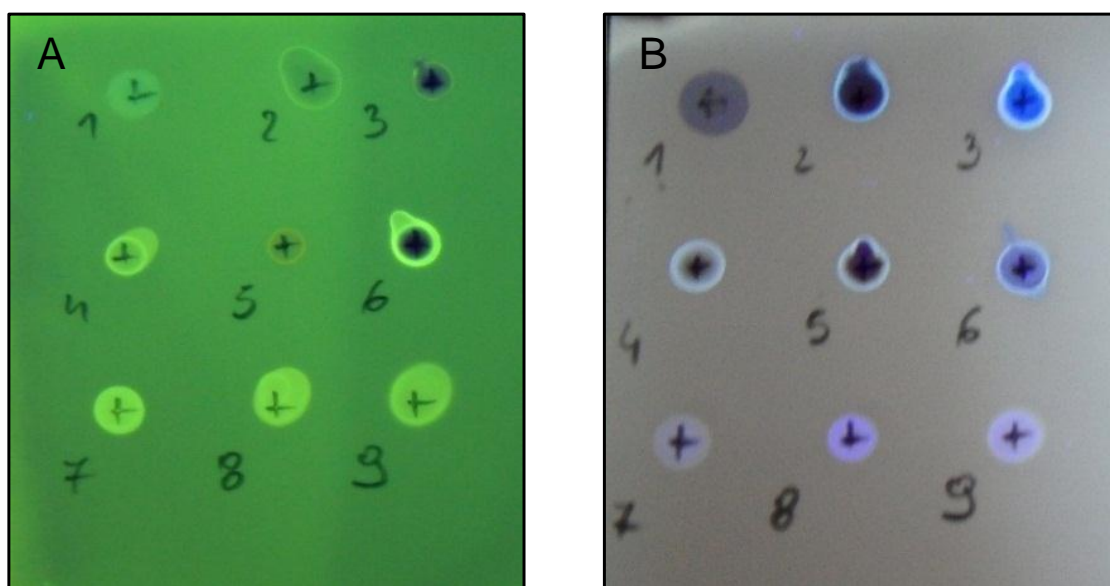
Jedynie w przypadku płytki TLC pokrytej żelem krzemionkowym impregnowanym asfaltenami wydzielonymi z asfaltu naturalnego przemytego odpowiednio toluenem, chlorkiem metylenu, acetonem i tetrahydrofuranem możliwe było rozdzielanie antracenu od 9-metyloantracenu i pirenu od fenantrenu. Podsumowując wyniki badań dotyczące rozdzielania wybranej grupy nisko polarnych węglowodorów i grupowego rozdzielania materiałów naftowych najbardziej interesujące właściwości sorpcyjne ma żel krzemionkowy impregnowany asfaltenami pochodzącymi z naturalnych złóż asfaltów w szczególności po wymyciu tetrahydrofuranem (THF) części składników frakcji asfaltenu/ frakcji asfaltenowej.

6.7 Nieoczekiwany efekt indykowania fluorescencji przez asfalteny i frakcje asfaltenowe na chromatogramach TLC

Jak to omówiono w części przegląd literatury ocena składu grupowego produktów naftowych w konwencji SARA jest z zastosowaniem TLC tylko wówczas możliwa jeśli zapewni się wizualizację węglowodorów nasyconych na płytkach TLC. Rozwiązaniem jest zastosowanie techniki TLC-FID, jak również wykorzystanie impregnacji solą berberyny polarnego adsorbentu na płytce TLC, w tym impregnacji żelu krzemionkowego [72][73][279] i wykonywania wizualizacji pod lampą UV-365 nm, wykorzystując wzmocnienie fluorescencji berberyny przez struktury molekularne $-CH_2-$ [71] (jak na rycinie 6-19). Podczas badań nad potencjalnym zastosowaniem asfaltenów/ frakcji asfaltenowych jako fazy stacjonarnej na płytkach TLC (chromatogramy na rycinach. 6-20 do 6-22) zwrócono uwagę, że na ich powierzchni ma miejsce efekt fluorescencji w przestrzeni plamek składników grup S oraz A oleju bazowego SAE 30, a także skwalanu, skwalenu i jak się wydaje, także 1-metylnaftalenu i 9-metyloantracenu (co jest trudne do jednoznacznej oceny ze względu na własną fluorescencję tych ostatnich związków chemicznych indukowaną światłem UV-365 nm).

W celu wstępnego wyjaśnienia genezy i istoty tego efektu zbadano, czy stosując niewielkie stężenie asfaltenów, tak aby nie dopuścić do nadmiernego zabarwienia płytki, możliwa byłaby w świetle lampy UV 365 nm identyfikacja obecności organicznych związków chemicznych nie wykazujących fluorescencji pod lampą 365 nm ani absorpcji światła 254 nm. Substancje testowe dobrano w taki sposób, aby znalazły się wśród nich takie, reprezentujące różne grupy organicznych związków chemicznych: węglowodory nasycone, nienasycone, aromatyczne, kwasy, cukry, acyloglicerole, FAME i aminokwasy. Wykorzystano dwa rodzaje płytek do chromatografii

cienkowarstwowej z żelazem krzemionkowym SiO₂ 60 (bez fluoresceiny): impregnowaną roztworem siarczanu berberyny (A) i impregnowaną roztworem asfaltenów z pozostałości próżniowej rosyjskiej ropy naftowej Rebco o stężeniu 0,1 mg/ml w toluenie, co zapewniło jasną barwę płytki TLC (B). Impregnacji solą berberyny oraz asfaltenami dokonano zgodnie z opisem w rozdziale 5.3.8. Na tak przygotowane płytki TLC nakładano plamki roztworów różnych organicznych związków chemicznych wyszczególnione w opisie pod rysunkiem 6-24 jako roztwory w podanych w nawiasach rozpuszczalnikach (po 50 µg określonego związku chemicznego w przypadku każdej plamki) Po wysuszeniu płytek w temperaturze 105°C sfotografowano je w świetle widzialnym oraz w świetle UV 365 nm.



Rycina 6-24 Fotografie plamek substancji testowych: 1 – glukoza (w H₂O), 2 – L-cysteina (MeOH), 3 – kwas salicylowy (w acetonie), 4 – olej rzepakowy (w DCM), 5 (A) – FAME (w n-C₆) / 5 (B) kwas oleinowy (w DCM), 6 (A) – kwasu oleinowy (w DCM) / FAME (B) (w DCM), 7 –skwalan (w n-C₆), 8 – skwalen (w n-C₆), 9 – n-heksadecen (w n-C₆); wykonane w świetle 365 nm po nałożeniu na płytkę z żelazem krzemionkowym A – impregnowaną siarczanem berberyny, B – impregnowaną asfaltenami wydzielonymi z pozostałości próżniowej rosyjskiej ropy naftowej Rebco o stężeniu 0,1 mg/ml w toluenie (po wysuszeniu od toluenu). Masa nakładanych substancji- 50 µg.

W przypadku zastosowania impregnacji siarczanem berberyny widoczna jest wyraźna wizualizacja w świetle 365 nm nielotnych i bardzo nisko lotnych organicznych związków chemicznych zawierających w strukturze molekularnej struktury –CH₂-. (stosunkowo lotny FAME – 5 prawdopodobnie odparował podczas suszenia płytki TLC A) Najprawdopodobniej w przypadku impregnacji solą berberyny ma też miejsce indykacja prawie granatowej fluorescencji pod wpływem grupy OH w strukturze grupy karboksylowej (plamki 3 i 6 na rycinie 6-24 A).

W przypadku impregnacji asfaltenami (rycina 6-24 B) ma miejsce wizualizacja wszystkich badanych związków chemicznych. Przy czym w zakresie struktur –CH₂- mechanizm wydaje się być taki sam, jak w przypadku soli berberyny. Nieco inna barwa zmiany fluorescencji może być spowodowana ciemniejszym tłem płytki impregnowanej asfaltenami w stężeniu 0.1 mg/ml. Natomiast mniejsza intensywność może być spowodowana bardzo niskim stężeniem nanoszonego asfaltenu. W przypadku asfaltenów wzbudzenie ciemno niebieskiej do granatowej fluorescencji

najprawdopodobniej powodują także struktury aminowe, glikozydowe, karboksylowe, hydroksylowe.

Sprawa niewątpliwie wymaga dalszych badań dla większej liczby różnych organicznych związków chemicznych oraz w szczególności dla wyjaśnienia powstawania ciemnoniebieskiej do granatowej fluorescencji lub luminescencji a także, mechanizmu odpowiedzialnego za pojawianie się opisywanych efektów. Powyższe wydaje się być konieczne dla wykorzystania w przyszłości asfaltenów i frakcji asfaltenowych jako tańszego i bardziej uniwersalnego odczynnika wizualizacyjnego, którym można by zastąpić sole berberyny. Również ważne by było wyjaśnienie, czy możliwe jest wywoływanie takiej wizualizacji poprzez rozpylenie roztworu asfaltenów na płytkę. To przekracza jednak zakres niniejszej pracy, lecz warto jest przeprowadzenia odpowiednich dedykowanych badań.

6.8 Badania nad wykorzystaniem żelu krzemionkowego impregnowanego asfaltenami/ frakcjami asfaltenowymi jako fazy stacjonarnej w kolumnowej chromatografii cieczowej

W ramach niniejszej pracy wykonano zgodnie z opisem w podpunktach 5.3.12-5.3.14 sześć kolumn HPLC o fazach stacjonarnych impregnowanych asfaltenami/ frakcjami asfaltenowymi. Ich właściwości z zakresie retencji, selektywności i sprawności rozdzielania odnoszono do odpowiedniego nieimpregnowanego żelu krzemionkowego jako wypełnienia. Opis kolumn zastosowanych w niniejszym etapie badań zestawiono w tabeli 6-12.

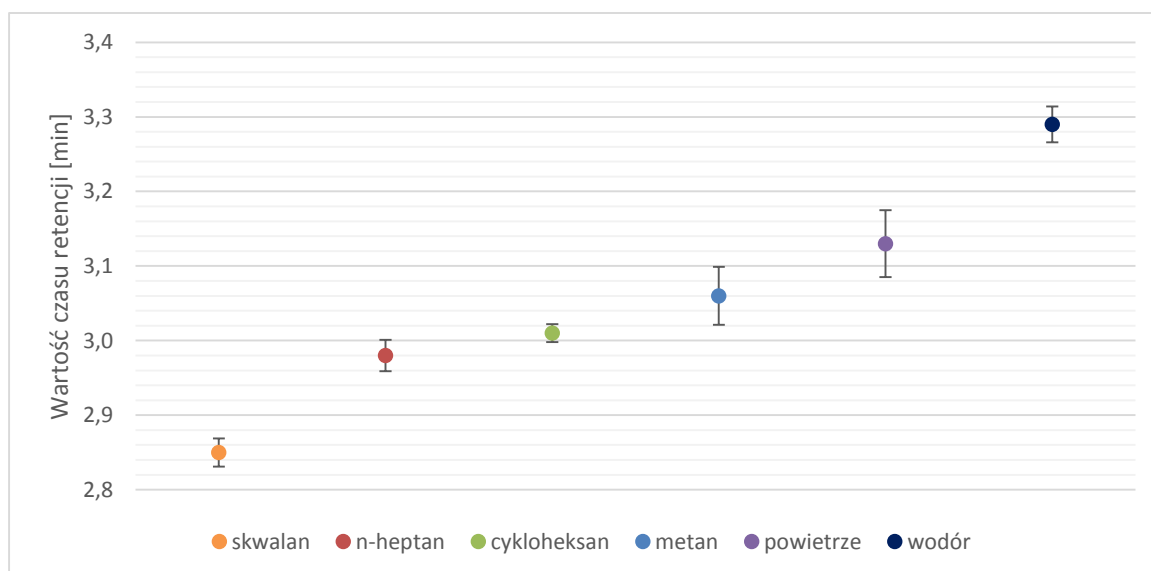
Tabela 6-12 Zestawienie przygotowanych w ramach badań kolumn chromatograficznych

| Oznaczenie kolumny przed impregnacją | Typ wypełnienia kolumny | Oznaczenie kolumny po impregnacji | Typ wypełnienia kolumny |
|--------------------------------------|--|-----------------------------------|--|
| SiO ₂ | żel krzemionkowy (SiO ₂) LiChrosorb Si60, 5 µm | - | - |
| SiO ₂ (2) | SiO ₂ LiChrosorb Si60, 5 µm | 20/30 T ₂₀ | SiO ₂ impregnowany frakcją asfaltenową z asfaltu typu 20/30 (20 mg/ml toluenu) |
| SiO ₂ (3) | SiO ₂ LiChrosorb Si60, 5 µm | FI T ₂₀ | SiO ₂ impregnowany asfaltenami z tzw. Fluksu (20 mg/ml toluenu) |
| | | FI T ₂₀ - THF | SiO ₂ impregnowany asfaltenami z tzw. Fluksu (20 mg/ml toluenu) po przepłukaniu tetrahydrofuranem |
| SiO ₂ (4) | SiO ₂ LiChrosorb Si60, 5 µm | N T ₁₀ | SiO ₂ impregnowany asfaltenami z asfaltu naturalnego (10 mg/ml toluenu) |
| | | N T ₁₀ - THF | SiO ₂ impregnowany asfaltenami z asfaltu naturalnego (10 mg/ml toluenu) po przepłukaniu tetrahydrofuranem |
| SiO ₂ (5) | SiO ₂ LiChrosorb Si60, 5 µm | N T ₂₀ - DCM | SiO ₂ impregnowany asfaltenami z asfaltu naturalnego (20 mg/ml toluenu) po przepłukaniu dichlorometanem |

6.9.1. Badania nad metodyką doświadczalnego wyznaczenia czasu martwego / objętości martwej wypełnień kolumn NP.-HPLC

W przypadku dostępnych komercyjnie kolumn chromatograficznych NP-HPLC czas martwy wyznaczono wykorzystując niesorbowany i koeluujący skwalan oraz n-heptan. Ze względu na nowatorski charakter asfaltenowych faz stacjonarnych uznano za celowe przeprowadzenie badań dla określenia najlepszego traseru mogącego służyć do wyznaczenia czasu martwego.

Do kolumny Asph E.G. wypełnionej żelalem krzemionkowym Eurospher Si100, 7 μm impregnowanym asfaltenami z pozostałości próżniowej (20 mg/ml THF) opisanej w tabeli 5-2 w rozdziale 5.2.3 dozowano szereg substancji potencjalnie niesorbowanych. Stężenie dozowanych substancji wynosiło maksymalnie 1% przy objętościach 10 μl w przypadku traserów ciekłych w temperaturze pokojowej. Gazy dozowano w objętości 30 μl . Eluent stanowił n-heksan o przepływie 1 ml/min. Jako trasyery do określania czasu martwego wykorzystano wodór, metan, powietrze, heptan, skwalan i cykloheksan. Każdy dozowano pięciokrotnie. Wartość czasu retencji odczytywana była dla maksimum pików detektora refraktometrycznego. Rycina 6-25 przedstawia uzyskane rezultaty wraz z przedziałami ufności obliczonymi dla pięciu powtórzeń na poziomie 95%.



Rycina 6-25 Wartości średnie czasu elucji potencjalnych traserów dla wyznaczenia czasu martwego kolumny HPLC wraz z przedziałem ufności wyznaczonym na poziomie ufności 95% dla pięciu pomiarów na kolumnie Asf EG z n-heksanem w 95% nasyconym wodą jako eluentem (1 ml/min).

Najmniejsze wartości czasu retencji uzyskano dla skwalanu, n-heptanu i cykloheksanu. Najprawdopodobniej, ze względu na swoją budowę skwalan jako izo-alkan o 24 atomach węgla w łańcuchu jest w minimalnym stopniu wykluczany. W związku z tym wytypowano n-heptan jako traser do wyznaczenia czasu martwego dla kolumn asfaltenowych. Pomimo braku oddziaływania z powierzchnią fazy stacjonarnej gazy takie jak metan, powietrze i wodór charakteryzują się wyższymi wartościami czasu elucji. Najprawdopodobniej niewielkie rozmiary cząsteczek pozwalają na ich wnikanie nie tylko do porów o średnich rozmiarach, ale również do mikroporów wypełnienia wydłużając drogę i czas dyfuzyjnej migracji w porach wewnątrz-ziarnowych w porównaniu do niepolarnych nierozgałęzionych węglowodorów.

Tabela 6-13 Wartości średnie czasu elucji traserów o zerowej i zbliżonej do zera energii adsorpcji dla kolumn HPLC wypełnionych żelem krzemionkowym oraz odpowiednich kolumn z asfaltenowymi fazami stacjonarnymi

| Czas retencji substancji testowej [min] | skwalan | n-heptan | grupa PIN (S) oleju bazowego SAE 30 | grupa PIN (S) oleju smarowego LAN | grupa PIN (S) pirokondensatu | cykloheksan |
|---|---------|----------|-------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------|-------------|
| Oznaczenie kolumny | | | | | | |
| SiO ₂ (1- kolumna odniesienia) | 1,89 | 1,90 | 1,87 | 1,88 | 1,91 | 1,98 |
| 20/30 T ₂₀ | 1,80 | 1,84 | 1,85 | 1,81 | 1,82 | 1,90 |
| FI T ₂₀ | 1,64 | 1,73 | 1,70 | 1,73 | 1,71 | 1,81 |
| FI T ₂₀ - THF | 1,69 | 1,78 | 1,77 | 1,76 | | 1,81 |
| N T ₁₀ | 1,74 | 1,79 | 1,76 | 1,76 | 1,80 | 1,81 |
| N T ₁₀ - THF | 1,8 | 1,87 | 1,84 | 1,85 | | 1,92 |
| N T ₂₀ - DCM | 1,85 | 1,90 | 1,88 | 1,88 | 1,90 | 1,93 |

W tabeli 6-13 zestawiono średnie wartości czasu elucji traserów o zerowej i zbliżonej do zera energii adsorpcji dla wykonanych w ramach niniejszej pracy kolumn HPLC z n-heksanem o przepływie 1,5 ml/min jako eluentem. W przypadku kolumny odniesienia SiO₂ różnica wartości czasu elucji pomiędzy skwalanem i n-heptanem jest nieznacząca, natomiast dla żelu krzemionkowego impregnowanego asfaltenami z tzw. fluksu osiąga maksymalną wartość 5,4 s. Oznacza to, że skwalan może być częściowo wykluczany. Poprawność zastosowania n-heptanu jako traseru do wyznaczania czasu martwego potwierdzają wartości czasu elucji niesorbowanych składników – węglowodorów z grupy parafin, izo-parafin i naftenów występujących w olejach bazowych i przemysłowych oraz w benzynie pirolitycznej.

6.8.1 Badanie sprawności kolumn HPLC wypełnionych żelem krzemionkowym przed i po impregnacji materiałami asfaltenowymi

Na podstawie dyspersji o-ksylenu, 1-metylnaftalenu i fenantrenu z n-heksanem jako eluentem (1,5 ml/min) obliczono sprawność wypełnionych żelem krzemionkowym kolumn chromatograficznych przed i po impregnacji materiałami asfaltenowymi. Wartości liczby pól teoretycznych uwzględniające eliminację tzw. efektów pozakolumnowych oraz tzw. zredukowanej przepuszczalności wyznaczone z zależności 21 w rozdziale 2.4.3 i z zależności 18 w rozdziale 2.4.2 zestawiono w tabeli 6-14.

Bardzo dobrze wypełniona kolumna chromatograficzna powinna w praktyce charakteryzować się w warunkach optymalnej liniowej prędkości przepływu fazy ruchomej wysokością równoważną półce teoretycznej mniejszą lub równą wartości średnicy ziaren wypełnienia pomnożonej przez 2,5 (LPT=20 tys. dla kolumny o długości L_c wypełnienia 250 mm). W praktyce wystarczy gdy posiada co najmniej 50 tys. pól teoretycznych na metr (LPT= 12,5 tys. dla kolumny o długości L_c wypełnienia 250 mm) [261] [260].

