

## Maksymilian PLATA-GRYL, Malwina MOMOTKO, Grzegorz BOCZKAJ\*

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

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

### Badanie właściwości adsorpcyjnych asfaltenów z wykorzystaniem techniki odwróconej chromatografii gazowej

**Streszczenie:** W pracy przedstawiono wyniki badań nad możliwością wykorzystania asfaltenów w procesach adsorpcji z fazy gazowej. Wykorzystując technikę odwróconej chromatografii gazowej zbadano właściwości powierzchniowe asfaltenów, takie jak wartość składowej dyspersyjnej i specyficznej swobodnej energii powierzchniowej oraz właściwości elektronodonorowe i elektronoakceptorowe powierzchni asfaltenów. Dodatkowo wyznaczono izotermy adsorpcji dla wybranych lotnych związków organicznych. Uzyskane wyniki wykazały, że asfaltyny posiadają unikalne właściwości sorpcyjne i mogą być wykorzystane w procesach adsorpcji do oczyszczania gazowych strumieni procesowych. Otrzymane wartości składowej dyspersyjnej swobodnej energii powierzchniowej są porównywalne do wartości uzyskiwanych dla aktywowanego tlenku glinu.

**Słowa kluczowe:** asfaltyny, adsorpcja, odwrócona chromatografia gazowa, właściwości powierzchniowe, izotermy adsorpcji, lotne związki organiczne (LZO)

### Adsorption properties characterization of asphaltenes by inverse gas chromatography

**Abstract:** The purpose of this paper was to evaluate the applicability of asphaltenes as sorbent in adsorption processes. To investigate the adsorption properties of asphaltenes, inverse gas chromatography technique was used. It allowed to determine the dispersive and specific components of the surface free energy. Moreover, the electronacceptor and electrondonor properties of the surface were calculated. To explore the potential of the asphaltene adsorbent for removal of volatile organic compounds, adsorption isotherms for selected compounds were determined. Obtained results revealed the high potential of asphaltenes in adsorption processes as they are characterized by unique sorption properties. The value of the dispersive component of the surface free energy indicate that asphaltenes are material with high surface activity, similar to activated alumina.

**Key words:** asphaltenes, adsorption, inverse gas chromatography, surface properties, adsorption isotherms, volatile organic compounds (VOC)

## 1. Wstęp (Introduction)

Lotne związki organiczne (LZO, ang. *volatile organic compounds*, VOCs) stanowią szeroką grupę związków, istotnych z punktu widzenia zanieczyszczenia środowiska [1]. Występują powszechnie jako produkty uboczne w procesach przemysłowych, energetycznych oraz w produktach użytkowych (farby, smary, paliwa, środki czyszczące, rozpuszczalniki itd.) [2, 3]. Ze względu na swoje właściwości stanowią szczególne zagrożenia dla człowieka i środowiska [4]. Mogą powodować alergie, choroby układu odpornościowego i nerwowego, powstawanie ozonu troposferycznego czy smogu fotochemicznego. Wiele związków z grupy LZO wykazuje właściwości toksyczne, kancerogenne, mutagenne i neurotoksyczne [4–6]. Dodatkowo poza bezpośrednimi skutkami zdrowotnymi, wpływają także negatywnie na komfort życia, gdyż wiele z nich ma charakter odorotwórczy [7]. Obecność tego typu związków w powietrzu staje się coraz ważniejszym zagadnieniem, ze względu na urbanizację i włączanie w obręb miast (dzielnice mieszkalnych) terenów przemysłowych [8].

Spośród technik wykorzystywanych do ograniczania emisji LZO do atmosfery, szerokie zastosowanie znalazły procesy adsorpcyjne [8, 9]. Obecnie, rozwój tej techniki opiera się przede wszystkim na poszukiwaniu nowych – tańszych lub o unikalnych właściwościach sorpcyjnych [10, 11] - adsorbentów, które mogłyby stanowić alternatywę dla tradycyjnych sorbentów tj. węgiel aktywowany, żele krzemionkowe, naturalne glinokrzemiany i zeolity.

Interesującą grupą związków o unikalnych właściwościach sorpcyjnych, mogącą stanowić ekonomicznie uzasadnioną alternatywę dla np. węgla aktywowanego są asfalteny. Stanowią one najbardziej aromatyczną i polarną grupą związków występującą w ropie naftowej i pozostałościach po jej destylacji, definiowaną jako frakcja nierozpuszczalna w n-alkanach, a rozpuszczalna w toluenie [12]. Zbudowane są z układów skondensowanych pierścieni aromatycznych połączonych z grupami alkilowymi, pierścieniami naftenowymi i innymi grupami funkcyjnymi. Charakteryzują się wysoką zawartością węgla i obecnością heteroatomów siarki, tlenu, azotu, wanadu, niklu, żelaza [13–15]. Występowanie wielu rodzajów grup funkcyjnych może być źródłem specyficznych oddziaływań z adsorbowanymi związkami [16], a obecność asymetrycznych atomów węgla może pozwolić na rozdzielanie izomerów chiralnych [17].