Tabela 6-14 Wartości zredukowanej przepuszczalności kolumny oraz liczby pól teoretycznych wyznaczone z uwzględnieniem wpływu efektów pozakolumnowych (eluent: n-heksan; 1,5 ml/min; 35°C)

| Oznaczenie kolumny przed impregnacją | LPT _{ext} [-] | Ø [-] | Oznaczenie kolumny po impregnacji | LPT _{ext} [-] | Ø [-] |
|--------------------------------------|------------------------|-------|-----------------------------------|------------------------|-------|
| SiO ₂ | 7462 | 2223 | - | - | - |
| SiO ₂ (2) | 13910 | 1985 | 20/30 T ₂₀ | 6066 | 2038 |
| SiO ₂ (3) | 19548 | 2325 | FI T ₂₀ | 6791 | 2534 |
| | | | FI T ₂₀ - THF | 4181 | 2543 |
| SiO ₂ (4) | 16491 | 2562 | N T ₁₀ | 11773 | 2877 |
| | | | N T ₁₀ - THF | 8248 | 2922 |
| SiO ₂ (5) | 13489 | 2375 | N T ₂₀ - DCM | 12392 | 2426 |

W przypadku kilku kolumn z żelom krzemionkowym i wszystkich po impregnacji materiałami asfaltenowymi, nie uzyskano wymaganej w praktyce sprawności. Dodatkowo piki chromatograficzne rozdzielanych substancji mieszaniny testowej stały się znacznie szersze, a ich asymetria wzrosła. Na tej podstawie można by wnioskować, że modyfikacja asfaltenem/ frakcją asfaltenową powierzchni sorpcyjnej żelu krzemionkowego kolumn HPLC powoduje znaczący spadek liczby pól teoretycznych kolumny (o ok. 25 % do nawet 80%). Jednak, wyjątkiem jest kolumna: „SiO₂ (5)” i odpowiadająca jej - „N T₂₀- DCM”. Ten wyjątek może świadczyć o tym, że dopuszczono do wyschnięcia wypełnienia większości kolumn po impregnacji asfaltenami/ frakcjami asfaltenowymi, co spowodowało istotny spadek sprawności tych kolumn (wzrost wysokości równoważnej półce teoretycznej, spadek liczby pól teoretycznych, asymetrię pików). To nie jest możliwe obecnie do wyjaśnienia. Najważniejsze, że sprawność kolumny nie ma wpływu na retencję i selektywność rozdzielania, co jest przedmiotem badań niniejszej pracy.

6.8.2 Dobór węglowodorów testowych i materiałów naftowych do badań retencji, selektywności i rozdzielczości

Węglowodory do badań wybrano w taki sposób aby jak najlepiej scharakteryzować przygotowane fazy stacjonarne pod względem retencji węglowodorów i selektywności rozdzielania z zastosowaniem niepolarnych węglowodorów alifatycznych jako eluentu (fazy ruchomej). Skład poszczególnych mieszanin testujących skomponowano w ten sposób, aby zapewnić jak najlepszą rozdzielczość pomiędzy pikami przy zachowaniu możliwie małej liczby próbek. Poza czystymi niepolarnymi i nisko polarnymi organicznymi związkami chemicznymi z grupy węglowodorów alifatycznych, alicyklicznych, aromatycznych – niepodstawionych i podstawionych alifatycznie oraz olefinami wykorzystano produkty naftowe, takie jak oleje smarowe – maszynowy i bazowy (złożone z węglowodorów parafinowo-naftenowych, podstawionych alifatycznie i alicyklicznie węglowodorów aromatycznych) oraz tzw. benzynę pirolityczną wybraną ze względu na zawarte w niej olefiny alifatyczne oraz alifatyczno-aromatyczne np. styren. Wszystkie próbki przed wprowadzeniem do chromatografu cieczowego przefiltrowano przez hydrofobowy filtr o średnicy porów 0,45 µm.

Mieszanki i substancje testowe wykorzystane w badaniach:

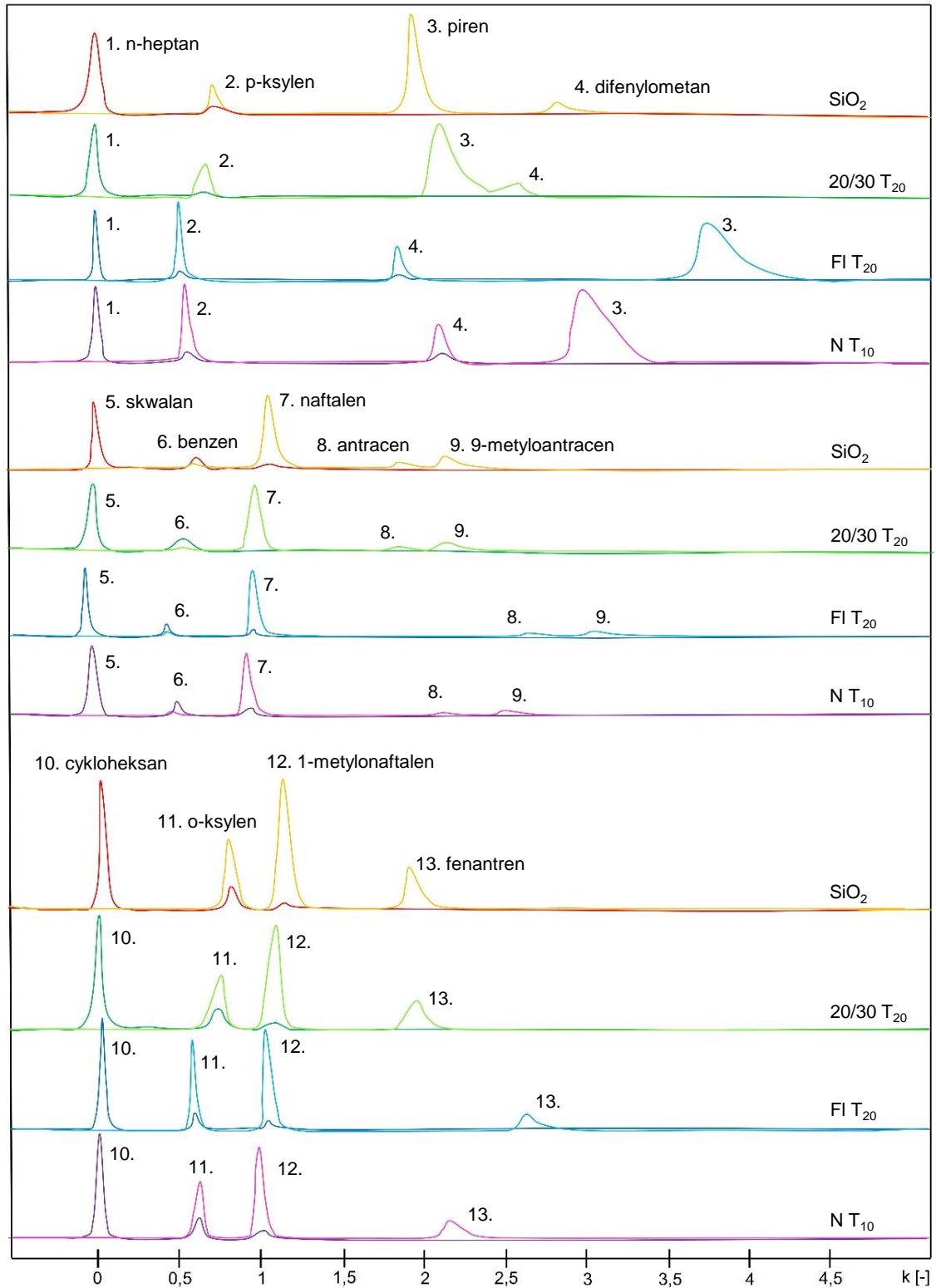
- **WW1** - cykloheksan (26,5 µg), o-ksylen (0,3 µg), 1-metylnaftalen (0,6 µg), fenantren (0,06 µg),
- **WW2** - skwalan (9,6 µg), benzen (2,7 µg), naftalen (0,5 µg), antracen (0,08 µg), 9-metyloangtracen (0,1 µg),
- **WW3** - n-heptan (52,4 µg), p-ksylen (0,8 µg), difenylometan (0,7 µg), piren (0,4 µg)
- **Olefiny** - styren (50 µg), dodecen (50 µg), skwalen (50 µg), cyklopenten (50 µg)
- **SAE 30+**- SAE 30 (37 µg), benzen (5 µg), o-ksylen (5 µg), naftalen (5 µg), fenantren (5 µg), piren (5 µg)
- **LAN 68+**- LAN 68 (94,8 µg), toluen (0,7 µg), 1-metylnaftalen (0,6 µg), 9-metyloantracen (0,2 µg), piren (0,1 µg)
- pirokondensat (50 µg),
- SAE 30 (100 µg),
- 2-fenylobutan (0,42 µg),
- m-ksylen (0,7 µg),
- toluen (1,6 µg).

*wartości podane w nawiasach dotyczą masy wprowadzanej do kolumny chromatograficznej

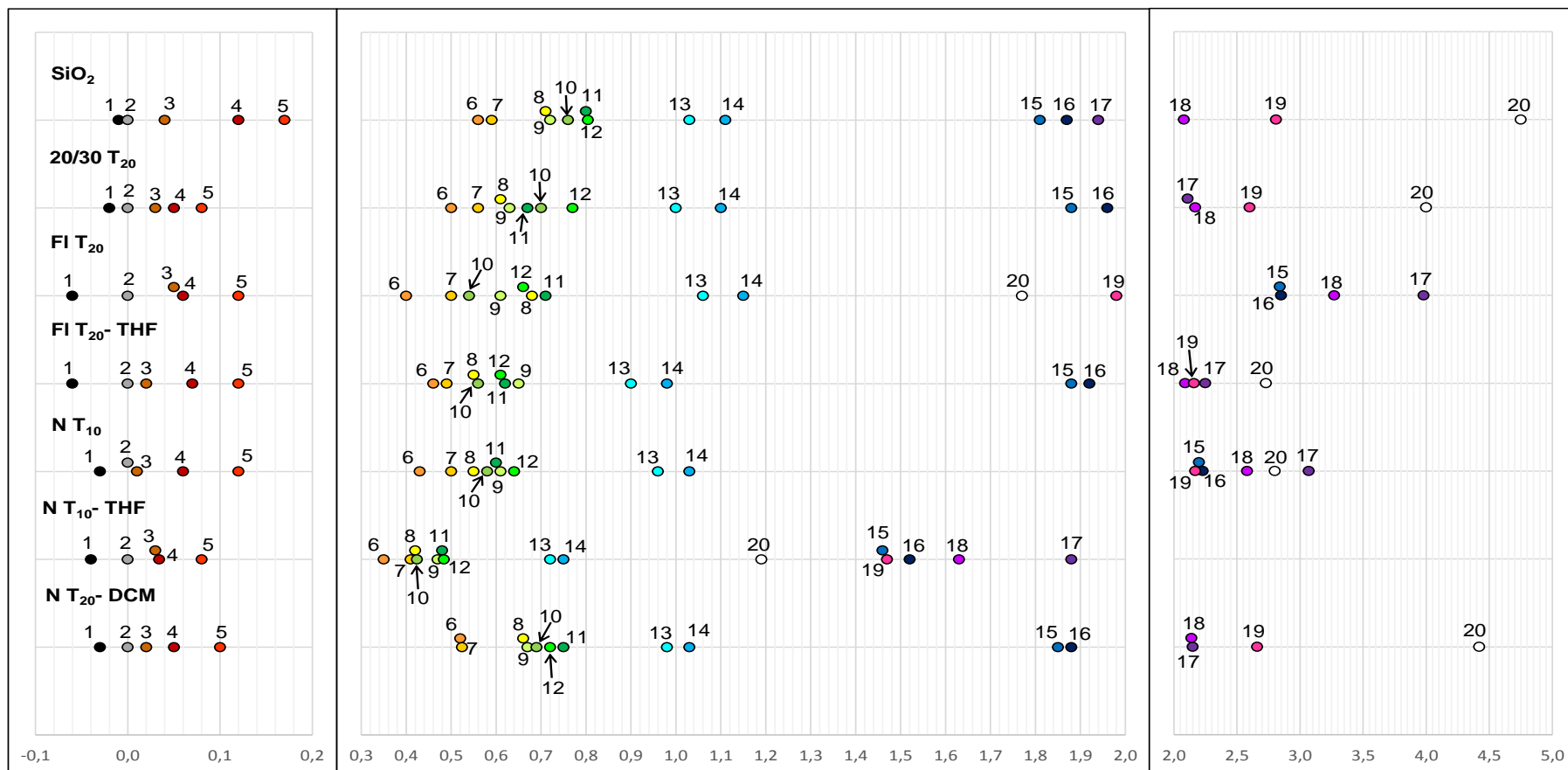
6.8.3 Wyniki badań retencji, selektywności oraz rozdzielczości kolumn chromatograficznych z asfaltenowymi fazami stacjonarnymi w odniesieniu do żelu krzemionkowego poddanego impregnacji

6.8.3.1 Badania z zastosowaniem nisko i średnio polarnych węglowodorów testowych

Na rycinach 6-26 i 6-27 przedstawiono zestawienia przykładów reprezentatywnych chromatogramów oraz diagram wartości współczynników retencji węglowodorów testowych („traserów”) rozdzielanych w kolumnie odniesienia wypełnionej żelem krzemionkowym i w różnych kolumnach z asfaltenową fazą stacjonarną. Dodatkowo w tabeli 6-15 zestawiono wartości współczynników retencji i selektywności. Współczynnik selektywności α wyznaczano zawsze dla par związków chemicznych (ich pików) w kolejności ich elucji w kolumnie wypełnionej żelem krzemionkowym zgodnie z definicją „ k_2/k_1 ”. W przypadkach zmiany kolejności elucji w odpowiedniej kolumnie z asfaltenową fazą stacjonarną względem kolumny odniesienia, określoną wartość zapisywano ze znakiem „-” minus. W związku z powyższym znak „-” przy „ α ” informuje nie tylko o zmianie kolejności elucji odpowiednich związków chemicznych, ale również o istotnej zmianie selektywności rozdzielania w stosunku do kolumny z żelem krzemionkowym.



Rycina 6-26 Chromatogramy rozdzielania mieszanin testowych WW1, WW2 i WW3 na kolumnie odniesienia z żelom krzemionkowym oraz kolumnach asfaltenowych w warunkach izokratycznych z n-heksanem jako eluentem, $t=35^{\circ}\text{C}$, $F=1,5\text{ ml/min}$.



Rycina 6-27 Diagram wartości współczynników retencji (k) wyznaczonych dla szeregu substancji testowych eluowanych n-heksanem ($F=1,5$ ml/min, $t=35^\circ\text{C}$) z kolumny odniesienia wypełnionej żelazem krzemionkowym i szeregu kolumn z asfaltenową fazą stacjonarą. 1 – skwalan, 2 – n-C₇, 3 – cykloheksan, 4 – dodecen, 5 – cyklopenten, 6 – 2-fenylbutan, 7 – benzen, 8 – toluen, 9 – styren, 10 – p-ksylen, 11 – m-ksylen, 12 – o-ksylen, 13 – naftalen, 14 – 1-metylnaftalen, 15 – antracen, 16 – fenantren, 17 – piren, 18 – 9-metyloantracen, 19 – difenylometan, 20 – skwalen

Tabela 6-15 A Wartości współczynnika retencji (k) i selektywności (α) substancji testowych, rozdzielonych z wykorzystaniem różnych faz stacjonarnych i n-heksanu jako eluentu w warunkach HPLC. Warunki rozdzielania: przepływ: 1,5 ml/min, temperatura 35°C, dozowana objętość próbki: 10 μ l.

| Substancja testowa | Rodzaj fazy stacjonarnej, parametr | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------|------------------------------------|--------------|-----------------------|--------------|--------------------|--------------|-------------------------|--------------|-------------------|--------------|------------------------|--------------|------------------------|--------------|
| | SiO ₂ | | 20/30 T ₂₀ | | FI T ₂₀ | | FI T ₂₀ -THF | | N T ₁₀ | | N T ₁₀ -THF | | N T ₂₀ -DCM | |
| | k [-] | α [-] | k [-] | α [-] | k [-] | α [-] | k [-] | α [-] | k [-] | α [-] | k [-] | α [-] | k [-] | α [-] |
| skwalan | -0,01 | | -0,02 | | -0,06 | | -0,06 | | -0,03 | | -0,04 | | -0,03 | |
| n-heptan | 0,00 | | 0,00 | | 0,00 | | 0,00 | | 0,00 | | 0,00 | | 0,00 | |
| cykloheksan | 0,04 | | 0,03 | | 0,05 | | 0,02 | | 0,01 | | 0,03 | | 0,02 | |
| dodecen | 0,12 | 3,00 | 0,05 | 1,67 | 0,06 | 1,2 | 0,07 | 3,50 | 0,06 | 6,00 | 0,03 | 1,00 | 0,05 | 2,50 |
| cyklopenten | 0,17 | 1,42 | 0,08 | 1,60 | 0,12 | 2,00 | 0,12 | 1,71 | 0,12 | 2,00 | 0,08 | 2,67 | 0,10 | 2,00 |
| 2-fenylobutan | 0,56 | 3,29 | 0,50 | 6,25 | 0,40 | 3,33 | 0,46 | 3,83 | 0,43 | 3,58 | 0,35 | 4,38 | 0,52 | 5,2 |
| benzen | 0,59 | 1,05 | 0,56 | 1,12 | 0,50 | 1,25 | 0,49 | 1,07 | 0,50 | 1,16 | 0,41 | 1,17 | 0,52 | 1,00 |
| toluen | 0,71 | 1,20 | 0,61 | 1,09 | 0,68 | 1,36 | 0,55 | 1,12 | 0,55 | 1,10 | 0,42 | 1,02 | 0,67 | 1,29 |
| styren | 0,72 | 1,01 | 0,63 | 1,03 | 0,61 | -1,11 | 0,65 | 1,18 | 0,61 | 1,11 | 0,47 | 1,12 | 0,66 | -1,02 |
| p-ksylen | 0,76 | 1,06 | 0,70 | 1,11 | 0,54 | -1,13 | 0,56 | -1,16 | 0,58 | -1,05 | 0,42 | -1,12 | 0,69 | 1,05 |
| m-ksylen | 0,80 | 1,05 | 0,67 | -1,04 | 0,71 | 1,31 | 0,62 | 1,11 | 0,60 | 1,03 | 0,48 | 1,14 | 0,75 | 1,09 |
| o-ksylen | 0,80 | 1,00 | 0,77 | 1,15 | 0,66 | -1,08 | 0,61 | -1,02 | 0,60 | 1,07 | 0,48 | 1,00 | 0,72 | -1,04 |
| naftalen | 1,03 | 1,29 | 1,00 | 1,30 | 1,06 | 1,61 | 0,90 | 1,48 | 0,64 | 1,50 | 0,48 | 1,50 | 0,72 | 1,36 |
| 1-metylnaftalen | 1,11 | 1,08 | 1,00 | 1,10 | 1,06 | 1,08 | 0,90 | 1,09 | 0,96 | 1,07 | 0,72 | 1,04 | 0,98 | 1,05 |
| antracen | 1,81 | 1,63 | 1,10 | 1,71 | 1,15 | 2,47 | 0,98 | 1,92 | 1,03 | 2,14 | 0,75 | 1,04 | 1,03 | 1,80 |
| fenantren | 1,87 | 1,03 | 1,88 | 1,04 | 2,84 | 1,00 | 1,88 | 2,20 | 1,02 | 1,46 | 1,04 | 1,04 | 1,85 | 1,02 |
| piren | 1,87 | 1,04 | 1,96 | 1,08 | 2,85 | 1,40 | 1,92 | 2,23 | 1,17 | 1,38 | 1,52 | 1,24 | 1,88 | 1,14 |
| 9-metylo-antracen | 1,94 | 1,07 | 2,11 | 1,03 | 3,98 | -1,22 | 2,25 | 3,07 | -1,08 | 1,38 | 1,88 | 1,24 | 2,15 | -1,00 |
| difenylometan | 2,08 | 1,35 | 2,17 | 1,20 | 3,27 | -1,65 | 2,09 | -1,19 | 1,03 | -1,19 | 1,63 | -1,11 | 2,14 | 1,24 |
| skwalen | 2,81 | 1,69 | 2,60 | 1,54 | 1,98 | -1,12 | 2,16 | 2,17 | 1,26 | 1,47 | 1,47 | -1,24 | 2,66 | 1,66 |
| skwalen | 4,75 | | 4,00 | | 1,77 | | 2,73 | | 2,80 | | 1,19 | | 4,42 | |

SiO₂ – żel krzemionkowy; 20/30 T₂₀ – SiO₂ impregnowany frakcją asfaltenową z asfaltu typu 20/30 (20 mg/ml toluenu); FI T₂₀ – SiO₂ impregnowany asfaltenami z tak zwanego fluksu (20 mg/ml toluenu); FI T₂₀-THF – SiO₂ impregnowany frakcją asfaltenową z tak zwanego fluksu (20 mg/ml toluenu) po przepłukaniu tetrahydrofuranem; N T₁₀ – SiO₂ impregnowany asfaltenami z asfaltu naturalnego (10 mg/ml toluenu); N T₁₀-THF – SiO₂ impregnowany asfaltenami z asfaltu naturalnego (10 mg/ml toluenu) po przepłukaniu tetrahydrofuranem; N T₂₀-DCM – SiO₂ impregnowany asfaltenami z asfaltu naturalnego (20 mg/ml toluenu) po przepłukaniu dichlorometanem.

Tabela 6-15 B Wartości współczynnika retencji (k) i selektywności (α) substancji testowych, rozdzielonych z wykorzystaniem różnych faz stacjonarnych i n-heksanu jako eluentu w warunkach HPLC. Warunki rozdzielania: przepływ: 1,5 ml/min, temperatura 35°C, dozowana objętość próbki: 10 μ l.

| Substancja testowa | Rodzaj fazy stacjonarnej, parametr | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------|------------------------------------|--------------|-----------------------|--------------|--------------------|--------------|-------------------------|--------------|-------------------|--------------|------------------------|--------------|------------------------|--------------|
| | SiO ₂ | | 20/30 T ₂₀ | | FI T ₂₀ | | FI T ₂₀ -THF | | N T ₁₀ | | N T ₁₀ -THF | | N T ₂₀ -DCM | |
| | k [-] | α [-] | k [-] | α [-] | k [-] | α [-] | k [-] | α [-] | k [-] | α [-] | k [-] | α [-] | k [-] | α [-] |
| cykloheksan | 0,04 | | 0,03 | | 0,05 | | 0,02 | | 0,01 | | 0,03 | | 0,02 | |
| dodecen | 0,12 | 3,00 | 0,05 | 1,67 | 0,06 | 1,20 | 0,07 | 3,50 | 0,06 | 6,00 | 0,03 | 1,00 | 0,05 | 7,50 |
| cyklopenten | 0,17 | 1,42 | 0,08 | 1,60 | 0,12 | 2,00 | 0,12 | 1,71 | 0,12 | 2,00 | 0,08 | 2,67 | 0,10 | 2,00 |
| 2-fenylobutan | 0,56 | 3,29 | 0,50 | 6,25 | 0,40 | 3,33 | 0,46 | 3,83 | 0,43 | 3,58 | 0,35 | 4,37 | 0,52 | 5,20 |
| benzen | 0,59 | 1,05 | 0,56 | 1,12 | 0,50 | 1,25 | 0,49 | 1,06 | 0,50 | 1,16 | 0,41 | 1,17 | 0,52 | 1,00 |
| styren | 0,72 | 1,22 | 0,63 | 1,12 | 0,61 | 1,22 | 0,65 | 1,33 | 0,61 | 1,22 | 0,47 | 1,15 | 0,66 | 1,27 |
| naftalen | 1,03 | 1,43 | 1,00 | 1,59 | 1,06 | 1,74 | 0,90 | 1,38 | 0,96 | 1,57 | 0,72 | 1,53 | 0,98 | 1,48 |
| antracen | 1,81 | 1,76 | 1,88 | 1,88 | 2,84 | 2,68 | 1,88 | 2,09 | 2,20 | 2,29 | 1,46 | 2,03 | 1,85 | 1,89 |
| piren | 1,94 | 1,07 | 2,11 | 1,12 | 3,98 | 1,40 | 2,25 | 1,20 | 3,07 | 1,39 | 1,29 | 1,29 | 2,15 | 1,16 |
| skwalen | 4,75 | 2,45 | 4,00 | 1,90 | 1,77 | -2,25 | 2,73 | 1,21 | 2,80 | -1,10 | -1,58 | 1,19 | 4,42 | 2,05 |

SiO₂ – żel krzemionkowy; 20/30 T₂₀ – SiO₂ impregnowany frakcją asfaltenową z asfaltu typu 20/30 (20 mg/ml toluenu); FI T₂₀ – SiO₂ impregnowany asfaltenami z tak zwanego fluksu (20 mg/ml toluenu); FI T₂₀- THF – SiO₂ impregnowany frakcją asfaltenową z tak zwanego fluksu (20 mg/ml toluenu) po przepłukaniu tetrahydrofuranem; N T₁₀ – SiO₂ impregnowany asfaltenami z asfaltu naturalnego (10 mg/ml toluenu); N T₁₀- THF – SiO₂ impregnowany asfaltenami z asfaltu naturalnego (10 mg/ml toluenu) po przepłukaniu tetrahydrofuranem; N T₂₀- DCM – SiO₂ impregnowany asfaltenami z asfaltu naturalnego (20 mg/ml toluenu) po przepłukaniu dichlorometanem.

6.8.3.2 Porównanie właściwości sorpcyjnych kolumn asfaltenowych z komercyjnie dostępnymi w warunkach NP-HPLC

W tabeli 6-16 zestawiono wartości współczynników retencji wybranych związków z grupy nisko i średnio polarnych węglowodorów eluowanych z zastosowaniem szeregu kolumn chromatograficznych w warunkach normalnych układów faz NP HPLC z n-alkanem jako fazą ruchomą.

Warto zwrócić uwagę, że wśród wszystkich testowanych kolumn HPLC jedynie dla wypełnionych żelem krzemionkowym LiChrospher Si 60, wykorzystanych jako podłoże do impregnacji materiałami asfaltenowymi oznaczonych jako SiO₂ (nieregularny żele krzemionkowy wykorzystany w niniejszej pracy) i LiChrospher Si60 (wykorzystany przez R. Kartanowicza) zaobserwowano zmienioną kolejność elucji difenylometanu eluowanego w grupie węglowodorów trójpierścieniowych, a także czteropierścieniowego pirenu eluowanego przed 9-metyloantracenenem. Kolumna asfaltenowa R.K. (Asph R.K. – kolumna wykonana i przetestowana przez R. Kartanowicza w ramach jego rozprawy doktorskiej [63]) wykazuje największe powinowactwo dla wszystkich rozdzielanych węglowodorów, z czego wyjątkowo wysokie do difenylometanu (wartość parametru k powyżej 20). Co ciekawe, rozstęp wartości k dla tej samej substancji na kolumnach asfaltenowych (nie wliczając w to kolumny R.K.) jest mniejszy niż dla kolumn wypełnionych żelem krzemionkowym modyfikowanym grupami NH₂

Tabela 6-16 Wartości współczynników retencji wybranych związków chemicznych z grupy nisko i średnio polanych węglowodorów eluowanych na kolumnach o różnych fazach stacjonarnych z zastosowaniem n-heksanu, bądź n-heptanu jako eluentu.

| Substancja testowa | Kolumna | | | | | | | | | |
|---|-------------|--------|----------|----------|-----------------|--------------|----------|-----------|------------------|-------|
| | cykloheksan | benzen | o-ksylen | naftalen | 1-metylnaftalen | difenyloatan | antracen | fenantren | 9-metyloantracen | piren |
| SiO ₂ | 0,04 | 0,59 | 0,8 | 1,03 | 1,11 | 2,81 | 1,81 | 1,87 | 2,08 | 1,94 |
| *Lichrospher Si 60 | 0,1 | 1,06 | 1,43 | 2 | 2,2 | 3,85 | 3,84 | 3,84 | 4,5 | 4,4 |
| Zorbax RX SIL | 0 | | 0,63 | | 0,92 | | | 1,6 | | 1,6 |
| Lichrospher NH ₂ | 0 | | 0,38 | | 0,81 | | | 2,09 | | 3,22 |
| *Eurosphere NH ₂ | 0,08 | 0,31 | 0,32 | 0,69 | 0,66 | 0,93 | 1,42 | 1,42 | 1,42 | 1,88 |
| *Spherisorb 5µm NH ₂ | 0,05 | 0,48 | 0,7 | 1,3 | 1,41 | 2,47 | 3,19 | 3,37 | 3,8 | 4,12 |
| *Purosphere NH ₂ | 0,04 | 0,18 | 0,16 | 0,43 | 0,38 | 0,46 | 0,91 | 0,95 | 0,85 | 1,32 |
| *Lichrospher Cu(NH ₃) ₂ | 0,11 | 0,66 | 0,71 | 1,56 | 1,63 | 3 | 4,67 | 4,98 | 5,32 | 6,42 |
| *Lichrospher NH ₂ -KH ₂ PO ₄ | 0,1 | 0,52 | 0,63 | 1,18 | 1,23 | 2,44 | 2,69 | 2,69 | 3,15 | 3,57 |
| Eurosphere 100 CN | 0 | | 0,25 | | 0,52 | | | 1,04 | | 1,24 |
| *Lichrospher CN | 0,04 | | 0,27 | 0,49 | 0,47 | 0,58 | 0,82 | 0,82 | 0,81 | 1,01 |
| *Nucleosil NO ₂ | 0,05 | 0,37 | 0,4 | 0,81 | 0,84 | 1,16 | 1,99 | 1,99 | 2,28 | 2,98 |
| NucleoSIL NO ₂ | 0 | | 0,26 | | 0,69 | | | 1,95 | | 2,86 |
| Lichrosorb DNAP | 0 | | 0,48 | | 2,19 | | | 8,2 | | 16,57 |
| *Lichrosorb DNAP | 0,06 | 0,56 | 0,58 | 1,85 | 2,03 | 1,51 | 7,58 | 7,58 | 9,8 | 15,2 |
| Zorbax SB Ph | 0 | | 0,09 | | 0,16 | | | 0,31 | | 0,38 |
| Phenomenex RP18 | 0 | | 0,08 | | 0,13 | | | 0,22 | | 0,26 |
| Asph E.G. (1) | 0 | | 0,5 | | 0,83 | | 1,4 | 1,48 | 1,56 | 1,56 |
| Asph E.G. (1) po przepłukaniu cyklo-C ₆ | 0 | | 0,97 | | 1,35 | | 2,23 | 2,34 | 2,6 | 2,34 |
| Asph E.G. (2) | 0 | | 0,44 | | 0,67 | | 1,23 | 1,27 | 1,61 | 1,39 |
| *Asph R.K. | 0,14 | 2,21 | 2,53 | 5,01 | 5,57 | >20 | 12,72 | 12,86 | 14,93 | 15,61 |
| 20/30 T ₂₀ | 0,03 | 0,56 | 0,77 | 1 | 1,1 | 2,6 | 1,88 | 1,96 | 2,17 | 2,11 |
| FI T ₂₀ | 0,05 | 0,5 | 0,66 | 1,06 | 1,15 | 1,98 | 2,84 | 2,85 | 3,27 | 3,98 |
| FI T ₂₀ - THF | 0,02 | 0,49 | 0,61 | 0,9 | 0,98 | 2,16 | 1,88 | 1,92 | 2,09 | 2,25 |
| N T ₁₀ | 0,01 | 0,5 | 0,64 | 0,96 | 1,03 | 2,17 | 2,2 | 2,23 | 2,58 | 3,07 |
| N T ₁₀ - THF | 0,03 | 0,41 | 0,48 | 0,72 | 0,75 | 1,47 | 1,46 | 1,52 | 1,63 | 1,88 |
| N T ₂₀ - DCM | 0,02 | 0,52 | 0,72 | 0,98 | 1,03 | 2,66 | 1,85 | 1,88 | 2,14 | 2,15 |

* Kolumny testowane przez R. Kartanowicza [63][51]

Na podstawie analizy wyników umieszczonych z tabeli 6-16 można sformułować wniosek, że właściwości sorpcyjne badanych w mojej pracy sorbentów asfaltenowych są zbliżone do wypełnień w postaci żelu krzemionkowego modyfikowanego grupami nitrowymi. Dotyczy to szczególnie sorbentów o powierzchni z asfaltenami wyodrębnionymi z tzw. utlenianych asfaltów (35/50, a szczególnie w wysokim stopniu utlenianych – 20/30). Rezultaty i dane przedstawione na rycinach 6-26 i 6-27 oraz w tabelach 6-15 i 6-16 są podstawą do stwierdzenia że, fazy stacjonarne impregnowane różnymi asfaltenami/ frakcjami asfaltenowymi oraz po w różnym stopniu

eliminacji z powierzchni sorpcyjnej składników o niższej polarności, różnią się między sobą pod względem retencji węglowodorów i selektywności ich rozdzielania.

Należy zwrócić uwagę na wartości parametrów elucji skwalenu w przypadku wszystkich badanych faz stacjonarnych. Jest on izo-olefiną posiadającą sześć podwójnych wiązań chemicznych. Zaliczany powinien być do grupy olefin, ewentualnie do monocyklicznych węglowodorów aromatycznych. W większości przypadków jest on eluowany w grupie węglowodorów poliaromatycznych. Najprawdopodobniej spowodowane jest to charakterystyczną strukturą tego związku, który składa się z sześciu jednostek izoprenowych zbudowanych z pięciu atomów węgla w konfiguracji E, co sprawia że nie posiada on budowy liniowej. Kształtem cząsteczka przypomina cztery skondensowane pierścienie aromatyczne, trzy o sześciu i jeden o pięciu atomach węgla. Skwalen nie jest węglowodorem występującym w produktach naftowych, został on pominięty w rozważaniach dotyczących możliwości wykorzystania badanych kolumn do oceny składu grupowego rafinowanych produktów z ropy naftowej. Innym przykładem związku chemicznego dla którego w przypadku asfaltenowych faz stacjonarnych mają miejsce inne parametry retencji i selektywności, niż by to wynikało z przynależności grupowej, jest difenylometan. W większości przypadków jest on eluowany w grupie węglowodorów poliaromatycznych za 9-metyloantracenenem.

Dla wybranych substancji wzorcowych jedynie w przypadku kolumny z żelem krzemionkowym impregnowanym asfaltenami otrzymanymi z pozostałość po ekstrakcji ciekłym propanem pozostałości po próżniowej destylacji tzw. fluksu (FI T₂₀) oraz dla kolumny oznaczonej jako N T₁₀ możliwe jest przeprowadzenie oceny składu grupowego. Ze względu na nieznaczącą różnicę (0,01) wartości współczynnika retencji pomiędzy wspomnianym difenylometanem a antarcenenem kolumna z asfaltenami naturalnymi po przepłukaniu jej powierzchni sorpcyjnej tetrahydrofuranem N T₁₀- THF jest również przydatna do tego celu. Warto również zwrócić uwagę na kolejność elucji pod względem liczby pierścieni w cząsteczkach węglowodorów poliaromatycznych. Dla kolumny odniesienia oraz wypełnień oznaczonych jako 20/30 T₂₀ i N T₂₀- DCM piren jest eluowany przed, lub koeluje (N T₂₀- DCM) z zawierającym 3 skondensowane pierścienie aromatyczne 9-metyloantracenenem.

Dla każdej z testowanych kolumn chromatograficznych z wypełnieniem o powierzchni sorpcyjnej modyfikowanej asfaltenami retencja alifatycznie podstawionych węglowodorów aromatycznych ma wartość wyższą niż dla ich niepodstawionego odpowiednika. Wyjątek stanowi 2-enylobutan, który w grupie jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych jest eluowany przed benzenem. Można stwierdzić, że w grupie węglowodorów monoaromatycznych kolejność elucji i selektywność rozdzielania poszczególnych węglowodorów jest zróżnicowana dla przygotowanych w różny sposób asfaltenowych stacjonarnych faz. W wielu przypadkach wartości czasu retencji są często identyczne, bądź bardzo zbliżone. Jednoznaczne określenie tych wartości było możliwe dzięki odpowiedniemu skomponowaniu składów mieszanin testujących i stosowaniu w badaniach kolejno rozdzielania kilku mieszanin składników testujących. Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że najczęściej powtarzała się następująca kolejność elucji 2-fenylobutan < benzen < toluen < styren < ksyleny. Ponadto powinowactwo

impregnowanych asfaltenami/ fazami asfaltenowymi faz stacjonarnych do jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych określone wartością współczynnika retencji w większości przypadków spada po zastosowaniu przemywania dichlormetanem i tetrahydrofuranem fazy stacjonarnej kolumny otrzymanej z roztworu materiału asfaltenowego w toluenie.

Dla kompleksowego scharakteryzowania kolumn obliczono również wartości selektywności wewnątrz- i między-grupowej zestawione w tabeli 6-17. Sелеktywność w obrębie wybranej grupy węglowodorów (PNO, mA, dA, pA) obliczano jako stosunek najwyższej i najniższej wartości współczynnika retencji w danej grupie. Sелеktywność pomiędzy grupami (mA/PNO, dA/mA, pA/dA) obliczano natomiast jako stosunek współczynnika retencji o najniższej wartości w grupie węglowodorów o większym powinowactwie do fazy stacjonarnej i najwyższej wartości w grupie wykazującej mniejsze powinowactwo. We wszystkich przypadkach współczynniki rozdzielania pomiędzy grupami węglowodorów maleją w kolejności mA/PNO > dA/mA > pA/dA.

Porównując wartości współczynnika selektywności w obrębie jednej grupy dla przygotowanych „asfaltenowych” kolumn chromatograficznych i kolumn wypełnionych żelom krzemionkowym Si60 zauważyć można, że są one zazwyczaj mniejsze, za wyjątkiem grupy węglowodorów poliaromatycznych. W przypadku selektywności między-grupowej modyfikowane wypełnienia przyjmują wyższe wartości w stosunku do adsorbentu nieimpregnowanego.

Tabela 6-17 Wartości selektywności wewnątrz- i między-grupowej dla wybranej grupy węglowodorów testowych rozdzielanych z wykorzystaniem kolumny odniesienia wypełnionej żelom krzemionkowym i asfaltenowych faz stacjonarnych

| parametr/ oznaczenie kolumny | SiO ₂ | 20/30 T ₂₀ | FI T ₂₀ | FI T ₂₀ - THF | N T ₁₀ | N T ₁₀ - THF | N T ₂₀ - DCM |
|---|------------------|--------------------------|--------------------|-----------------------------|-------------------|----------------------------|----------------------------|
| selektywność wewnątrz-grupowa | | | | | | | |
| PNO (cyklopenten/ cykloheksan) | 4,25 | 2,67 | 2,40 | 6,00 | 12,00 | 2,67 | 5,00 |
| mA | 1,43 | 1,54 | 1,77 | 1,35 | 1,49 | 1,37 | 1,44 |
| dA | 2,73 | 2,60 | 1,87 | 2,40 | 2,26 | 2,04 | 2,71 |
| pA | 1,15 | 1,15 | 1,40 | 1,20 | 1,39 | 1,29 | 1,16 |
| selektywność między-grupowa | | | | | | | |
| mA/PNO | 3,29 | 6,25 | 3,33 | 3,83 | 3,58 | 4,37 | 5,20 |
| dA/mA | 1,29 | 1,30 | 1,49 | 1,45 | 1,57 | 1,50 | 1,31 |
| pA/dA | n | n | 1,43 | n | 1,01 | n | ~1,00 |

Ze względu na wartość współczynnika retencji równą zero w przypadku n-heptanu i częściowe wykluczenie skwalanu (wartości poniżej zera) selektywność wewnątrz-grupowa PNO określona jest jako stosunek wartości współczynnika retencji cyklopentenu i cykloheksanu. W związku z bardzo niską wartością współczynnika retencji dla cykloheksanu, wartości liczbowe należy traktować jako orientacyjne, tylko jako „miarę” powinowactwa sorpcyjnego. Szczególną selektywnością rozdzielania w zakresie naftenowo-olefinowym charakteryzuje się kolumna wypełniona żelom krzemionkowym modyfikowanym asfaltenami z naturalnego asfaltu. Współczynnik retencji jest prawie trzy razy wyższy niż w przypadku żelu krzemionkowego.