W przemyśle naftowym, asfalteny są substancjami, które negatywnie wpływają na proces wydobywania, transportu i przerobu ropy naftowej. Można je postrzegać, jako „cholesterol” ropy naftowej - wykazują tendencję do wytrącania się (flokulacji) z fazy ciekłej. Powodują zatykanie i korozję rurociągów, a w skrajnych przypadkach, wytrącając się w złożu ropy naftowej, mogą doprowadzić do zatkania całego odwiertu [18, 19].

Wcześniejsze badania potwierdziły możliwość wykorzystania asfaltenów jako sorbentów [20, 21]. Ponadto pokazały, że możliwa jest prosta i skuteczna izolacja znacznych ilości, czystej frakcji asfaltenowej z asfaltów, a sam surowiec jest tani i łatwo dostępny [22]. Z tego powodu asfalteny mogą być interesującym materiałem, jako sorbent lub faza stacjonarna, szczególnie w zastosowaniach procesowych gdzie potrzebne są większe ilości adsorbentu.

Celem pracy było zbadanie właściwości powierzchniowych adsorbentu asfaltenowego z wykorzystaniem techniki odwróconej chromatografii gazowej (IGC, ang. *inverse gas chromatography*). Technika ta umożliwia badanie właściwości powierzchniowych i fizykochemicznych substancji organicznych i nieorganicznych. Jest powszechnie wykorzystywana w baniach nad różnymi materiałami tj.: polimery, celuloza, materiały węglowe, lignina, krzemionka, ciecze jonowe czy węglan wapna. IGC opiera się na adsorpcji fizycznej lub absorpcji ściśle zdefiniowanego związku próbnego na powierzchni ciała stałego umieszczonego w kolumnie chromatograficznej [23]. Na podstawie kształtu piku chromatograficznego oraz wartości czasu retencji można uzyskać informacje na temat właściwości powierzchniowych badanego materiału.

## 2. Część eksperymentalna (Experimental)

Asfalteny wykorzystane w badaniu zostały wyizolowane z asfaltu 20/30 SDA (LOTOS Asfalt, Polska), poprzez precypitację n-heptanem (EMPLURA, Merck, Niemcy). Analiza techniką chromatografii cienkowarstwowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną (TLC-FID, ang. *thin-layer chromatography with flame-ionization detection*) wykazała, że wyizolowana frakcja składała się w 98% z asfaltenów, pozostałe 2% stanowiła frakcja żywiczna. Szczegółowy opis procedury izolacji i oznaczenia składu grupowego techniką TLC-FID można znaleźć w [22].

Badanie IGC zostało wykonane z wykorzystaniem chromatografu gazowego Clarus 500 (Perkin Elmer, USA) wyposażonego w detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID, ang. *flame ionization detector*) oraz kolumny pakowanej ze stali nierdzewnej o średnicy wewnętrznej 2,1 mm. Wypełnienie kolumny stanowiła frakcja asfaltenowa naniesiona na nośnik Chromosorb W-AW-DMCS 80/100 mesh (Johns-Manville, USA). Stosunek masy asfaltenów do masy nośnika wynosił 10%. Nanoszenie asfaltenów na nośnik zostało wykonane według procedury opisanej w [20]. Uzyskano w ten sposób całkowite pokrycie powierzchni nośnika i zminimalizowano jego wpływ na adsorpcję.

Do wyznaczenia właściwości powierzchniowych asfaltenów użyto związków testowych przedstawionych w tabeli 1. Aby zapewnić, że badanie przebiega w warunkach *infinite dilution* (stężenie w warstwie adsorpcyjnej dąży do zera), do kolumny nastrzykiwano niewielkie ilości (1  $\mu$ L) oparów związku pobranych z fazy nadpowierzchniowej. W takich warunkach związek testowy oddziałuje jedynie z centrami adsorpcyjnymi na powierzchni adsorbentu. Do wyznaczenia czasu martwego kolumny użyto związku nieoddziałującego z fazą stacjonarną w warunkach badania (metanu).

Tabela 1. Spis związków testowych użytych w badaniu.  
Table 1. Test compounds used in IGC measurements.