Istotne znaczenie podczas wstępnego określania do rozdzielania jakiego rodzaju nisko polarnych związków chemicznych może mieć zastosowanie określona kolumna, jest wartość

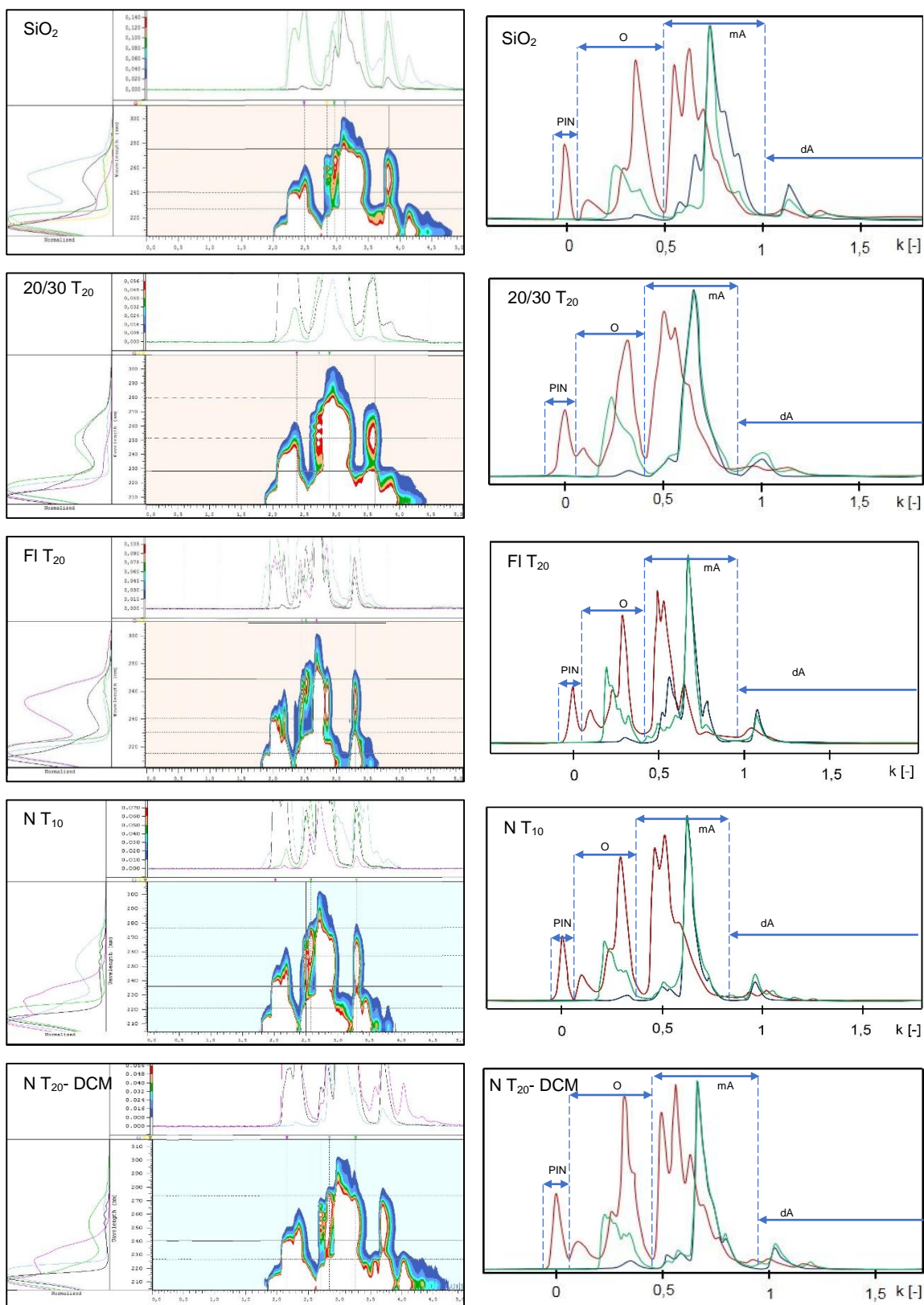
współczynnika selektywności międzygrupowej. Z danych zestawionych w tabeli 6-17 wynika, że najwyższą selektywnością pomiędzy grupą „parafinowo – naftenowo – olefinową” a węglowodorami monoaromatycznymi charakteryzuje się w pierwszej kolejności faza stacjonarna oparta o żel krzemionkowy modyfikowany asfaltenami wydzielonymi z utlenianego asfaltu przemysłowego typu 20/30 i asfaltenami naturalnymi po odmyciu z nich części frakcji rozpuszczalnej i eluowanej przez dichlorometan. Najwyższą selektywność pomiędzy grupą węglowodorów mono- i diaromatycznych wykazują natomiast, sorbenty N T₁₀, N T₁₀- THF i FI T₂₀. W przypadku wszystkich kolumn asfaltenowych otrzymane wartości są wyższe niż dla żelu krzemionkowego.

6.8.4 Badania nad „semi-grupowym” i grupowym rozdzielaniem wieloskładnikowych produktów naftowych o zróżnicowanej lotności

6.8.4.1 Benzyna pirolityczna

Jednym z materiałów naftowych wykorzystanym do scharakteryzowania pod względem parametrów retencji, selektywności i rozdzielczości kolumn asfaltenowych była benzyna pirolityczna, tzw. pirokondensat. Mieszanina składająca się z typowych składników benzyn samochodowych, dodatkowo zawierająca w znacznym stężeniu benzen oraz różnego rodzaju stosunkowo lotne węglowodory nienasycone tzw. olefiny (cykliczne, arylo-olefiny, szczególnie strylen) Także olefiny o sprzężonych wiązaniach podwójnych: dieny, trieny, być może i polieny. Na rycinie 6-28 przedstawiono chromatogramy rozdzielania pirokondensatu z zastosowaniem szeregu kolumn z asfaltenową fazą stacjonarną oraz kolumny odniesienia wypełnionej żelem krzemionkowym.

Na podstawie analizy przebiegu chromatogramu detektora refraktometrycznego stwierdzono, że kolumny SiO₂ i N T₁₀ charakteryzują się najwyższą rozdzielczością pomiędzy grupą węglowodorów nasyconych (PIN), a grupą olefin. Wypełnienie N T₁₀, gdzie fazę stacjonarną stanowi żel krzemionkowy impregnowany asfaltenami z naturalnego asfaltu z roztworu w toluenie charakteryzuje się ponadto wyjątkową selektywnością w obrębie grupy olefin. Poza grupą monoolefin absorbującą światło UV w zakresie do około 220 nm można wyróżnić diolefiny, wyższe olefiny o niesprzężonych wiązaniach podwójnych (absorbujące UV do ok 250 nm) oraz poliolefiny alifatyczne i cykliczne o sprzężonych wiązaniach podwójnych (absorbujące UV do powyżej 250 nm).



Rycina 6-28 Chromatogramy typu DAD (po lewej) i zestawienie chromatogramów detektora RID- kolor czerwony oraz odwzorowanie chromatogramu detektora DAD dla otrzymane w wyniku rozdzielania benzyny pirolitycznej na kolumnie odniesienia wypełnionej żelom krzemionkowym i kolumnie asfaltenowej impregnowanej materiałami asfaltenami z n-heksanem w przepływie 1,5ml/min jako eluentem (t=35°C)



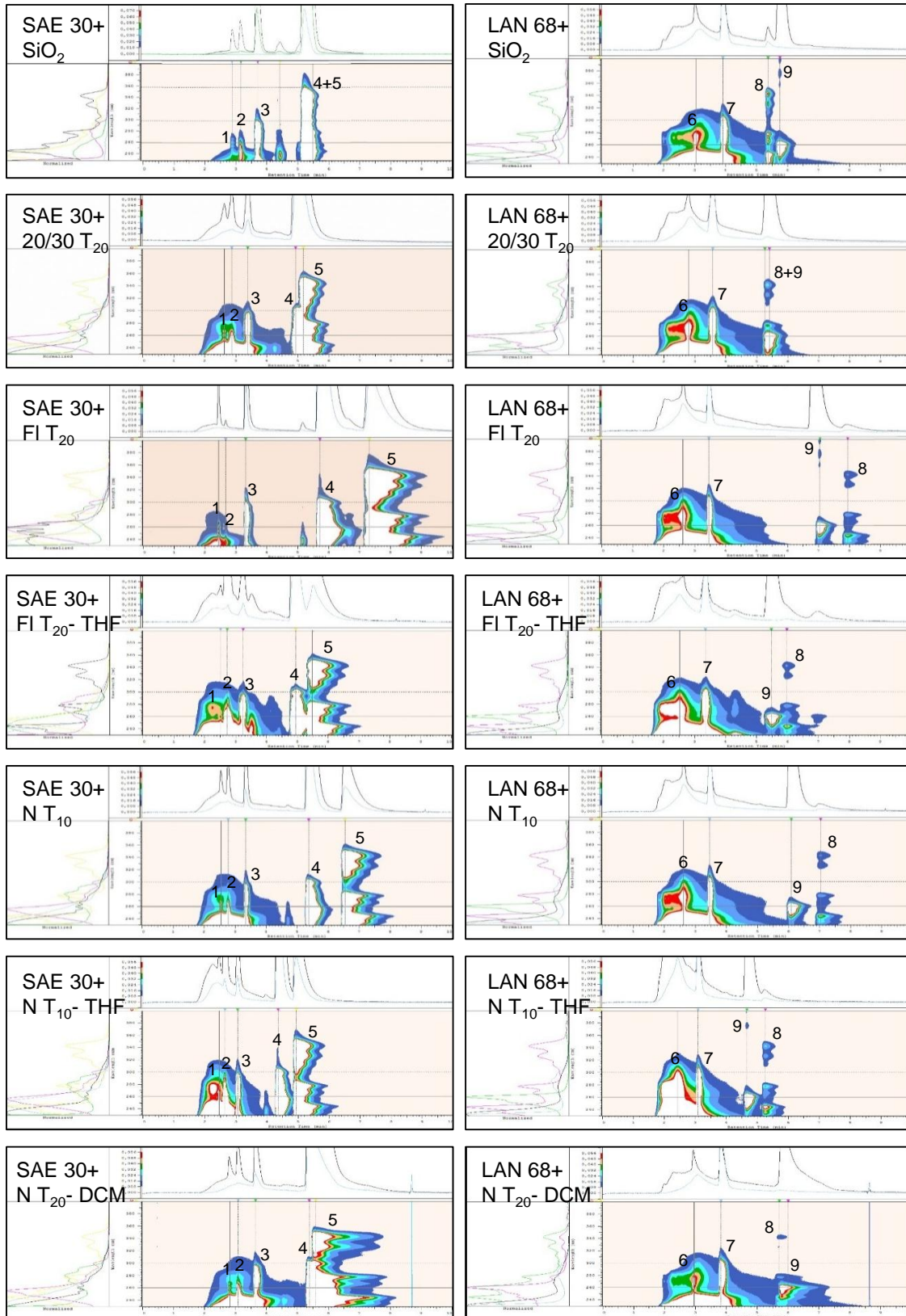
6.8.4.2 Oleje smarowe – bazowy i maszynowy

Poza nisko polarnymi węglowodorami testowymi parametry rozdzielania kolumn asfaltenowych badano dla w wysokim stopniu wieloetapowo rafinowanego oleju bazowego SAE 30 i oleju maszynowego LAN 68. Pierwszy zawiera głównie składniki grupy S (nisko lotne, płynne w temperaturze pokojowej, niepolarne węglowodory izo-alifatyczne oraz alicykliczne o wysokich masach molekularnych), grupy alifatycznie i ali-cyklicznie podstawionych węglowodorów aromatycznych, głównie monocyklicznych oraz w mniejszych zawartościach policyklicznych. Drugi zawiera głównie olej bazowy SAE 30 oraz niewielkie zawartości tzw. dodatków uszlachetniających. Dla identyfikacji zakresu elucji poszczególnych grup węglowodorów aromatycznych do próbek olejów dodano trasery określające zakres elucji poszczególnych grup: benzen, o-ksylen, naftalen, fenantren i piren – w przypadku SAE 30 oraz toluen, 2-metylnaftalen, 9-metyloantracen i piren dla LAN 68. Zakresy elucji poszczególnych grup węglowodorów wysoko rafinowanych olejów bazowych są niższe od zakresu elucji „przedstawicieli”, odpowiednio: benzenu, naftalenu, antracenu/ fenantren i pirenu. Wynika stąd, że każdy niepodstawiony węglowodór aromatyczny jest bardziej polarny od podstawionego alifatycznie.

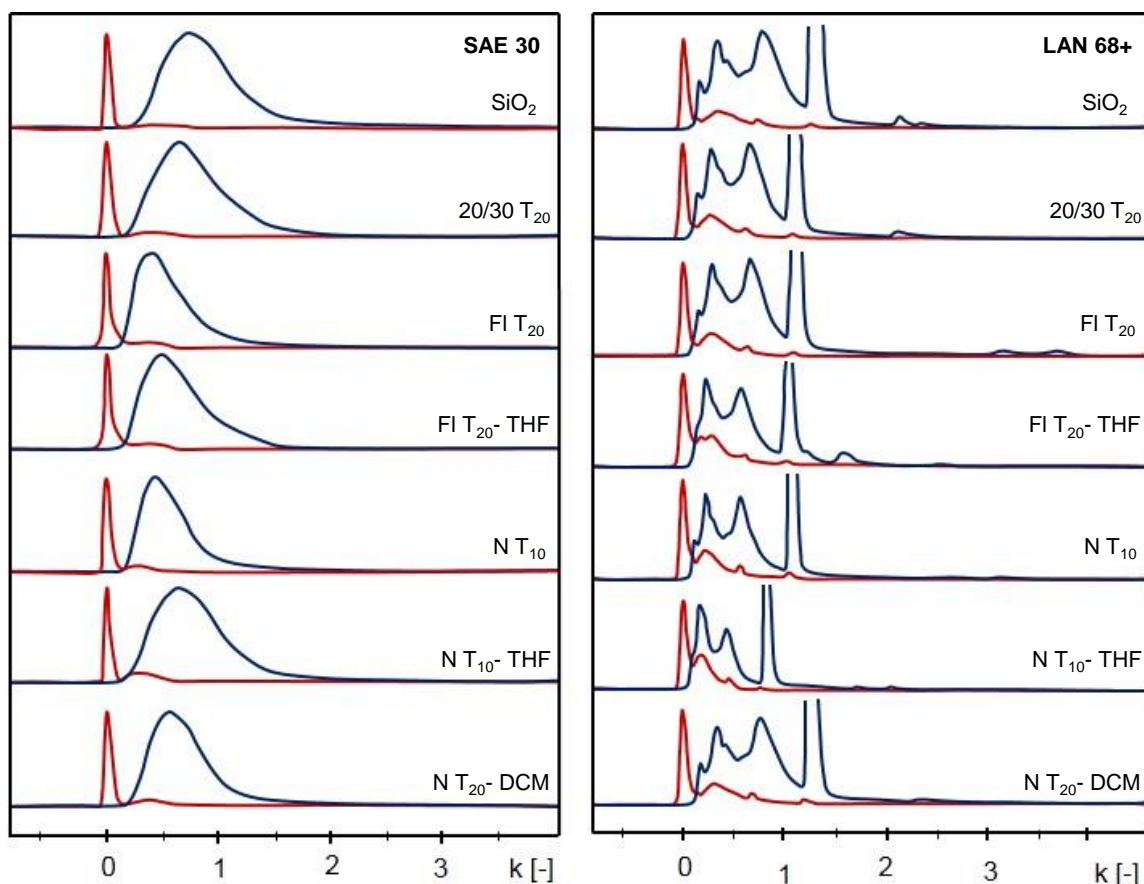
Bezasfaltenowe frakcje i produkty naftowe w zależności od rodzaju procesu rafinacji, któremu zostały poddane składają się z grup S/A/R w przypadku niskiego stopnia rafinacji. W przypadku wysoko rafinowanych produktów, jak oleje bazowe w składzie grupowym znajdują się liczne składniki grup S oraz A. Im wyższe wartości temperatury destylacji, tym te materiały zawierają większą liczbę składników – od kilkuset dla benzyn samochodowych do najprawdopodobniej kilkudziesięciu tysięcy jak w przypadku np. oleju bazowego SAE 30. Począwszy od zakresu lotności odpowiadającego olejom napędowym, nie jest celowe albo możliwe tzw. rozdzielanie szczegółowe. W praktyce stosuje się rozdzielanie grupowe i analitykę składu grupowego. Podczas rozdzielania grupowego węglowodory produktów naftowych nie zawierających tzw. żywic, policykliczne węglowodory aromatyczne, są zwykle eluowane w trybie elucji wstecznej. Określenie wyraźnej granicy pomiędzy grupą węglowodorów o co najmniej trzech pierścieniach aromatycznych a węglowodorami poliaromatycznymi jest ważne dla określenia czasu zmiany kierunku przepływu eluentu w kolumnie. Granice między elucją poszczególnych grup składników olejów określa się na podstawie czasu elucji odpowiednich niepodstawionych węglowodorów aromatycznych: benzenu, naftalenu, antracenu, pirenu itd. W ten sposób zapewnienia się poprawność rozdzielania i oznaczenia w skali analitycznej HPLC/ wydzielenia w skali preparatywnej HPLC odpowiednich frakcji nielotnych produktów w tym, do różnego rodzaju dalszych badań.

Na rycinach 6-29 i 6-30 przedstawiono chromatogramy rozdzielania oleju bazowego SAE 30+ i LAN 68+ na przygotowanych kolumnach asfaltenowych i kolumnie odniesienia. Podczas każdego rozdzielania wykonywano tak zwany przepływ zwrotny, jednak nie spowodował on elucji z kolumny piku tzw. żywic.





Rycina 6-29 Chromatogramy rozdzielania oleju bazowego SAE 30+ i oleju maszynowego LAN 68+ na wybranych kolumnach z n-heksanem w przepływie 1,5 ml/min jako eluentem.



Rycina 6-30 Chromatogramy rozdzielania próbek olejów: SAE 30 i LAN 68+ na kolumnie odniesienia SiO_2 i kolumnach z asfaltenową fazą stacjonarną z n-heksanem o przepływie 1,5 ml/min jako eluentem ($t=35^\circ\text{C}$). Kolorem czerwonym zaznaczono chromatogram detektora RID natomiast niebieskim chromatogram detektora DAD odwzorowany dla 230 nm długości fali światła

Na podstawie analizy tylko i wyłącznie przebiegu chromatogramów stwierdzono, że najwyższą rozdzielczość pomiędzy grupą parafin a węglowodorów aromatycznych charakteryzują się: czysty żel krzemionkowy i asfaltenowa faza stacjonarna powstała w wyniku impregnacji żelu krzemionkowego asfaltenami pochodzącymi z asfaltu naturalnego po przemyciu powierzchni sorpcyjnej dichlorometanem ($\text{N T}_{20}\text{-DCM}$). Na przedstawionych chromatogramach rozdzielania próbek olejów widać wyraźnie wzrost rozdzielczości pomiędzy fenantrenem a pirenem dla kolumn asfaltenowych względem kolumny odniesienia i zmianę kolejności elucji pirenu względem 9-metyloantracenu.

W tabeli 6-14 zestawiono wartości obliczonego współczynnika rozdzielczości pomiędzy grupą węglowodorów parafinowych i aromatycznych – wyznaczonego z zależności 31, opisanego dokładniej w podrozdziale 5.3.16.2. Najlepszą, z pośród testowanych kolumną do rozdzielania wyżej wspomnianych grup węglowodorów jest poza kolumnami SiO_2 i $\text{N T}_{20}\text{-DCM}$ wypełnienie powstałe poprzez naniesienie frakcji asfaltenowej pochodzącej z oksydowanego asfaltu przemysłowego typu 20/30 i asfaltu naturalnego jedynie po wymyciu składników materiałów asfaltenowych z przestrzeni między-ziarnowej z zastosowaniem toluenu.

Tabela 6-18 Zestawienie wartości współczynnika rozdzielczości pomiędzy grupą węglowodorów parafinowych i aromatycznych wyznaczonych na podstawie chromatogramów rozdzielania olejów: bazowego SAE 30 i maszynowego LAN 68

| Oznaczenie kolumny | eluent | R _{PA} SAE 30 | R _{PA} LAN 68 |
|-------------------------|------------------------------|------------------------|------------------------|
| SiO ₂ | n-heksan | 1,15 | 1,05 |
| SiO ₂ | n-heksan w 90% nasycony wodą | 1,16 | 1,09 |
| FI T ₂₀ | n-heksan | 0,97 | 0,89 |
| FI T ₂₀ | n-heksan w 90% nasycony wodą | 0,97 | 0,93 |
| FI T ₂₀ -THF | n-heksan | 1,05 | 0,92 |
| 20/30 T ₂₀ | n-heksan | 1,11 | 1,00 |
| N T ₁₀ | n-heksan | 1,05 | 1,00 |
| N T ₁₀ | n-heksan w 90% nasycony wodą | 1,09 | 0,96 |
| N T ₁₀ -THF | n-heksan | 0,98 | 0,89 |
| N T ₂₀ -DCM | n-heksan | 1,15 | 1,04 |

Jak przedstawiono w tabeli 6-18 dla części z badanych przypadków zastosowano w miejscu n-heksanu n-heksan w 90% nasycony wodą jako eluent. Zmiana ta nie miała jednak znaczącego wpływu na wartości współczynnika rozdzielczości R_{PA}, spowodowała jedynie niewielkie wydłużenie czasu potrzebnego na wykonanie analizy. Przemycie wykorzystywanych kolumn tetrahydrofuranem do ustabilizowania się linii bazowej również nie spowodowało znaczących różnic. Na podstawie badań wykonanych dla trzech wybranych wypełnień nie można jednoznacznie stwierdzić czy zastosowanie tego rodzaju zabiegu wiązać będzie się ze spadkiem lub wzrostem rozdzielczości pomiędzy grupą węglowodorów monoaromatycznych a parafinowych. Analiza współczynników rozdzielczości pomiędzy grupą parafin a węglowodorów aromatycznych wykazała, że sorbent powstały poprzez naniesienie frakcji asfaltenowej z asfaltu typu 20/30 charakteryzuje się najwyższą jego wartością (prawie dwukrotnie wyższą niż w przypadku żelu krzemionkowego).

7 WNIOSKI KOŃCOWE

Asfalteny to najbardziej skomplikowana mieszanina związków chemicznych, którą wyodrębnić można z ropy naftowej, pozostałości atmosferycznych oraz próżniowych a także asfaltów naturalnych. Charakteryzuje się ją na podstawie braku rozpuszczalności w krótkołańcuchowych węglowodorach alifatycznych takich jak n-pentan, n-heksan czy n-heptan. Klasyfikacja ta sprawia, że głównie w zależności od rodzaju użytego surowca otrzymać można materiały o zróżnicowanym składzie, a tym samym o różnych właściwościach fizykochemicznych. Asfalteny to ciała stałe przyjmujące barwę od ciemnobrązowej do czarnej, są twarde, kruche, nietopliwe oraz hydrofobowe. Pod względem chemicznym stanowią grupę cząsteczek o rdzeniu składającym się z węglowodorów aromatycznych otoczonych peryferyjnie łańcuchami alifatycznymi i alicyklicznymi.

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej było zbadanie potencjalnej przydatności asfaltów i frakcji asfaltenowych związanych na powierzchni sorpcyjnej polarnego adsorbentu jakim jest żel krzemionkowy w elucyjnej chromatografii cieczowej w warunkach normalnego układu faz. Technika NP-LC z nisko polarnym n-heksanem jako eluentem wykorzystana została do zbadania retencji oraz selektywności rozdzielania określonej grupy nisko i średnio polarnych związków chemicznych będących składnikami ropy naftowej na tak zwanych asfaltenowych fazach stacjonarnych w odniesieniu do żelu krzemionkowego stanowiącego „nośnik”. Przedmiotem badań była także możliwość wykorzystania tak przygotowanych sorbentów do rozdzielania grupowego i oznaczania składu grupowego produktów naftowych takich jak benzyna pirolityczna, olej bazowy z ropy naftowej, czy olej smarowy na bazie odpowiedniego oleju bazowego.

Niniejsza praca wpisuje się w ciągle rozwijające się światowe badania nad opracowywaniem nowych albo udoskonaleniem już znanych faz stacjonarnych i sorbentów do elucyjnej chromatografii cieczowej. Ze względu na właściwości fizykochemiczne asfaltów i frakcji asfaltenowych, między innymi obecność różnych grup funkcyjnych w tym, karboksylowych oraz hydroksylowych, a także zawartość heteroatomów siarki, tlenu i azotu oraz metali (głównie wanadu, żelaza i niklu) mogą one stanowić tzw. wielofunkcyjną fazę stacjonarną.

Na podstawie studium literatury oraz wyników przeprowadzonych badań eksperymentalnych sformułować można następujące wnioski końcowe:

1. Wszystkie metody jednoetapowego wydzielenia asfaltów/ frakcji asfaltenowych, w tym także standardowe metodyki ASTM oznaczania składu grupowego nielotnych produktów naftowych zawierających asfalteny, prowadzą do zaniżania ich zawartości na skutek koprecypitacji głównie żywic. W niniejszej pracy zaproponowano "precypitacyjno – adsorpcyjną" metodykę wyodrębniania asfaltów o wysokiej czystości, całkowicie pozbawionych maltenów.
2. Zmodyfikowaniu powinna ulec procedura separacyjna standardowej metodyki IP 469 badania w konwencji SARA składu grupowego asfaltów i innych produktów naftowych zawierających asfalteny. W opublikowanej aktualnej formie ma miejsce przede wszystkim zawyżanie zawartości grupy węglowodorów nasyconych w badanym asfalcie.
3. Z wykorzystaniem impregnacji in situ powierzchni sorpcyjnej żelu krzemionkowego roztworem asfaltenu/ frakcji asfaltenowej w toluenie, dichlorometnie, chloroformie albo tetrahydrofuranie

można otrzymać adsorbent o zmodyfikowanych właściwościach sorpcyjnych zależnych od rodzaju materiału asfaltenowego i od sposobu modyfikacji powierzchni sorpcyjnej po etapie pierwotnej impregnacji.

4. Najprawdopodobniej, w związku z całkowitą nierozpuszczalnością w wodzie materiałów asfaltenowych fazy stacjonarne na ich bazie można by wykorzystywać do usuwania z wody zanieczyszczeń organicznych.
5. Wysoce prawdopodobne jest, że tego adsorbenty asfaltenowe powstałe z wykorzystaniem w wysokim stopniu utlenianej frakcji asfaltenowej tworzą powierzchnię sorpcyjną o jednocześnie hydrofilowych i hydrofobowych właściwościach będącą dodatkowo równocześnie słabym kationitem oraz słabym anionitem.
6. Najprawdopodobniej podobne właściwości adsorpcyjne do modyfikowanego materiałami asfaltenowymi żelu krzemionkowego będą miały modyfikowane asfaltenami adsorbenty otrzymane w rezultacie impregnacji polarnej powierzchni tlenku glinu, ziemi okrzemkowej, ziemi bielącej, szeroko porowatych glinokrzemianów itp. adsorbentów.
7. Celowe wydaje się podjęcie w przyszłości badań nad chemiczną modyfikacją powierzchni sorpcyjnej asfaltenów/ frakcji asfaltenowych impregnujących powierzchnię nieorganicznego adsorbentu, w celu otrzymania na ich bazie mocnych wymiennicy jonów, tak kationów, jak i anionów. Takie wymiennicze jonów mogą znaleźć szerokie zastosowanie w technologii otrzymywania metali rzadkich i ziem rzadkich;
8. Impregnacja materiałami asfaltenowymi powierzchni sorpcyjnej żelu krzemionkowego w kolumnie HPLC w warunkach in situ, pozwala na istotną zmianę właściwości separacyjnych kolumny. Może to mieć szczególne znaczenie w warunkach stosowania faz ruchomych zawierających wodę, w tzw. warunkach RP lub HILIC. oraz w normalnych układach faz z zastosowaniem alkanu jako fazy ruchomej.
9. Do rozdzielania, w tym grupowego węglowodorów o wyższej polarności można zastosować bardziej polarną fazę ruchomą po odmyciu z powierzchni sorpcyjnej części składników asfaltenów i frakcji asfaltenowych.
10. Stwierdzono nieoczekiwany efekt wzbudzania fluorescencji asfaltenów/ frakcji asfaltenowych impregnujących żel krzemionkowy na płytkach TLC.

8 SPIS LITERATURY

- [1] Merck, ChromBook- The world of chromatography in your hands, Darmstadt, 2014. www.merckmillipore.com/chromatography.
- [2] Macherey-Nagel, Chromatography columns and supplies, Duren, 2016. <https://www.mn-net.com/chromatography/>.
- [3] ASTM D86-23, Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products and Liquid Fuels at Atmospheric Pressure, 2023. www.astm.org.
- [4] ASTM D1160-18, Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Reduced Pressure, 2018. www.astm.org.
- [5] ASTM D7169-20e1, Standard Test Method for Boiling Point Distribution of Samples with Residues Such as Crude Oils and Atmospheric and Vacuum Residues by High Temperature Gas Chromatography, 2020. www.astm.org.
- [6] G. Boczkaj, M. Kamiński, Research on the separation properties of empty-column gas chromatography (EC-GC) and conditions for simulated distillation (SIMDIS), *Anal. Bioanal. Chem.* 405 (2013) 8377–8382. <https://doi.org/10.1007/s00216-013-7236-z>.
- [7] ASTM D7753-12, Standard Test Method for Hydrocarbon Types and Benzene in Light Petroleum Distillates by Gas Chromatography, 2020. www.astm.org.
- [8] ASTM D8396-22, Standard Test Method for Group Types Quantification of Hydrocarbons in Hydrocarbon Liquids With a Boiling Point Between 36°C and 343°C by Flow Modulated GCxGC-FID, 2022. www.astm.org.
- [9] ASTM D5186-22, Standard Test Method for Determination of the Aromatic Content and Polynuclear Aromatic Content of Diesel Fuels By Supercritical Fluid Chromatography, 2022. www.astm.org.
- [10] ASTM D2007-03, Standard Test Method for Characteristic Groups in Rubber Extender and Processing Oils and Other Petroleum-Derived Oils by the Clay-Gel Absorption Chromatographic Method, 2003. www.astm.org.
- [11] ASTM D3279-97, Standard Test Method for n-Heptane Insolubles, 2001. www.astm.org.
- [12] ASTM D4124-09, Standard Test Method for Separation of Asphalt into Four Fractions, 2018. www.astm.org.
- [13] ASTM D6560-00, Standard Test Method for Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products, 2005. www.astm.org.
- [14] ASTM D4124-01, Standard Test Methods for Separation of Asphalt into Four Fractions, 2001. www.astm.org.
- [15] ASTM D2549-02, Standard Test Method for Separation of Representative Aromatics and Nonaromatics Fractions of High-Boiling Oils by Elution Chromatography, 2002. www.astm.org.
- [16] PN-C-04025:1972, Przetwory naftowe. Oznaczanie składu grupowego węglowodorów metodą chromatografii elucyjnej, 1972. www.pkn.pl.
- [17] ASTM D1319-20, Standard Test Method for Hydrocarbon Types in Liquid Petroleum Products by Fluorescent Indicator Adsorption, 2020. www.astm.org.
- [18] IP 156/08, Determination of hydrocarbon types in petroleum products - Fluorescent indicator adsorption method, 2022. www.energyinst.org.
- [19] M. Ishaq, I. Ahmed, K. Saeed, M. Ismail, A. Bahader, Spectroscopic and Chromatographic Identification of Hydrocarbon Group Types in Pakistani Crude Oils, *J. Chinese Chem. Soc.* 50 (2003) 1023–1029.
- [20] Y. Li, X. Deng, W. Yu, Group-type analyses of heavy petroleum fractions by preparative liquid chromatography and synchronous fluorescence spectrometry : analyses of aromatics by ring number of Liaohe vacuum gas oil , coker gas oil and heavy cycle oil, *Fuel.* 77 (1998) 277–284. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(97\)00195-6](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(97)00195-6).
- [21] S. Rezaee, R. Doherty, M. Tavakkoli, F.M. Vargas, Improved Chromatographic Technique for Crude Oil Maltene Fractionation, *Energy & Fuels.* 33 (2019) 708–713. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b03328>.
- [22] G.C. Klein, A. Angström, R.P. Rodgers, A.G. Marshall, A. Angstro, R.P. Rodgers, A.G. Marshall, F. State, V. Uni, R. V October, V. Re, M. Recei, V. January, Use of Saturates/Aromatics/Resins/Asphaltenes (SARA) Fractionation To Determine Matrix Effects in Crude Oil Analysis by Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry, *Energy & Fuels.* 20 (2006) 668–672. <https://doi.org/10.1021/ef050353p>.
- [23] Y. Cho, Y.H. Kim, S. Kim, Planar Limit-Assisted Structural Interpretation of Saturates/Aromatics/Resins/Asphaltenes Fractionated Crude Oil Compounds Observed by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry, *Anal. Chem.* 83 (2011) 6068–6073. <https://doi.org/10.1021/ac2011685>.
- [24] L. Liao, Y. Wang, J. Lu, Experimental Study on Fractional Compositions of Residual Oil from Shale and Coal of China Using Grain-Based MSSV Pyrolysis, *Energy & Fuels.* 30 (2016) 256–263. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02486>.
- [25] IP 368/01, Determination of hydrocarbon types in lubricating oil basestocks - Preparative high performance liquid chromatography method, 2006. www.energyinst.org.
- [26] ASTM D 6591-19, Standard test method for determination of aromatic hydrocarbon types in middle distillates-high performance liquid chromatography method with refractive index detection, 2019. www.astm.com.
- [27] ASTM D6379-99, Standard Test Method for Determination of Aromatic Hydrocarbon Types in Aviation Fuels and Petroleum Distillates-High Performance Liquid Chromatography Method with Refractive Index Detection, (n.d.).
- [28] IP 391/19, Petroleum products - Determination of aromatic hydrocarbon types in middle distillates - High performance liquid chromatography method with refractive index detection, 2019. www.energyinst.org.
- [29] PN-EN 12916:2008, Przetwory naftowe. Oznaczanie grup węglowodorów aromatycznych w średnich destylatach. Metoda wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detektorem współczynnika załamania światła, 2008. www.pkn.pl.
- [30] J.C. Suatoni, R.E. Swab, Rapid Hydrocarbon Group-Type Analysis by High Performance Liquid Chromatography, *J. Chromatogr. Sci.* 13 (1975) 361–366. <https://doi.org/https://doi.org/10.1093/chromsci/13.8.361>.
- [31] J.C. Suatoni, H.R. Garber, Hydrocarbon Group-Type Analysis of Petroleum Fractions [b.p. 190°-360°C] by High Performance Liquid Chromatography, *J. Chromatogr. Sci.* 14 (1976) 546–548. <https://doi.org/10.1093/chromsci/14.11.546>.
- [32] T. Alfredson, High-performance liquid chromatographic column switching techniques for rapid hydrocarbon group-type separations, *J. Chromatogr.* 218 (1981) 715–728. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)82097-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)82097-X).
- [33] S. Matsushita, Y. Tada, T. Ikushige, Rapid hydrocarbon group analysis of gasoline by high-performance liquid chromatography, *J. Chromatogr. A.* 208 (1981) 429–432. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)81960-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)81960-3).
- [34] J.M. Colin, G. Wion, G. Vion, Routine Hydrocarbon Group Type Analysis in Refinery Laboratories by High

- Performance Liquid Chromatography, *J. Chromatogr.* 280 (1983) 152–157. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)91551-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)91551-6).
- [35] P.C. Hayes, S.D. Anderson, Quantitative Determination of Hydrocarbons by Structural Group Type via High-Performance Liquid Chromatography with Dielectric Constant Detection, *Anal. Chem.* 57 (1985) 2094–2098. <https://doi.org/10.1021/ac00288a020>.
- [36] K. Jinno, C. Fujimoto, S. Nakanishi, Hydrocarbon Group-Type Analysis With Microcapillary-Column Liquid Chromatography/Conventional Infrared Spectrometry, *Chromatographia*. 20 (1985) 279–282. <https://doi.org/10.1007/BF02310383>.
- [37] C. David Pearson, S.G. Gharfeh, Automated high-performance liquid chromatography determination of hydrocarbon types in crude oil residues using a flame ionization detector, *J. Anal. Chem.* 58 (1986) 307–311. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ac00293a010>.
- [38] P.L. Grizzle, D.M. Sablotny, Automated liquid chromatographic compound class group-type separation of crude oils and bitumens using chemically bonded aminosilane, *Anal. Chem.* 58 (1986) 2389–2396. <https://doi.org/10.1021/ac00125a009>.
- [39] P.C. Hayes, S.D. Anderson, Hydrocarbon Group Type Analyzer System for the Rapid Determination of Saturates, Olefins, and Aromatics in Hydrocarbon Distillate Products, *Anal. Chem.* 58 (1986) 2384–2388. <https://doi.org/10.1021/ac00125a008>.
- [40] D.J. Cookson, C. Rix, J.M. Shaw, B.E. Smith, High-performance liquid chromatographic procedure for direct determination of the compound class composition of diesel and kerosine fuels using refractive index detection, *J. Chromatogr.* 312 (1984) 237–246. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)92778-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)92778-5).
- [41] G. Félix, A. Thienpont, M. Emmelin, A. Faure, Hydrocarbon group type analysis of petroleum products by high performance liquid chromatography on organo-metallic donor/acceptor-bonded silica, *J. Chromatogr.* 461 (1989) 347–352. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)94301-2](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)94301-2).
- [42] P.C. Hayes, S.D. Anderson, Hydrocarbon Group-Type Analyzer System, 4802986, 1989.
- [43] D. Qiang, W. Lu, Hydrocarbon group-type analysis of high boiling petroleum distillates by HPLC, *J. Pet. Sci. Eng.* 22 (1999) 31–36. [https://doi.org/10.1016/S0920-4105\(98\)00054-0](https://doi.org/10.1016/S0920-4105(98)00054-0).
- [44] M.S. Akhlaq, Rapid group-type analysis of crude oils using high-performance liquid chromatography and gas chromatography, *J. Chromatogr. A.* 644 (1993) 253–258. [https://doi.org/10.1016/0021-9673\(93\)80706-E](https://doi.org/10.1016/0021-9673(93)80706-E).
- [45] M.A. Ali, W.A. Nofal, Application of high performance liquid chromatography for hydrocarbon group type analysis of crude oils, *Fuel Sci. Technol. Int.* 12 (1994) 21–33. <https://doi.org/10.1080/08843759408916163>.
- [46] S.L.S. Sarowha, B.K. Sharma, C.D. Sharma, S.D. Bhagat, Compositional studies on gas oil fractions using high-performance liquid chromatography, *Fuel*. 75 (1996) 1323–1326. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(96\)00096-8](https://doi.org/10.1016/0016-2361(96)00096-8).
- [47] N. Pasadakis, N. Varotsis, A Novel Approach for the Quantitation of the Hydrocarbon Groups in Heavy Petroleum Fractions by HPLC-RI Analysis, *Energy & Fuels*. 14 (2000) 1184–1187. <https://doi.org/10.1021/ef000072b>.
- [48] S.L.S. Sarowha, B.K. Sharma, B.M.L. Bhatia, C.D. Sharma, D.C. Madhwal, Determination of hydrocarbon group types in middle distillates. A modification proposed for method IP-391/95, *Pet. Sci. Technol.* 18 (2000) 1089–1106. <https://doi.org/10.1080/10916460008949893>.
- [49] M.A. Ali, A. Hassan, Hydrocarbon group types analysis of petroleum products: a comparative evaluation of HPLC and TLC analytical performance, *Pet. Sci. Technol.* 20 (2002) 751–762. <https://doi.org/10.1081/LFT-120003709>.
- [50] M.A. Ali, A. Hassan, Hydrocarbon Group Types Analysis of Petroleum Products: a Comparative Evaluation of Hplc and Tlc Analytical Performance, *Pet. Sci. Technol.* 20 (2002) 751–762. <https://doi.org/10.1081/LFT-120003709>.
- [51] M. Kamiński, R. Kartanowicz, Studies on selectivity of hydrocarbon group-type separation of petroleum vacuum distillates and base oils by HPLC, *Chem. Anal. (Warsaw)*. 48 (2003) 531–542.
- [52] G. Félix, E. Thoumazeau, J.M. Colin, G. Vion, Hydrocarbon groups type analysis of petroleum products by HPLC on specific stationary phases, *J. Liq. Chromatogr.* 10 (1987) 2115–2132. <https://doi.org/10.1080/01483918708068899>.
- [53] M. Kamiński, R. Kartanowicz, A. Przyjazny, Application of high-performance liquid chromatography with ultraviolet diode array detection and refractive index detection to the determination of class composition and to the analysis of gasoline, *J. Chromatogr. A.* 1029 (2004) 77–85. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chroma.2003.12.053>.
- [54] M. Kamiński, E. Gilgenast, A. Przyjazny, G. Romanik, Procedure for and results of simultaneous determination of aromatic hydrocarbons and fatty acid methyl esters in diesel fuels by high performance liquid chromatography, *J. Chromatogr. A.* 1122 (2006) 153–160. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.04.069>.
- [55] R.E. Paproski, C. Liang, C.A. Lucy, Zirconia, Titania, Silica, and Carbon Columns for the Group-Type Characterization of Heavy Gas Oils Using High Temperature Normal Phase Liquid Chromatography, *Energy & Fuels*. 25 (2011) 4469–4478. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ef200695m>.
- [56] J.C. Putman, S.M. Rowland, D.C. Podgorski, W.K. Robbins, R.P. Rodgers, Dual-Column Aromatic Ring Class Separation with Improved Universal Detection across Mobile-Phase Gradients via Eluate Dilution, *Energy & Fuels*. 31 (2017) 12064–12071. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02589>.
- [57] M.A. Ali, Resolution and Quantification of Ring Type Aromatics by HPLC Method Using n-Hexane Elution, *Pet. Sci. Technol.* 21 (2003) 963–970. <https://doi.org/10.1081/LFT-120017460>.
- [58] P.C. Hayes, S.D. Anderson, Paraffins, olefins, naphthenes and aromatics analysis of selected hydrocarbon distillates using on-line column switching high-performance liquid chromatography with dielectric constant detection, *J. Chromatogr. A.* 437 (1988) 365–377. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)90410-2](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)90410-2).
- [59] B. Chawla, L. Green, Multi-dimensional high performance liquid chromatographic separation technique (STAR7) for quantitative determinations of 7 fractions in heavy petroleum streams boiling above 550 degrees F, *US 8114678 B2*, 2012.
- [60] W.K. Robbins, Quantitative measurement of mass and aromaticity distributions for heavy distillates 1. Capabilities of the HPLC-2 system, *J. Chromatogr. Sci.* 36 (1998) 457–466. <https://doi.org/10.1093/chromsci/36.9.457>.
- [61] P.H. Arboleda, H.D. Dettman, C.A. Lucy, Hydrocarbon Group Type Separation of Gas Oil Resins by High Performance Liquid Chromatography on Hyper-Cross-Linked Polystyrene Stationary Phase, *Energy & Fuels*. 29 (2015) 6686–6694. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01287>.
- [62] R.B. Boysen, J.F. Schabron, The Automated Asphaltene Determinator Coupled with Saturates, Aromatics, and Resins Separation for Petroleum Residua Characterization, *Energy & Fuels*. 27 (2013) 4654–4661. <https://doi.org/10.1021/ef400952b>.
- [63] R. Kartanowicz, Wysokosprawna chromatografia cieczowa w oznaczaniu składu grupowego oraz w analityce