Związek	$a_p^1$ [Å <sup>2</sup> ]	$\Delta H_{liq}^2$ [kJ/mol]	czystość / dostawca
chloroform (TCM)	44,0	-28,9	cz.d.a. / POCH (Polska)
n-butanol (nBuOH)	41,2	-41,9	cz.d.a. / POCH (Polska)
octan etylu (EtOAc)	33,0	-31,0	cz.d.a. / POCH (Polska)
tetrahydrofuran (THF)	45,0	-29,6	cz.d.a. / POCH (Polska)
aceton	42,5	-29,7	cz.d.a. / POCH (Polska)
benzen	40,0	-30,2	cz.d.a. / POCH (Polska)

1 – pole przekroju cząsteczki związku wg. modelu Kiselewa, 2 – entalpia skraplania [23].

Podstawowym parametrem wyznaczanym w badaniach z wykorzystaniem techniki IGC jest objętość właściwa retencji,  $V_g$  (ml g<sup>-1</sup>):

$$V_g = \frac{j}{m} F(t_R - t_0) \quad (1)$$

gdzie  $t_R$  to wartość czasu retencji związku testowego (min),  $t_0$  – to czas martwy kolumny (min),  $F$  to objętościowe natężenie przepływu gazu nośnego (ml min<sup>-1</sup>),  $m$  to masa adsorbentu w kolumnie (g) a  $j$  to współczynnik korekcyjny objętościowego natężenia przepływu Jamesa-Martina [24], uwzględniający ściśliwość gazu (-).

Na podstawie wartości objętości retencji związków testowych obliczono entalpię swobodną adsorpcji,  $\Delta G_A$  (J mol<sup>-1</sup>) na podstawie następującego wzoru:

$$\Delta G_A = -RT \ln V_N + C \quad (2)$$

gdzie  $R$  to stała gazowa (J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>),  $T$  to temperatura pomiaru (K) a  $C$  to wielkość stała.

Wyznaczając wartość  $\Delta G_A$  w kilku temperaturach, można wykreślić zależność  $\Delta G/T$  od  $1/T$ . W przypadku otrzymania linii prostej, z jej nachylenia można otrzymać wartość entalpii adsorpcji ( $\Delta H_A$ ) a z przecięcia z osią  $y$  zmianę entropii ( $\Delta S_A$ ).

Oddziaływania związku testowego z powierzchnią adsorbentu mogą mieć charakter dyspersyjny lub/i specyficzny. Suma składowej dyspersyjnej ( $\gamma_s^D$ ) i specyficznej ( $\gamma_s^{SP}$ ) jest miarą swobodnej energii powierzchniowej adsorbenta ( $\gamma_s$ ) [25]. Wartość składowej dyspersyjnej wyznaczono z wykorzystaniem metody Dorrisa i Graya [26], która zakłada, że entalpia swobodna adsorpcji grupy metylenowej,  $\Delta G_{CH_2}$  może zostać skorelowana z pracą adhezji. Adsorpcja związków niepolarnych, takich jak n-alkany jest wynikiem jedynie oddziaływań dyspersyjnych. W takim przypadku entalpia swobodna adsorpcji ( $\Delta G_A$ ) związku testowego (n-alkanu) jest tożsama ze składową dyspersyjną ( $\Delta G_A^D$ ) i zmienia się liniowo z liczbą atomów węgla w cząsteczce n-alkanu [27]. Wartość  $\Delta G_{CH_2}$  można zostać odczytana z nachylenia linii prostej przedstawiającej zależność  $\Delta G_A$  od liczby atomów węgla w cząsteczce n-alkanu. Wartość  $\gamma_s^D$ , można wyznaczyć na podstawie poniższego wzoru:

$$\gamma_s^D = \frac{(-\Delta G_{CH_2})^2}{4N^2(a_{CH_2})^2\gamma_{CH_2}} \quad (3)$$

gdzie  $N$  to stała Avogadro (mol<sup>-1</sup>),  $a_{CH_2}$  to powierzchnia zajmowana przez grupę metylenową równa  $6 \cdot 10^{-20}$  (m<sup>2</sup>), a  $\gamma_{CH_2}$  to składowa energii powierzchniowej odpowiadająca grupie metylenowej wyznaczona dla polietylenu (J m<sup>-2</sup>) [25].

Siłę oddziaływań specyficznych można określić na podstawie retencji związków polarnych. Różnica pomiędzy entalpią swobodną adsorpcji związku polarnego ( $\Delta G_A$ ), a hipotetycznego n-alkanu ( $\Delta G_A^D$ ) o takiej samej wartości wybranego parametru fizykochemicznego jest miarą siły oddziaływań specyficznych ( $\Delta G_A^{SP}$ ). W obliczeniach użyto metodę Papirera [28], która wykorzystuje prężność pary nasyconej jako punkt odniesienia. Na podstawie retencji odpowiednio dobranych związków testowych można uzyskać informacje o właściwościach kwasowo-zasadowych powierzchni adsorbentu. Do wyznaczenia właściwości kwasowo-zasadowych wykorzystano równanie Gooda-Van Ossa [29].

Jako związku o właściwościach kwasowych użyto chloroformu ( $\gamma_i^+$  równe  $0,0015$  J m<sup>-2</sup>), a jako związku o właściwościach zasadowych octanu etylu ( $\gamma_i^-$  równe  $0,0062$  J m<sup>-2</sup>) [30].

Prowadząc badania IGC w warunkach przeładowania stężeniowego (*finite concentration*) wyznaczono izotermę adsorpcji dla wybranych związków testowych z grupy lotnych związków organicznych (VOC, ang. *volatile organic compound*). Izotermę wyznaczono w oparciu o metodę maksimum piku [31,32].

Punkty eksperymentalne izotermy wyznaczano poprzez dozowanie do kolumny ciekłych próbek związków testowych o różnej objętości. Dla każdej objętości wykonano przynajmniej trzy powtórzenia. Uśrednione wyniki wykorzystano do obliczeń.

Uzyskane dane eksperymentalne zostały dopasowane za pomocą regresji nieliniowej do równania BET:

$$q = \frac{C \left(\frac{P}{P_0}\right) q_{mon}}{\left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \left(1 + (C - 1) \left(\frac{P}{P_0}\right)\right)} \quad (4)$$

gdzie  $q_{mon}$  to pojemność adsorpcyjna monowarstwy ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $P_0$  to prężność pary nasyconej (Pa) a  $C$  to wartość stała. Obliczenia wykonano przy wykorzystaniu programu napisanego w języku programowania R [33] i biblioteki *minipack*, która zawiera algorytm Levenberga-Marquardt wykorzystywany do przeprowadzenia regresji nieliniowej [34].

Znając wartość parametru  $q_{mon}$  wyznaczono powierzchnię adsorbentu zajmowaną przez adsorbat, wykorzystując poniższy wzór:

$$SA = \frac{q_{max} N a_p}{1000 M m} \quad (5)$$

gdzie  $M$  to masa cząsteczkowa adsorbentu ( $\text{g mol}^{-1}$ ).

Wszystkie punkty pomiarowe wyznaczone z wykorzystaniem techniki IGC są wartością średnią dla przynajmniej trzech powtórzeń. Wartości liczbowe przedstawione w dalszej części są podane wraz z 95% przedziałem ufności.

### 3. Wyniki i ich dyskusja (Results and discussion)

W tabeli 2 przedstawiono wartości entalpii i entropii dla adsorpcji związków testowych na powierzchni asfaltenów oraz wartość współczynnik korelacji dla zależności  $\Delta G/T$  od  $1/T$ . Uzyskane ujemne wartości entalpii i entropii potwierdzają, że proces adsorpcji jest egzotermiczny oraz, że prowadzi do wzrostu uporządkowania na granic międzyfazowej. Niższa wartość entalpii adsorpcji, w porównaniu z entalpią kondensacji (patrz tabela 1) świadczy o obecności oddziaływań adsorpcyjnych pomiędzy cząsteczkami adsorbentu a powierzchnią adsorbentu. Spośród związków polarnych najniższą wartość entalpii adsorpcji wykazuje octan etylu (EtOAc), związek o charakterze zasadowym, co może wskazywać na zwiększoną obecność centrów adsorpcyjnych o charakterze elektronoakceptorowym (kwasowym) na powierzchni asfaltenów.

Tabela 2. Wartości entalpii i entropii adsorpcji wraz ze współczynnikiem korelacji dla zależności  $\Delta G/T$  od  $1/T$ , w zakresie 423-473 K.