- technicznej i procesowej produktów naftowych, Politechnika Gdańska, 2004.
- [64] R.E. Paproski, J. Cooley, C.A. Lucy, Comparison of titania , zirconia, and silica stationary phases for separating diesel fuels according to hydrocarbon group-type by supercritical fluid chromatography, *J. Chromatogr. A.* 1095 (2005) 156–163. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.07.124>.
- [65] E. Stahl, *Thin-Layer Chromatography A laboratory handbook*, Springer-Verlag Berlin Beideberg GmbH, Berlin, 1969. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-88488-7>.
- [66] P. Wall, *Thin-layer chromatography: A modern practical approach*, Royal Society of Chemistry, Northampton, 2005.
- [67] H. Jork, W. Funk, W. Fischer, H. Wimmer, *Thin-layer chromatography. Reagents and detection methods*, New York, 1990.
- [68] M. Waksmundzka-Hajnos, J. Sherma, T. Kowalska, *Thin Layer Chromatography in Phytochemistry*, CRC Press, New York, 2008.
- [69] M. Kamiński, R. Kartanowicz, K. Gazda, D. Jastrzębski, B. Kandybowicz, B. Makuch, M. Śliwka-Kaszyńska, *Chromatografia cieczowa, Centrum Doskonałości Analityki Monitoringu Środowiskowego (CEEAM), Gdańsk, 2004.* <http://www.pg.gda.pl/chem/Dydaktyka/Analityczna/LC/lc.htm>.
- [70] L. Mamlok, Technical note: Berberine hydrochloride for detection (as a detector) in thin-layer chromatography, *J. Chromatogr. Sci.* 19 (1981) 53–55. <https://doi.org/10.1093/chromsci/19.1.53>.
- [71] F.P. Cossio, A. Arrieta, V.L. Cebolla, L. Membrado, J. Vela, R. Garriga, M.P. Domingo, Berberine cation: A fluorescent chemosensor for alkanes and other low-polarity compounds. An explanation of this phenomenon, *Org. Lett.* 2 (2000) 2311–2313. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ol006075p>.
- [72] V.L. Cebolla, L. Membrado, J. Vela, R. Garriga, P. Henrion, M.P. Domingo, P. González, Determination of hydrocarbon types in petroleum and coal-derived products by thin-layer chromatography/densitometry, *J. AOAC Int.* 83 (2000) 1474–1479. <https://doi.org/10.1093/jaoac/83.6.1474>.
- [73] M. Matt, E. Galvez, V. Cebolla, L. Membrado, J. Vela, R. Gruber, Planar chromatography for the hydrocarbon group type analysis of petroleum middle distillates and coal-derived products, *Fuel Process. Technol.* 77–78 (2002) 245–253. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(02\)00011-5](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(02)00011-5).
- [74] N. Popovic, J. Sherma, Comparative study of the quantification of thin-layer chromatograms of a model dye using three types of commercial densitometers and image analysis with ImageJ, *Trends Chromatogr.* 9 (2014).
- [75] W. Parys, A. Pyka-Pajak, Use of TLC-densitometric method for determination of valproic acid in capsules, *Molecules.* 27 (2022) 1–16. <https://doi.org/10.3390/molecules27030752>.
- [76] IP 469/01, Determination of saturated, aromatic and polar compounds in petroleum products by thin layer chromatography and flame ionization detection, 2006. www.energyinst.org.
- [77] C. Jiang, S.R. Larter, K.J. Noke, L.R. Snowdon, TLC–FID (Iatroscan) analysis of heavy oil and tar sand samples, *Org. Geochem.* 39 (2008) 1210–1214. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2008.01.013>.
- [78] B.K. Sharma, S.L.S. Sarowha, S.D. Bhagat, R.K. Tiwari, S.K. Gupta, P.S. Venkataramani, Hydrocarbon group type analysis of petroleum heavy fractions using the TLC-FID technique, *Fresenius. J. Anal. Chem.* 360 (1998) 539–544. <https://doi.org/10.1007/s002160050755>.
- [79] J. Vela, V.L. Cebolla, L. Membrado, J.M. Andres, Quantitative hydrocarbon group type analysis of petroleum hydroconversion products using an improved TLC-FID system, *J. Chromatogr. Sci.* 33 (1995) 417–425. <https://doi.org/10.1093/chromsci/33.8.417>.
- [80] B.K. Sharma, S.L.S. Sarowha, S.D. Bhagat, R.K. Tiwari, S.K. Gupta, P.S. Venkataramani, Analysis of insolubles of petroleum vacuum residues using TLC-FID, *Pet. Sci. Technol.* 17 (1999) 319–332. <https://doi.org/10.1080/10916469908949720>.
- [81] J. Vela, L. Membrado, V.L. Cebolla, A.C. Ferrando, Suitability of thin-layer chromatography-flame ionization detection with regard to quantitative characterization of different fossil fuel products. II. Calibration, methods concerning quantitative hydrocarbon-group type analysis, *J. Chromatogr. Sci.* 36 (1998) 487–494. <https://doi.org/10.1093/chromsci/36.10.487>.
- [82] T. Fan, J.S. Buckley, Rapid and accurate SARA analysis of medium gravity crude oils, *Energy & Fuels.* 16 (2002) 1571–1575. <https://doi.org/10.1021/ef0201228>.
- [83] N. Nciri, J. Kim, N. Kim, N. Cho, An in-depth investigation into the physicochemical, thermal, microstructural, and rheological properties of petroleum and natural asphalts, *Materials (Basel).* 9 (2016). <https://doi.org/10.3390/ma9100859>.
- [84] J.F. Masson, T. Price, P. Collins, Dynamics of bitumen fractions by thin-layer chromatography/flame ionization detection, *Energy & Fuels.* 15 (2001) 955–960. <https://doi.org/10.1021/ef0100247>.
- [85] C.C. Wan, T.H. Waters, R.D. Wolever, Development of a reproducible Iatroscan method to chemically characterize asphalt, *Prepr. ACS, Div. Fuel Chem.* 37 (1992) 1350–1359.
- [86] D.A. Karlsen, S.R. Larter, Analysis of petroleum fractions by TLC-FID: applications to petroleum reservoir description, *Org. Geochem.* 17 (1991) 603–617. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(91\)90004-4](https://doi.org/10.1016/0146-6380(91)90004-4).
- [87] J. Vela, L. Membrado, V.L. Cebolla, A.C. Ferrando, Suitability of thin-layer chromatography-flame ionization detection with regard to quantitative characterization of different fossil fuel products. II. Calibration ,methods concerning quantitative hydrocarbon-group type analysis, *J. Chromatogr. Sci.* 36 (1998) 487–494. <https://doi.org/10.1093/chromsci/36.10.487>.
- [88] D.A. Karlsen, S.R. Larter, Analysis of petroleum fractions by TLC-FID: applications to petroleum reservoir description, *Org. Geochem.* 17 (1991) 603–617. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(91\)90004-4](https://doi.org/10.1016/0146-6380(91)90004-4).
- [89] S. Wang, G. Guo, Z. Yan, G. Lu, Q. Wang, F. Li, The development of a method for the qualitative and quantitative determination of petroleum hydrocarbon components using thin-layer chromatography with flame ionization detection, *J. Chromatogr. A.* 1217 (2010) 368–374. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.11.022>.
- [90] J. Gudebska, *Chromatografia cieczowa w oznaczaniu składu grupowego olejów bazowych i asfaltów drogowych*, Politechnika Gdańska, 1999.
- [91] M. Kamiński, J. Gudebska, T. Górecki, R. Kartanowicz, Optimized conditions for hydrocarbon group type analysis of base oils by thin-layer chromatography-flame ionisation detection, *J. Chromatogr. A.* 991 (2003) 255–266. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(03\)00245-0](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(03)00245-0).
- [92] B.N. Barman, Hydrocarbon-type analysis of base oils and other heavy distillates by thin-layer chromatography with flame-ionization detection and by the clay-gel method, *J. Chromatogr. Sci.* 34 (1996) 219–225. <https://doi.org/10.1093/chromsci/34.5.219>.
- [93] H. Bisht, M. Reddy, M. Malvanker, R.C. Patil, A. Gupta, B. Hazarika, A.K. Das, Efficient and quick method for

- saturates, aromatics, resins, and asphaltenes analysis of whole crude oil by thin-layer chromatography-flame ionization detector, *Energy & Fuels*. 27 (2013) 3006–3013. <https://doi.org/10.1021/ef4002204>.
- [94] N. Nciri, N. Cho, Laboratory methods for identification of geologic origins of natural asphalts with special emphasis on their potential uses: the case of trinidad pitch and utah bitumen, *Mater. Today Proc.* 5 (2018) 25730–25739. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.11.068>.
- [95] C. Brooks, Initial results from thin layer chromatography in asphalt research, in: *Int. Symp. Roof. Technol.*, Gaithersburg, 1991: pp. 99–105.
- [96] Y. Edwards, Influence of waxes on bitumen and asphalt concrete mixture performance, *Road Mater. Pavement Des.* 10 (2009) 313–335. <https://doi.org/10.1080/14680629.2009.9690197>.
- [97] D. Simnófske, K. Mollenhauer, Precision of latroscan Method for Assessment of SARA Compounds in Bitumen, in: *RILEM 252-CMB Symp.*, 2018: pp. 162–167. https://doi.org/10.1007/978-3-030-00476-7_26.
- [98] S. Bharati, G.A. Røstum, R. Løberg, Calibration and standardization of latroscan (TLC-FID) using standards derived from crude oils, *Org. Geochem.* 22 (1994) 835–862. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(94\)90143-0](https://doi.org/10.1016/0146-6380(94)90143-0).
- [99] D. Chruszczyk, M. Kamiński, Stopniowa chromatografia cienkowarstwowa w normalnych układach faz (NP-TLC), jako technika rozdzielania i oceny składu grupowego frakcji asfaltenowych z utleniania pozostałości próżniowej ropy naftowej, *Camera Separatoria.* 8 (2016) 32–44.
- [100] S. Acevedo, G. Escobar, M. a Ranaudo, J. Pinate, a Amorin, M. Diaz, P. Silva, Observations about the structure and dispersion of petroleum asphaltenes aggregates obtained from dialysis fractionation and characterization, *Energy & Fuels.* 11 (1997) 774–778. <https://doi.org/10.1021/ef960089n>.
- [101] M. Plata-Gryl, C. Jungnickel, G. Boczkaj, An improved scalable method of isolating asphaltenes, *J. Pet. Sci. Eng.* 167 (2018) 608–614. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.04.039>.
- [102] A.H. Alshareef, Asphaltenes: Definition, Properties, and Reactions of Model Compounds, *Energy & Fuels*. 34 (2020) 16–30. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b03291>.
- [103] D. Giraldo-Dávila, M.L. Chacón-Patiño, A.M. McKenna, C. Blanco-Tirado, M.Y. Combariza, Correlations between Molecular Composition and Adsorption, Aggregation, and Emulsifying Behaviors of PetroPhase 2017 Asphaltenes and Their Thin-Layer Chromatography Fractions, *Energy & Fuels*. 32 (2018) 2769–2780. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02859>.
- [104] J.B. Boussingault, Mémoire sur la composition des bitumes, *Ann. Chemie Phys.* (1837).
- [105] I. Gawel, D. Bociarska, P. Biskupski, Effect of asphaltenes on hydroprocessing of heavy oils and residua, *Appl. Catal. A Gen.* 295 (2005) 89–94. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.08.001>.
- [106] N.B. Joshi, O.C. Mullins, A. Jamaluddin, J. Creek, J. McFadden, Asphaltene precipitation from live crude oil, *Energy & Fuels.* 15 (2001) 979–986. <https://doi.org/10.1021/ef0100471>.
- [107] E. Buenostro-Gonzalez, C. Lira-Galeana, A. Gil-Villegas, J. Wu, Asphaltene precipitation in crude oils: Theory and experiments, *AIChE J.* 50 (2004) 2552–2570. <https://doi.org/10.1002/aic.10243>.
- [108] M. Hassanvand, B. Shahsavani, A. Anooshe, Study of temperature effect on asphaltene precipitation by visual and quantitative methods, *J. Pet. Technol. Altern. Fuels.* 3 (2012) 8–18. <https://doi.org/10.5897/JPTAF11.035>.
- [109] P. Jarosiński, A. Lorek, Asfalteny naftowe – przegląd wybranych zagadnień, *Nafta-Gaz.* 9 (2018) 690–697. <https://doi.org/10.18668/NG.2018.09.08>.
- [110] J.S. Buckley, Asphaltene deposition, *Energy & Fuels.* 26 (2012) 4086–4090. <https://doi.org/dx.doi.org/10.1021/ef300268s>.
- [111] K. Akbarzadeh, A. Hammami, A.M. Kharrat, D. Zhang, S. Allenson, J. Creek, S. Kabir, A. Jamaluddin, A.G. Marshall, R.P. Rodgers, O.C. Mullins, T. Solbakken, Asphaltenes — problematic but rich in potential, *Oilf. Rev.* (2007) 22–43.
- [112] O. León, E. Rogel, J. Espidel, G. Torres, Asphaltenes: Structural characterization, self-association, and stability behavior, *Energy & Fuels.* 14 (2000) 6–10. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ef9901037>.
- [113] M. Salehzadeh, M.M. Husein, C. Ghotbi, B. Dabir, V. Taghikhani, In-depth characterization of light, medium and heavy oil asphaltenes as well as asphaltenes subfractions, *Fuel.* 324 (2022) 124525. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124525>.
- [114] P. Zuo, S. Qu, W. Shen, Asphaltenes: Separations, structural analysis and applications, *J. Energy Chem.* 34 (2019) 186–207. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.10.004>.
- [115] A.A. Gabrienko, E. V. Morozov, V. Subramani, O.N. Martyanov, S.G. Kazarian, Chemical visualization of asphaltenes aggregation processes studied in situ with ATR-FTIR spectroscopic imaging and NMR imaging, *J. Phys. Chem. C.* 119 (2015) 2646–2660. <https://doi.org/10.1021/jp511891f>.
- [116] A.K. Ghosh, P. Chaudhuri, B. Kumar, S.S. Panja, Review on aggregation of asphaltene vis-a-vis spectroscopic studies, *Fuel.* 185 (2016) 541–554. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.08.031>.
- [117] S.M.R. Mousavi, I. Najafi, M.H. Ghazanfari, M. Amani, Comparison of ultrasonic wave radiation effects on asphaltene aggregation in toluene-pentane mixture between heavy and extra heavy crude oils, *J. Energy Resour. Technol.* 134 (2012) 1–6. <https://doi.org/10.1115/1.4006435>.
- [118] M. Boukherissa, F. Mutelet, A. Modarressi, A. Dicko, V. Dafri, M. Rogalski, Ionic liquids as dispersants of petroleum asphaltenes, *Energy & Fuels.* 23 (2009) 2557–2564. <https://doi.org/10.1021/ef800629k>.
- [119] S.M. Hashmi, A. Firozabadi, Controlling nonpolar colloidal asphaltene aggregation by electrostatic repulsion, *Energy & Fuels.* 26 (2012) 4438–4444. <https://doi.org/dx.doi.org/10.1021/ef3005702>.
- [120] L. Buch, H. Groenzin, E. Buenostro-Gonzalez, S.I. Andersen, C. Lira-Galeana, O.C. Mullins, Molecular size of asphaltene fractions obtained from residuum hydrotreatment, *Fuel.* 82 (2003) 1075–1084. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(03\)00006-1](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(03)00006-1).
- [121] J. Bartholdy, S.I. Andersen, Changes in asphaltene stability during hydrotreating, *Energy & Fuels.* 14 (2000) 52–55. <https://doi.org/10.1021/ef990121o>.
- [122] J.G. Speight, *The desulfurization of heavy oils and residua*, Marcel Dekker Inc., New York, 2000.
- [123] T.F. Yen, G. V. Chilingarian, *Asphaltenes and asphalts*, 1, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 1994.
- [124] ASTM D4124-97, Standard test methods for separation of asphalt into four fractions, 1997. www.astm.org.
- [125] ASTM D 4055-04, Standard test method for pentane insolubles by membrane filtration, 2019. www.astm.org.
- [126] D.L. Mitchell, J.G. Speight, The solubility of asphaltenes in hydrocarbon solvents, *Fuel.* 52 (1973) 149–152. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(73\)90040-9](https://doi.org/10.1016/0016-2361(73)90040-9).
- [127] Ø. Bjørøy, P. Fotland, E. Gilje, H. Høiland, Asphaltene precipitation from athabasca bitumen using an aromatic diluent: A comparison to standard n-alkane liquid precipitants at different temperatures, *Energy & Fuels.* 26 (2012)

- 2648–2654. <https://doi.org/10.1021/ef201395x>.
- [128] M. Guiliano, A. Boukir, P. Doumenq, G. Mille, C. Crampon, E. Badens, G. Charbit, Supercritical fluid extraction of bal 150 crude oil asphaltenes, *Energy & Fuels*. 14 (2000) 89–94. <https://doi.org/10.1021/ef9900435>.
- [129] E. Hong, P. Watkinson, A study of asphaltene solubility and precipitation, *Fuel*. 83 (2004) 1881–1887. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2003.09.026>.
- [130] B.K. Sharma, C.D. Sharma, S.D. Bhagat, S.Z. Erhan, Maltenes and Asphaltenes of Petroleum Vacuum Residues : Physico- Chemical Characterization, *Anal. Sci.* (2007) 93–104.
- [131] F.S. Rostler, H.W. Sternberg, G. Bear, O. Company, H.W. Sternberg, W.C. Corporation, Compounding rubber with petroleum products, *Ind. Eng. Chem.* 41 (1949) 598–608. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ie50471a034>.
- [132] I. In, G. Blümer, H. Kleffner, W. Lücke, M. Zander, Fractionation of coal-tar pitch by extrography, *Fuel*. 59 (1980) 600–602. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0016-2361\(80\)90241-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0016-2361(80)90241-0).
- [133] A. Wilhelms, R.L. Patience, S.R. Larter, S. Jørgensen, Nitrogen functionality distributions in asphaltenes isolated from several oils from different source rock types, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 56 (1992) 3745–3750. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(92\)90167-H](https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90167-H).
- [134] L.K. Alostad, D.C. Palacio Lozano, B. Gannon, R.P. Downham, H.E. Jones, M.P. Barrow, Investigating the Influence of n-Heptane versus n-Nonane upon the Extraction of Asphaltenes, *Energy & Fuels*. 36 (2022) 8663–8673. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c01168>.
- [135] G. González, M.A. Sousa, E.F. Lucas, Asphaltenes precipitation from crude oil and hydrocarbon media, *Energy & Fuels*. 20 (2006) 2544–2551. <https://doi.org/10.1021/ef060220j>.
- [136] J.A. Calles, J. Dufour, J. Marugán, J.L. Peña, R. Giménez-Aguirre, D. Merino-García, Properties of asphaltenes precipitated with different n-alkanes. A study to assess the most representative species for modeling, *Energy & Fuels*. 22 (2008) 763–769. <https://doi.org/10.1021/ef700404p>.
- [137] D. Vazquez, G.. Mansoori, Identification and measurement of petroleum precipitates, *J. Pet. Sci. Eng.* 26 (2000) 49–55. [https://doi.org/10.1016/S0920-4105\(00\)00020-6](https://doi.org/10.1016/S0920-4105(00)00020-6).
- [138] J.G. Speight, Petroleum asphaltenes - Part 1: Asphaltenes, resins and the structure of petroleum, *Oil Gas Sci. Technol.* 59 (2004) 467–477. <https://doi.org/10.2516/ogst:2004032>.
- [139] S. Acevedo, B. Méndez, A. Rojas, I. Layrissé, H. Rivas, Asphaltenes and resins from the Orinoco basin, *Fuel*. 64 (1985) 1741–1747. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(85\)90402-8](https://doi.org/10.1016/0016-2361(85)90402-8).
- [140] J.-A. Östlund, J.-E. Löfroth, K. Holmberg, M. Nyden, Flocculation behavior of asphaltenes in solvent/nonsolvent systems, *J. Colloid Interface Sci.* 253 (2002) 150–158. <https://doi.org/10.1006/jcis.2002.8516>.
- [141] J. Bermejo, M. Granda, R. Menéndez, J. Tascón, Comparative analysis of pitches by extrography and thermal analysis techniques, *Carbon N. Y.* 32 (1994) 1001–1010. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)90060-4](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90060-4).
- [142] P. Tchoukov, F. Yang, Z. Xu, T. Dabros, J. Czarnacki, J. Sjöblom, Role of asphaltenes in stabilizing thin liquid emulsion films, *Langmuir*. 30 (2014) 3024–3033. <https://doi.org/10.1021/la404825g>.
- [143] C.W. Angle, Y. Long, H. Hamza, L. Lue, Precipitation of asphaltenes from solvent-diluted heavy oil and thermodynamic properties of solvent-diluted heavy oil solutions, *Fuel*. 85 (2006) 492–506. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.08.009>.
- [144] M. Barcenas, P. Orea, E. Buenostro-González, L.S. Zamudio-Rivera, Y. Duda, Study of medium effect on asphaltene agglomeration inhibitor efficiency, *Energy & Fuels*. 22 (2008) 1917–1922. <https://doi.org/10.1021/ef700773m>.
- [145] J.T. Miller, R.B. Fisher, P. Thiyagarajan, R.E. Winans, J.E. Hunt, Subfractionation and Characterization of Mayan Asphaltene, *Energy & Fuels*. 12 (1998) 1290–1298. <https://doi.org/10.1021/ef9800664>.
- [146] H. Alboudwarej, K. Akbarzadeh, J. Beck, W.Y. Svrcek, H.W. Yarranton, Regular Solution Model for Asphaltene Precipitation from Bitumens and Solvents, *AIChE J.* 49 (2003) 2948–2956. <https://doi.org/10.1002/aic.690491124>.
- [147] H. Alboudwarej, J. Beck, W.Y. Svrcek, H.W. Yarranton, K. Akbarzadeh, Sensitivity of asphaltene properties to separation techniques, *Energy & Fuels*. 16 (2002) 462–469. <https://doi.org/10.1021/ef010213p>.
- [148] V. Nalwaya, V. Tangtayakom, P. Piumsomboon, S. Fogler, Studies on asphaltenes through analysis of polar fractions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 964–972. <https://doi.org/10.1021/ie9804428>.
- [149] M. Tojima, S. Suhara, M. Imamura, a. Furuta, Effect of heavy asphaltene on stability of residual oil, *Catal. Today*. 43 (1998) 347–351. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00163-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00163-1).
- [150] P.M. Spiecker, K.L. Gawrys, P.K. Kilpatrick, Aggregation and solubility behavior of asphaltenes and their subfractions, *J. Colloid Interface Sci.* 267 (2003) 178–193. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00641-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00641-6).
- [151] F. Trejo, G. Centeno, J. Ancheyta, Precipitation, fractionation and characterization of asphaltenes from heavy and light crude oils, *Fuel*. 83 (2004) 2169–2175. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.06.008>.
- [152] M. Granda, J. Bermejo, S.R. Moineiro, R. Menendez, Application of extrography for characterization of coal tar and petroleum pitches, *Fuel*. 69 (1990) 702–705. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(90\)90032-L](https://doi.org/10.1016/0016-2361(90)90032-L).
- [153] F.S. Jacobs, R.H. Filby, Liquid Chromatographic fractionation of oil-sand and crude oil asphaltenes, *Fuel*. 62 (1983) 1186–1192. [https://doi.org/doi:10.1016/0016-2361\(83\)90062-5](https://doi.org/doi:10.1016/0016-2361(83)90062-5).
- [154] M.L. Chacón-Patiño, S.M. Rowland, R.P. Rodgers, Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 1: Asphaltenes Are Composed of Abundant Island and Archipelago Structural Motifs, *Energy & Fuels*. 31 (2017) 13509–13518. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02873>.
- [155] A. Neumann, M.L. Chacón-Patiño, R.P. Rodgers, C.P. Rüger, R. Zimmermann, Investigation of Island/Single-Core-And Archipelago/Multicore-Enriched Asphaltenes and Their Solubility Fractions by Thermal Analysis Coupled with High-Resolution Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry, *Energy & Fuels*. 35 (2021). <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03751>.
- [156] M.L. Chacón-Patiño, C. Blanco-Tirado, J.A. Orrego-Ruiz, A. Gómez-Escudero, M.Y. Combariza, High resolution mass spectrometric view of asphaltene-SiO₂ interactions, *Energy & Fuels*. 29 (2015) 1323–1331. <https://doi.org/10.1021/ef502335b>.
- [157] J.P. Dickie, T.F. Yen, Macrostructures of the asphaltic fractions by various instrumental methods, *Anal. Chem.* 39 (1967) 1847–1852. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ac50157a057>.
- [158] Y. Ruiz-Morales, O.C. Mullins, Polycyclic aromatic hydrocarbons of asphaltenes analyzed by molecular orbital calculations with optical spectroscopy, *Energy & Fuels*. 21 (2007) 256–265. <https://doi.org/10.1021/ef060250m>.
- [159] J.J. Li, X. Wang, X.D. Tang, F. Wang, D.Y. Qing, Effect of Transition Metal Polymers with Varying Side Alkyl Chain on Viscosity Reduction of Crude Oil and Aggregation Behavior of Asphaltene, *Energy & Fuels*. 29 (2015) 7771–7780. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01013>.

- [160] H. Groenzin, O.C. Mullins, Molecular size and structure of asphaltenes from various sources, *Energy & Fuels*. 14 (2000) 677–684. <https://doi.org/10.1021/ef990225z>.
- [161] H. Groenzin, O.C. Mullins, Asphaltene molecular size and structure, *J. Phys. Chem. A*. 103 (1999) 11237–11245. <https://doi.org/10.1021/jp992609w>.
- [162] H. Groenzin, O.C. Mullins, S. Eser, J. Mathews, M.G. Yang, D. Jones, Molecular size of asphaltene solubility fractions, *Energy & Fuels*. 17 (2003) 498–503. <https://doi.org/10.1021/ef010239g>.
- [163] A. Sharma, H. Groenzin, A. Tomita, O.C. Mullins, Probing order in asphaltenes and aromatic ring systems by HRTEM, *Energy & Fuels*. 16 (2002) 490–496. <https://doi.org/10.1021/ef010240f>.
- [164] W.A. Abdallah, Y. Yang, Raman Spectrum of Asphaltene, *Energy & Fuels*. 26 (2012) 6888–6896. <https://doi.org/10.1021/ef301247n>.
- [165] O.P. Strausz, T.W. Mojelsky, E.M. Lown, The molecular structure of asphaltene: an unfolding story, *Fuel*. 71 (1992) 1355–1363. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(92\)90206-4](https://doi.org/10.1016/0016-2361(92)90206-4).
- [166] J. Murgich, Molecular Simulation and the aggregation of the heavy fractions in crude oils, *Mol. Simul.* 29 (2003) 451–461. <https://doi.org/10.1080/0892702031000148762>.
- [167] A. Karimi, K. Qian, W.N. Olmstead, H. Freund, C. Yung, M.R. Gray, Quantitative evidence for bridged structures in asphaltenes by thin film pyrolysis, *Energy & Fuels*. 25 (2011) 3581–3589. <https://doi.org/10.1021/ef200518g>.
- [168] E.E. Banda-Cruz, N.V. Gallardo-Rivas, R.D. Martínez-Orozco, U. Páramo-García, A.M. Mendoza-Martínez, Derivative UV-Vis spectroscopy of asphaltenes solutions for the determination of the composition, *Pet. Sci. Technol.* 38 (2020) 666–671. <https://doi.org/10.1080/10916466.2020.1776730>.
- [169] M. Schulze, M.P. Lechner, J.M. Stryker, R.R. Tykwinski, Aggregation of asphaltene model compounds using a porphyrin tethered to a carboxylic acid, *Org. Biomol. Chem.* 13 (2015) 6984–6991. <https://doi.org/10.1039/b000000x>.
- [170] F.B. Silva, M.J.O.C. Guimaraes, P.R. Seidl, M.E.F. Garcia, Extraction and characterization (compositional and thermal) of asphaltenes from Brazilian vacuum residues, *Brazilian J. Pet. Gas.* 7 (2013) 107–118. <https://doi.org/10.5419/bjppg2013-0009>.
- [171] S. Ok, T.K. Mal, NMR Spectroscopy Analysis of Asphaltenes, *Energy & Fuels*. 33 (2019) 10391–10414. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b02240>.
- [172] E. Durand, M. Clemancey, J.-M. Lancelin, J. Verstraete, D. Espinat, A.-A. Quoineaud, Effect of chemical composition on asphaltene aggregation, *Energy & Fuels*. 24 (2010) 1051–1062. <https://doi.org/10.1021/ef900599v>.
- [173] M.L. Chacón-Patiño, S.M. Rowland, R.P. Rodgers, Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 3. Dominance of Island or Archipelago Structural Motif Is Sample Dependent, *Energy & Fuels*. 32 (2018) 9106–9120. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b01765>.
- [174] D.C. Podgorski, Y.E. Corilo, L. Nyadong, V. V. Lobodin, B.J. Bythell, W.K. Robbins, A.M. McKenna, A.G. Marshall, R.P. Rodgers, Heavy petroleum composition. 5. Compositional and structural continuum of petroleum revealed, *Energy & Fuels*. 27 (2013) 1268–1276. <https://doi.org/10.1021/ef301737f>.
- [175] M.L. Chacón-Patiño, D.F. Smith, C.L. Hendrickson, A.G. Marshall, R.P. Rodgers, Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 4. Compositional Trends of Solubility Subfractions Reveal that Polyfunctional Oxygen-Containing Compounds Drive Asphaltene Chemistry, *Energy & Fuels*. 34 (2020) 3013–3030. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b04288>.
- [176] H. Groenzin, O.C. Mullins, Molecular Size and Structure of Asphaltenes from Various Sources, *Energy & Fuels*. 14 (2000) 677–684. <https://doi.org/10.1021/ef990225z>.
- [177] I. Zojaji, A. Esfandiarian, J. Taheri-Shakib, Toward molecular characterization of asphaltene from different origins under different conditions by means of FT-IR spectroscopy, *Adv. Colloid Interface Sci.* 289 (2021) 102314. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102314>.
- [178] V. Calemme, P. Iwanski, M. Nali, R. Scotti, L. Montanari, Structural characterization of asphaltenes of different origins, *Energy & Fuels*. 9 (1995) 225–230. <https://doi.org/10.1021/ef00050a004>.
- [179] P. Luo, X. Wang, Y. Gu, Characterization of asphaltenes precipitated with three light alkanes under different experimental conditions, *Fluid Phase Equilib.* 291 (2010) 103–110. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2009.12.010>.
- [180] Y. Bouhadda, D. Bormann, E. Sheu, D. Bendedouch, A. Krallafa, M. Daaou, Characterization of Algerian Hassi-Messaoud asphaltene structure using Raman spectrometry and X-ray diffraction, *Fuel*. 86 (2007) 1855–1864. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.006>.
- [181] E. Buenrostro-Gonzalez, H. Groenzin, C. Lira-galeana, O.C. Mullins, The overriding chemical principles that define asphaltenes, *Energy & Fuels*. 15 (2001) 972–978. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ef0100449>.
- [182] J.G. Speight, *The chemistry and technology of petroleum*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1999.
- [183] R. Tanaka, E. Sato, J.E. Hunt, R.E. Winans, S. Sato, T. Takanohashi, Characterization of asphaltene aggregates using X-ray diffraction and small-angle X-ray scattering, *Energy & Fuels*. 18 (2004) 1118–1125. <https://doi.org/10.1021/ef034082z>.
- [184] M.L. Chacón-Patiño, J. Nelson, E. Rogel, K. Hench, L. Poirier, F. Lopez-Linares, C. Ovalles, Vanadium and nickel distributions in Pentane, In-between C5-C7 Asphaltenes, and heptane asphaltenes of heavy crude oils, *Fuel*. 292 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120259>.
- [185] M.G.R. Vale, M.M. Silva, I.C.F. Damin, P.J. Sanches Filho, B. Welz, Determination of volatile and non-volatile nickel and vanadium compounds in crude oil using electrothermal atomic absorption spectrometry after oil fractionation into saturates, aromatics, resins and asphaltenes, *Talanta*. 74 (2008) 1385–1391. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.09.009>.
- [186] J. Ancheyta, G. Centeno, F. Trejo, G. Marroquín, J.A. García, E. Tenorio, A. Torres, Extraction and characterization of asphaltenes from different crude oils and solvents, *Energy & Fuels*. 16 (2002) 1121–1127. <https://doi.org/10.1021/ef010300h>.
- [187] T.F. Yen, J. Gordon Erdman, A.J. Saraceno, Investigation of the nature of free radicals in petroleum asphaltenes and related substances by electron spin resonance, *Anal. Chem.* 34 (1962) 694–700. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ac60186a034>.
- [188] O.C. Mullins, E.Y. Sheu, eds., *Structures and Dynamics of Asphaltenes*, Springer Science + Business Media, LLC, New York, 1998. <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-1615-0>.
- [189] S. Mitra-Kirtley, O.C. Mullins, J. van Elp, S.J. George, J. Chen, S.P. Cramer, Determination of the nitrogen chemical structures in petroleum asphaltenes using XANES spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 252–258. <https://doi.org/10.1021/ja00054a036>.

- [190] S. Acevedo, A. Castro, J.G. Negrin, A. Fernández, G. Escobar, V. Piscitelli, F. Delolme, G. Dessalces, Relations between asphaltene structures and their physical and chemical properties: The rosary-type structure, *Energy & Fuels*. 21 (2007) 2165–2175. <https://doi.org/10.1021/ef070089v>.
- [191] J. Castillo, V. Vargas, G. Gonzalez, W. Ruiz, G. Gascon, B. Bouyssiére, Development of a methodology using GPC-ICP HR MS for analysis of the adsorption of asphaltene aggregates on SiO₂ nanoparticles, *Energy & Fuels*. 34 (2020) 6920–6927. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c00714>.
- [192] P.T.H. Nascimento, A.F. Santos, C.I. Yamamoto, L. V. Tose, E. V. Barros, G.R. Gonçalves, J.C.C. Freitas, B.G. Vaz, W. Romão, A.P. Scheer, Fractionation of Asphaltene by Adsorption onto Silica and Chemical Characterization by Atmospheric Pressure Photoionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry, Fourier Transform Infrared Spectroscopy Coupled to Attenuated Total Re, *Energy & Fuels*. 30 (2016) 5439–5448. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00523>.
- [193] Y. Bai, H. Sui, X. Liu, L. He, X. Li, E. Thormann, Effects of the N, O, and S heteroatoms on the adsorption and desorption of asphaltenes on silica surface: A molecular dynamics simulation, *Fuel*. 240 (2019) 252–261. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.11.135>.
- [194] M.L. Chacón-Patiño, J. Nelson, E. Rogel, K. Hench, L. Poirier, F. Lopez-Linares, C. Ovalles, Vanadium and nickel distributions in selective-separated n-heptane asphaltenes of heavy crude oils, *Fuel*. 312 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122939>.
- [195] V. Nalwaya, V. Tantayakom, P. Piumsomboon, S. Fogler, Studies on asphaltenes through analysis of polar fractions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 964–972. <https://doi.org/10.1021/ie9804428>.
- [196] Z. Han, S. Kong, J. Cheng, H. Sui, X. Li, Z. Zhang, L. He, Preparation of Efficient Carbon-Based Adsorption Material Using Asphaltenes from Asphalt Rocks, *Ind. Eng. Chem. Res.* 58 (2019) 14785–14794. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b02143>.
- [197] S. Enayat, M.K. Tran, D. Salpekar, M.A. Kabbani, G. Babu, P.M. Ajayan, F.M. Vargas, From crude oil production nuisance to promising energy storage material: Development of high-performance asphaltene-derived supercapacitors, *Fuel*. 263 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116641>.
- [198] L. Kwang Se, M. Park, S. Choi, J.-D. Kim, Preparation and characterization of N, S-codoped activated carbon-derived asphaltene used as electrode material for an electric double layer capacitor, *Colloids Surfaces A*. 529 (2017) 107–112. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.05.052>.
- [199] P.L. Gupta, P. V Dogra, R.K. Kuchhal, P. Kumar, Estimation of average structural parameters of petroleum crudes and coal-derived liquids by ¹³C and ¹H n.m.r., *Fuel*. 65 (1986) 515–519. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0016-2361\(86\)90042-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0016-2361(86)90042-6).
- [200] L. Michon, D. Martin, J. Planche, B. Hanquet, Estimation of average structural parameters of bitumens by ¹³C nuclear magnetic resonance spectroscopy, *Fuel*. 76 (1997) 9–15. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(96\)00184-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0016-2361(96)00184-6).
- [201] E.M. Dickinson, Structural comparison of petroleum fractions using proton and ¹³C n.m.r. spectroscopy, *Fuel*. 59 (1980) 290–294. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(80\)90211-2](https://doi.org/10.1016/0016-2361(80)90211-2).
- [202] F. Sanchez-Minero, J. Ancheyta, G. Silva-Oliver, S. Flores-Valle, Predicting SARA composition of crude oil by means of NMR, *Fuel*. 110 (2013) 318–321. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.10.027>.
- [203] H.H. Ibrahim, R.O. Idem, Correlations of characteristics of Saskatchewan crude oils/asphaltenes with their asphaltenes precipitation behavior and inhibition mechanisms: Differences between CO₂- and n-heptane-induced asphaltene precipitation, *Energy & Fuels*. 18 (2004) 1354–1389. <https://doi.org/10.1021/ef034044f>.
- [204] L. Artok, Y. Su, Y. Hirose, M. Hosokawa, S. Murata, M. Nomura, Structure and reactivity of petroleum-derived asphaltene, *Energy & Fuels*. 13 (1999) 287–296. <https://doi.org/10.1021/ef980216a>.
- [205] C. Zheng, M. Zhu, D. Zhang, Characterisation of Asphaltenes Extracted from an Indonesian Oil Sand Using NMR, DEPT and MALDI-TOF, *Energy Procedia*. 75 (2015) 847–852. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.07.176>.
- [206] N. V. Lisitza, D.E. Freed, P.N. Sen, Y.-Q. Song, Study of asphaltene nanoaggregation by nuclear magnetic resonance (NMR), *Energy & Fuels*. 23 (2009) 1189–1193. <https://doi.org/10.1021/ef800631a>.
- [207] W. Zieliński, A. Rajca, eds., *Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1995.
- [208] S. Yoon, S.D. Bhatt, W. Lee, H.Y. Jeong, S.Y. Baeg, C.W. Lee, Separation and characterization of bitumen from Athabasca oil sand, *Korean J. Chem. Eng.* 26 (2009) 64–71. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s11814-009-0011-3>.
- [209] R.R. Coelho, I. Hovell, M.B. De Mello Monte, A. Middea, A.L. De Souza, Characterisation of aliphatic chains in vacuum residues (VRs) of asphaltenes and resins using molecular modelling and FTIR techniques, *Fuel Process. Technol.* 87 (2006) 325–333. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2005.10.010>.
- [210] M. a. Khadim, M. a. Sarbar, Role of asphaltene and resin in oil field emulsions, *J. Pet. Sci. Eng.* 23 (1999) 213–221. [https://doi.org/10.1016/S0920-4105\(99\)00024-8](https://doi.org/10.1016/S0920-4105(99)00024-8).
- [211] F. Zhang, J. Yu, J. Han, Effects of thermal oxidative ageing on dynamic viscosity, TG/DTG, DTA and FTIR of SBS- and SBS/sulfur-modified asphalts, *Constr. Build. Mater.* 25 (2011) 129–137. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.06.048>.
- [212] J. McLean, P.M. Spiecker, A. Sullivan, P. Kilpatrick, The Role of Petroleum Asphaltenes in the Stabilization of Water-in-Oil Emulsions, *Struct. Dyn. Asph.* (1998) 377–422. http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4899-1615-0_12.
- [213] L. V. Meléndez, A. Lache, J.A. Orrego-Ruiz, Z. Pachón, E. Mejía-Ospino, Prediction of the SARA analysis of Colombian crude oils using ATR–FTIR spectroscopy and chemometric methods, *J. Pet. Sci. Eng.* 90–91 (2012) 56–60. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2012.04.016>.
- [214] N. Aske, H. Kallevik, J. Sjöblom, J. Sjöblom, Determination of saturate, aromatic, resin, and asphaltenic (SARA) components in crude oils by means of infrared and near-infrared spectroscopy, *Energy & Fuels*. 15 (2001) 1304–1312. <https://doi.org/10.1021/ef010088h>.
- [215] P.R. Filgueiras, C.M.S. Sad, A.R. Loureiro, M.F.P. Santos, E.V.R. Castro, J.C.M. Dias, R.J. Poppi, Determination of API gravity, kinematic viscosity and water content in petroleum by ATR-FTIR spectroscopy and multivariate calibration, *Fuel*. 116 (2014) 123–130. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.07.122>.
- [216] M. Fossen, H. Kallevik, K.D. Knudsen, J. Sjöblom, Asphaltenes precipitated by a two-step precipitation procedure. 2. Physical and chemical characteristics, *Energy & Fuels*. 25 (2011) 3552–3567. <https://doi.org/10.1021/ef200373v>.
- [217] X. Wang, Y. Gu, Characterization of precipitated asphaltenes and deasphalted oils of the medium crude oil-CO₂ and medium crude oil-n-pentane systems, *Energy & Fuels*. 25 (2011) 5232–5241.

- <https://doi.org/10.1021/ef201131n>.
- [218] J. Douda, R. Alvarez, J. Navarrete Bolaños, Characterization of Maya asphaltene and maltene by means of pyrolysis application, *Energy & Fuels*. 22 (2008) 2619–2628. <https://doi.org/10.1021/ef800024p>.
- [219] J. Douda, M.E. Llanos, R. Alvarez, J. Navarrete Bolaños, Structure of Maya asphaltene - resin complexes through the analysis of Soxhlet extracted fractions, *Energy & Fuels*. 18 (2004) 736–742. <https://doi.org/10.1021/ef034057t>.
- [220] H. a. A. Akrami, M.F.F. Yardim, a. Akar, E. Ekinçi, FT-i.r. characterization of pitches derived from Avgamasya asphaltite and Raman-Dinçer heavy crude, *Fuel*. 76 (1997) 1389–1394. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(97\)00100-2](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(97)00100-2).
- [221] J.I.S. Aguiar, C.R.E. Mansur, Study of the interaction between asphaltenes and resins by microcalorimetry and ultraviolet-visible spectroscopy, *Fuel*. 140 (2015) 462–469. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.10.011>.
- [222] F. Marcano, L.G.M. Moura, F.M.R. Cardoso, P.T.V. Rosa, Evaluation of the chemical additive effect on asphaltene aggregation in dead oils: A comparative study between ultraviolet-visible and near-infrared-laser light scattering techniques, *Energy & Fuels*. 29 (2015) 2813–2822. <https://doi.org/10.1021/ef502071t>.
- [223] H. Alboudwarej, D. Pole, W.Y. Svrcek, H.W. Yarranton, Adsorption of asphaltenes on metals, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 5585–5592. <https://doi.org/10.1021/ie048948f>.
- [224] E. Banda-Cruz, S. Padrón-Ortega, N. Gallardo-Rivas, U. Páramo-García, N. Díaz-Zavala, A. Melo-Banda, Physicochemical characterization of heavy oil and the precipitated asphaltenes fraction using UV spectroscopy and dynamic light scattering, *J. Eng. Technol.* 6 (2017) 49–58.
- [225] S. Wang, C. Yang, C. Xu, S. Zhao, Q. Shi, Separation and characterization of petroleum asphaltene fractions by ESI FT-ICR MS and UV-vis spectrometer, *Sci. China Chem.* 56 (2013) 856–862. <https://doi.org/10.1007/s11426-013-4900-2>.
- [226] D.H. Freeman, D.C. Saint Martin, C.J. Boreham, Identification of Metalloporphyrins by Third-Derivative UV/Vis Diode Array Spectroscopy, *Energy & Fuels*. 7 (1993) 194–199. <https://doi.org/10.1021/ef00038a006>.
- [227] D. Strong, Vanadium and nickel complexes in the alberta oil sands, University of Washington, 1986.
- [228] S.G. Yakubova, G.R. Abilova, E.G. Tazeeva, D.I. Tazeev, N.A. Mironov, D. V. Milordov, M.R. Yakubov, A comparative analysis of vanadyl porphyrins isolated from heavy oil asphaltenes with high and low vanadium content, *Processes*. 9 (2021) 1–12. <https://doi.org/https://doi.org/10.1134/S0965544122010030>.
- [229] I.N. Evdokimov, A.P. Losev, Potential of UV-visible absorption spectroscopy for characterizing crude petroleum oils, *Oil Gas Bus.* (2007).
- [230] F. Qin, X. Tian, Z. Guo, W. Shen, Asphaltene-Based Porous Carbon Nanosheet as Electrode for Supercapacitor, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6 (2018) 15708–15719. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b04227>.
- [231] R. Abujnah, H. Sharif, B. Torres, K. Castillo, V. Gupta, R. Chianelli, Asphaltene as Light Harvesting Material in Dye-Sensitized Solar Cell: Resurrection of Ancient Leaves, *J. Environ. Anal. Toxicol.* 06 (2016) 1–5. <https://doi.org/10.4172/2161-0525.1000345>.
- [232] M.N. Siddiqui, S. Pervez, I. Karbhal, P. Dugga, S. Rajendran, Y.F. Pervez, Using functionalized asphaltenes as effective adsorbents for the removal of chromium and lead metal ions from aqueous solution, *Environ. Res.* 204 (2022) 112361. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112361>.
- [233] G. Boczkaj, M. Momotko, D. Chruszczyk, A. Przyjazny, M. Kamiński, Novel stationary phases based on asphaltenes for gas chromatography, *J. Sep. Sci.* (2016). <https://doi.org/10.1002/jssc.201600183>.
- [234] M. Plata-Gryl, M. Momotko, S. Makowiec, G. Boczkaj, Highly effective asphaltene-derived adsorbents for gas phase removal of volatile organic compounds, *Sep. Purif. Technol.* 224 (2019) 315–321. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.05.041>.
- [235] L.R. Snyder, Principles of adsorption chromatography, Marcel Dekker, Inc., New York, 1968.
- [236] L.R. Snyder, H. Poppe, Mechanism of solute retention in liquid—solid chromatography and the role of the mobile phase in affecting separation: Competition versus “sorption,” *J. Chromatogr. A.* 184 (1980) 363–413. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)93872-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)93872-X).
- [237] E. Soczewinski, Mechanistic molecular model of liquid – solid chromatography Retention – eluent composition relationships, *J. Chromatogr. A.* 965 (2002) 109–116. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)01278-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)01278-X).
- [238] L.R. Snyder, J. Kirkland, J. Dolan, Introduction to modern liquid chromatography, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2010.
- [239] V. Meyer, Practical high-performance liquid chromatography, 2010.
- [240] W.J. Lough, I.W. Wainer, eds., High performance liquid chromatography: Fundamental principles and practice, Blackie Academic & Professional, London, 1996.
- [241] Shimadzu, Shim-pack HPLC column guidebook, 2021.
- [242] Thermo Scientific, Thermo Scientific synchronis HPLC columns, 2012.
- [243] Agilent Technologies, Agilent InfinityLab Poroshell 120 LC columns : Novel superficially porous columns, 2020.
- [244] Agilent Technologies, Column user guide for Agilent normal-phase and HILIC columns, 2019.
- [245] Bonna-Agela Technologies, HPLC columns, media and accessories, 2011.
- [246] Nacalai Tesque, Cosmosil, Cosmocore- high performance liquid chromatography, 2017.
- [247] Knauer, Knauer column selection guide, 2020.
- [248] R.J. Hurtubise, A. Hussain, H.F. Silver, Effects of solvent composition in the normal-phase liquid chromatography of alkylphenols and naphthols, *Anal. Chem.* 53 (1981) 1993–1997. <https://doi.org/10.1021/ac00236a011>.
- [249] L.R. Snyder, T.C. Schunk, Retention mechanism and the role of the mobile phase in normal-phase separation on amino-bonded-phase columns, *Anal. Chem.* 54 (1982) 1764–1772. <https://doi.org/10.1021/ac00248a025>.
- [250] R.P.W. Scott, P. Kucera, Solute-solvent interactions on the surface of silica gel, *J. Chromatogr.* 149 (1978) 93–110. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)80980-2](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)80980-2).
- [251] R.P.W. Scott, P. Kucera, Solute-solvent interactions on the surface of silica gel. II, *J. Chromatogr.* 171 (1979) 37–48. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)95283-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)95283-5).
- [252] M.C. Hennion, C. Picard, C. Combellas, M. Caude, R. Rosset, Simple relationships concerning mobile and stationary phases in normal- and reversed-phase chromatography, *J. Chromatogr.* 210 (1981) 211–228. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)97832-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)97832-4).
- [253] P.A. Bristow, J.H. Knox, Standardization of test conditions for high performance liquid chromatography columns, *Chromatographia*. 10 (1977) 279–289. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/BF02263001>.
- [254] R. a. Djerki, R.J. Laub, Solute Retention in Column Liquid Chromatography. XI. Exposition of the Minor-Disturbance

- Method of Measurement of the Void Volume, *J. Liq. Chromatogr.* 11 (1988) 327–332. <https://doi.org/10.1080/01483918809349943>.
- [255] R.M. McCormick, B.L. Karger, Distribution phenomena of mobile-phase components and determination of dead volume in reversed-phase liquid chromatography, *Anal. Chem.* 52 (1980) 2249–2257. <https://doi.org/10.1021/ac50064a005>.
- [256] G.E. Berendsen, P.J. Schoenmakers, L. De Galan, G. Vigh, Z. Varga-puchony, On the Determination of the Hold-Up Time in Reversed Phase Liquid Chromatography, *J. Liq. Chromatogr.* 3 (1980) 1669–1686. <https://doi.org/https://doi.org/10.1080/01483918008064759>.
- [257] A. Tchaplá, H. Colin, G. Guiochon, Linearity of homologous series retention plots in reversed-phase liquid chromatography, *Anal. Chem.* 56 (1984) 621–625. <https://doi.org/10.1021/ac00268a007>.
- [258] M.S. Wainwright, C.S. Nieass, J.K. Haken, R.P. Chaplin, Use of retention plots of n-alkyl benzenes for determining dead times in liquid and gas chromatography, *J. Chromatogr. A.* 321 (1985) 287–293. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)90446-7](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)90446-7).
- [259] V.R. Meyer, *Practical High-Performance Liquid Chromatography*, John Wiley & Sons, Ltd., St. Gallen, 2004.
- [260] S. Lindsay, *High performance liquid chromatography*, John Wiley & Sons, Londyn, 1987.
- [261] M. Dong, *Modern HPLC for practicing scientists*, Wiley-Interscience, New Jersey, 2006.
- [262] F. Trejo, J. Ancheyta, M.S. Rana, Structural Characterization of Asphaltenes Obtained from Hydroprocessed Crude Oils by SEM and TEM, *Energy & Fuels.* 23 (2009) 429–439. <https://doi.org/10.1021/ef8005405>.
- [263] D. Apushkinskaya, E. Apushkinskiy, M.Y. Dolomatov, A.M. Petrov, R.Z. Bakhtizin, M.M. Dolomatova, I.R. Khairudinov, S.A. Shutkova, E.A. Kovaleva, N.K. Paymurzina, Asphaltenes as new objects for nanoelectronics, in: *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, 2017: pp. 0–4. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/195/1/012005>.
- [264] G. Ni, F. Qin, Z. Guo, J. Wang, W. Shen, Nitrogen-doped asphaltene-based porous carbon fibers as supercapacitor electrode material with high specific capacitance, *Electrochim. Acta.* 330 (2020) 135270. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135270>.
- [265] B. Tsyntsarski, S. Marinov, T. Budinova, M.F. Yardim, N. Petrov, Synthesis and characterization of activated carbon from natural asphaltites, *Fuel Process. Technol.* 116 (2013) 346–349. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.07.020>.
- [266] G. Boczkaj, M. Momotko, D. Chruszczyk, A. Przyjazny, M. Kamiński, Novel stationary phases based on asphaltenes for gas chromatography, *J. Sep. Sci.* 39 (2016) 2527–2536. <https://doi.org/10.1002/jssc.201600183>.
- [267] Y.P. Zhang, L.X. Xiong, Y. Wang, K. Li, B.J. Wang, S.M. Xie, J.H. Zhang, L.M. Yuan, Preparation of chiral stationary phase based on a [3+3] chiral polyimine macrocycle by thiol-ene click chemistry for enantioseparation in normal-phase and reversed-phase high performance liquid chromatography, *J. Chromatogr. A.* 1676 (2022) 463253. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2022.463253>.
- [268] Y.Y. Fu, C.X. Yang, X.P. Yan, Metal-organic framework MIL-100(Fe) as the stationary phase for both normal-phase and reverse-phase high performance liquid chromatography, *J. Chromatogr. A.* 1274 (2013) 137–144. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.12.015>.
- [269] E. Gilgenast, *Wielowymiarowa chromatografia cieczowa jako technika przygotowania próbki i oznaczania składu grupowego skomplikowanych mieszanin*, Politechnika Gdańska, 2008.
- [270] J.A. Östlund, P. Wattana, M. Nydén, H.S. Fogler, Characterization of fractionated asphaltenes by UV-vis and NMR self-diffusion spectroscopy, *J. Colloid Interface Sci.* 271 (2004) 372–380. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2003.10.033>.
- [271] E. Rogel, Theoretical estimation of the solubility parameter distributions of asphaltenes, resins, and oils from crude oils and related materials, *Energy & Fuels.* 11 (1997) 920–925. <https://doi.org/10.1021/ef9602178>.
- [272] N.M.M. Yunus, C.D. Wilfred, Z. Man, Characterization of asphaltenes from the middle east crude oil, *AIP Conf. Proc.* 2016 (2018). <https://doi.org/10.1063/1.5055492>.
- [273] L. He, X. Li, G. Wu, F. Lin, H. Sui, Distribution of Saturates, Aromatics, Resins, and Asphaltenes Fractions in the Bituminous Layer of Athabasca Oil Sands, *Energy & Fuels.* 27 (2013) 4677–4683. <https://doi.org/10.1021/ef400965m>.
- [274] J. Tascón, ed., *Novel Carbon Adsorbents*, Elsevier, Amsterdam, 2012.
- [275] E.J. Bottani, J.M. Tascón, eds., *Adsorption by Carbons*, Elsevier Ltd., Amsterdam, 2011.
- [276] R.W. Stevens Jr, R. V. Siriwardane, J. Logan, In situ fourier transform infrared (FTIR) investigation of CO₂ adsorption onto zeolite materials, *Energy & Fuels.* 22 (2008) 3070–3079. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ef800209a>.
- [277] E. Buenrostro-Gonzalez, S.I. Andersen, J. a. Garcia-Martinez, C. Lira-Galeana, Solubility/molecular structure relationships of asphaltenes in polar and nonpolar media, *Energy & Fuels.* 16 (2002) 732–741. <https://doi.org/10.1021/ef0102317>.
- [278] E. Hahn-deinstrop, *Applied thin-layer chromatography*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Darmstadt, 2006.
- [279] V.L. Cebolla, L. Membrado, M.P. Domingo, P. Henrion, R. Garriga, P. González, F.P. Cossío, A. Arrieta, J. Vela, Quantitative applications of fluorescence and ultraviolet scanning densitometry for compositional analysis of petroleum products in thin-layer chromatography, *J. Chromatogr. Sci.* 37 (1999) 219–226. <https://doi.org/10.1093/chromsci/37.6.219>.

9 DOROBEK NAUKOWY

Publikacje w czasopismach naukowych

1. G. Boczkaj, M. Momotko, **D. Chruszczyk**, A. Przyjazny, M. Kamiński; *Novel stationary phases based on asphaltenes for gas chromatography*; Journal of Separation Science, vol 39 (2016), s. 2527-2536, DOI: 10.1002/jssc.201600183; Q2 (2015).
2. **D. Chruszczyk**, G. Boczkaj; *Zastosowanie technik chromatograficznych do badań fizykochemicznej czystych substancji i mieszanin*; Camera Separatoria, vol 7, nr 1 (2015), s. 17-23.
3. **D. Chruszczyk**, G. Boczkaj; *Techniki i metody wyodrębniania, rozdzielania i oznaczania frakcji asfaltenowej w rafineryjnych strumieniach procesowych*; Camera Separatoria, vol 7, nr 1 (2015), s. 05-16.
4. **D. Chruszczyk**, G. Boczkaj; *Agregacja, koagulacja i wytrącanie się asfaltenów ze strumieni procesowych- przegląd literatury*; Nafta Gaz, nr 4 (2016), s. 294-299; DOI: 10.18668/NG2016.04.
5. **D. Chruszczyk**, M. Kamiński; *Stopniowa chromatografia cienkowarstwowa w normalnych układach faz (NP-TLC), jako technika rozdzielania i oceny składu grupowego frakcji asfaltenowych z utleniania pozostałości próżniowej ropy naftowej*; Camera Separatoria, vol 8, nr 1 (2016), s. 32-44.

Komunikaty posterowe

1. G. Boczkaj, M. Momotko, **D. Chruszczyk**, P. Makoś, *A new type of stationary phases for gas chromatography produced from residual petroleum streams*, 21ST International Symposium on Separation Science, Ljubljana 2015
2. G. Boczkaj, P. Makoś, M. Momotko, **D. Chruszczyk**, Andre Fernandes, *Application of DLLME-GC-MS method in research of VOC degradation using advanced oxidation processes (AOP)*, 21ST International Symposium on Separation Science, Ljubljana 2015
3. M. Momotko, **D. Chruszczyk**, P. Makoś, G. Boczkaj, *The use of separation techniques for the isolation of selected fractions of petroleum products in a preparative scale*, 21ST International Symposium on Separation Science, Ljubljana 2015
4. M. Momotko, **D. Chruszczyk**, P. Makoś, G. Boczkaj, *Studies of silanized silica gel separation properties for gas chromatography*, 21ST International Symposium on Separation Science, Ljubljana 2015
5. M. Momotko, **D. Chruszczyk**, G. Boczkaj, *Silanized silica gel – a novel stationary phase for gas chromatography*, BIOTech Conference 2015, Gdańsk 2015
6. **D. Chruszczyk**, M. Momotko, G. Boczkaj, *Studies of asphaltenes as promising stationary phases for gas chromatography*, BIOTech Conference 2015, Gdańsk 2015
7. P. Makoś, M. Momotko, **D. Chruszczyk**, A. Fernandes, G. Boczkaj, *Determination of oxygenated volatile organic compounds in postoxidative effluents using DHS-GC-MS*, 18th of EuroAnalysis the European Conference on Analytical Chemistry, Bordeaux 2015
8. P. Makoś, M. Momotko, **D. Chruszczyk**, G. Boczkaj, *Evaluation of novel petroleum origin stationary phases for gas chromatography-preparation, reproducibility and selectivity studies*, 18th of EuroAnalysis the European Conference on Analytical Chemistry, Bordeaux 2015
9. P. Makoś, M. Momotko, **D. Chruszczyk**, G. Boczkaj, *Simulated distillation-a state of the art and current trends*, 18th of EuroAnalysis the European Conference on Analytical Chemistry, Bordeaux 2015

10. P. Makoś, M. Momotko, **D. Chruszczyk**, G. Boczkaj, *New applications of silanized silica gel for gas chromatography*, 18th of EuroAnalysis the European Conference on Analytical Chemistry, Bordeaux 2015
11. P. Makoś, M. Momotko, **D. Chruszczyk**, A. Fernandes, G. Boczkaj, *Application of DLLME-GC-MS and DLLME-GC-FPD for the determination of specific compounds from the group of volatile organic compounds in refinery effluents*, 18th of EuroAnalysis the European Conference on Analytical Chemistry, Bordeaux 2015
12. P. Makoś, M. Momotko, **D. Chruszczyk**, A. Fernandes, G. Boczkaj, *Application of gas chromatography to monitor the content of volatile organic compounds in industrial wastewater*, 18th of EuroAnalysis the European Conference on Analytical Chemistry, Bordeaux 2015
13. M. Momotko, **D. Chruszczyk**, P. Makoś, G. Boczkaj, *Selective fractionation of crude oil by means of separation techniques for analytical and preparative applications- a case of asphaltenes*, 9th International Conference on Instrumental Methods of Analysis: Modern Trends and Applications, Kalamata, 2015
14. G. Boczkaj, P. Makoś, M. Momotko, **D. Chruszczyk**, *Monitoring methodology of selected groups of VOCs in industrial wastewater-a review*, 9th International Conference on Instrumental Methods of Analysis: Modern Trends and Applications, Kalamata, 2015
15. G. Boczkaj, P. Makoś, M. Momotko, **D. Chruszczyk**, A. Fernandes, *Application of dynamic headspace and GC-MS technique for the determination of oxygenated volatile organic compounds in industrial wastewater*, 9th International Conference on Instrumental Methods of Analysis: Modern Trends and Applications, Kalamata, 2015
16. G. Boczkaj, P. Makoś, M. Momotko, **D. Chruszczyk**, A. Fernandes, *Studies of VOC degradation using Advanced Oxidation Processes (AOP) by means of "GREEN" extraction method and GM-MS technique*, 9th International Conference on Instrumental Methods of Analysis: Modern Trends and Applications, Kalamata, 2015
17. M. Momotko, **D. Chruszczyk**, P. Makoś, G. Boczkaj, *Determination of boiling point distribution by means of chromatographic techniques- standard test method and new developments*, 9th International Conference on Instrumental Methods of Analysis: Modern Trends and Applications, Kalamata, 2015
18. M. Momotko, **D. Chruszczyk**, P. Makoś, G. Boczkaj, *Multi- applicational character of silanized silica gels as stationary phases for gas chromatography*, 9th International Conference on Instrumental Methods of Analysis: Modern Trends and Applications, Kalamata, 2015
19. G. Boczkaj, M. Momotko, **D. Chruszczyk**, P. Makoś, *Novel bitumen derived stationary phases for gas chromatography*, 9th International Conference on Instrumental Methods of Analysis: Modern Trends and Applications, Kalamata, 2015

Przyznane patenty

1. G. Boczkaj, M. Kamiński, M. Momotko, **D. Chruszczyk**, *Sorbent, kolumna sorpcyjna lub chromatograficzna*, PL 241167, data udzielenia patentu 16.08.2022

Raporty z badań wykonanych na zlecenie otoczenia gospodarczego

1. D. Wojewódka, M. Kamiński „Raport z badania składu grupowego próbek asfaltów z wykorzystaniem techniki chromatografii cienkowarstwowej, z detekcją płomieniowo – jonizacyjną wg metody IP 469/01”, raport przygotowany 26.10.2017 na zlecenie firmy LOTOS Asphalt Sp. Z o.o.