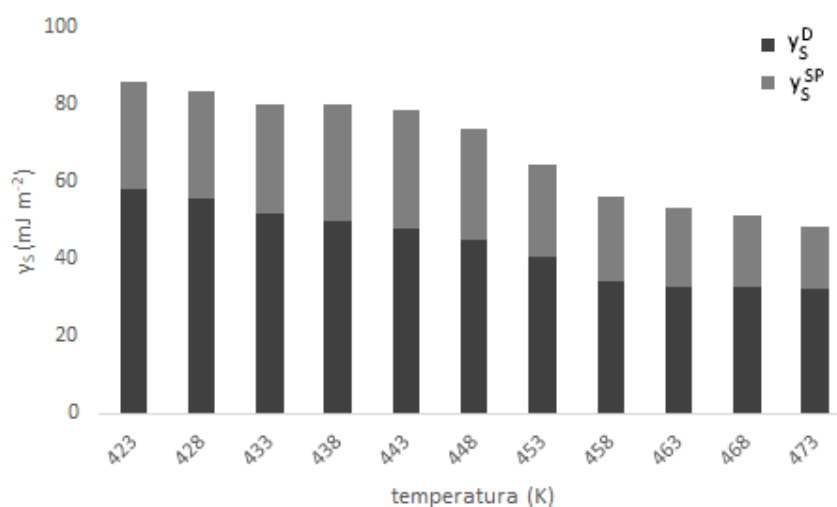
Table 2. Enthalpies and entropies of adsorption (for 423-473 K range) along with the correlation coefficient for the  $\Delta G/T = f(1/T)$  relationship used to calculate their values.

Związek testowy	$\Delta H_A$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$\Delta S_A$ ( $\text{J mol}^{-1}$ )	$R^2$
TCM	$-50,40 \pm 9,38$	$-101 \pm 21$	0,94
THF	$-54,12 \pm 2,33$	$-106 \pm 5$	1,00
EtOAc	$-61,54 \pm 5,27$	$-123 \pm 12$	0,99
nBuOH	$-55,32 \pm 3,50$	$-101 \pm 8$	0,99
aceton	$-48,96 \pm 5,88$	$-96 \pm 13$	0,98
benzen	$-51,49 \pm 2,43$	$-100 \pm 5$	1,00

Na rysunku 1 przedstawiono wartość swobodnej energii powierzchniowej ( $\gamma_s$ ), dla zakresu temperatur 423-473 K, wraz z podziałem na składową dyspersyjną ( $\gamma_s^D$ ) i specyficzną ( $\gamma_s^{SP}$ ). Wraz ze wzrostem temperatury maleje siła oddziaływań pomiędzy powierzchnią adsorbentu, a związkami testowymi. Największy spadek został odnotowany dla składowej  $\gamma_s^{SP}$ , co może być spowodowane spadkiem aktywności grup funkcyjnych obecnych na powierzchni asfaltenów, które odpowiadają za oddziaływania specyficzne. Spadek wartości  $\gamma_s^D$  wynika z osłabienia oddziaływań dyspersyjnych pomiędzy alkanami a powierzchnią badanego materiału. Uzyskane wartości  $\gamma_s^D$  kwalifikują asfalteny jako materiał o podobnej aktywności jak aktywowany tlenku glinu. W porównaniu do zeolitów i węgla aktywowanego wartość parametru  $\gamma_s^D$  jest około



2-3 krotnie mniejsze [35]. Należy jednak nadmienić, że asfaltyny zostały naniesione na nośnik o bardzo małej powierzchni właściwej, w porównaniu do wspomnianych adsorbentów. W przypadku np. węgla aktywowanego za silną adsorpcję alkanów (i zarazem wysoką wartość  $\gamma_s^D$ ) odpowiadać będzie zjawisko kondensacji kapilarnej a nie właściwości sorpcyjne powierzchni węgla aktywowanego.



Rys. 1. Wartości swobodnej energii powierzchniowej dla zakresu temperatur 423-473 K.

Fig. 1. Calculated values of the free surface energy in the 423-473 K temperature range.

W celu dokładniejszego określenia charakteru oddziaływań specyficznych, analizie poddano związki zdolne do oddziaływań specyficznych. Wartość entalpii swobodnej adsorpcji dla tych związków przedstawiono w tabeli 2. Najbardziej ujemną wartość  $\Delta G_A^{SP}$  zaobserwowano dla tetrahydrofuranu, związków o właściwościach elektrodonorowych (zasadowych). Jednak różnica, w stosunku do pozostałych związków testowych nie jest duża, a silna adsorpcja związków bardziej neutralnych tj. acetonu i butanolu świadczy o obecności zarówno kwasowych (elektroakceptorowych) jak i zasadowych (elektrodonorowych) centrów adsorpcyjnych na powierzchni adsorbentu. Z tego względu asfaltyny mają raczej charakter amfoteryczny i powinny się sprawdzić się w procesach adsorpcji zarówno substancji o charakterze zasadowym (np. amoniak, aminy, pirydyny) jak i kwaśnym.

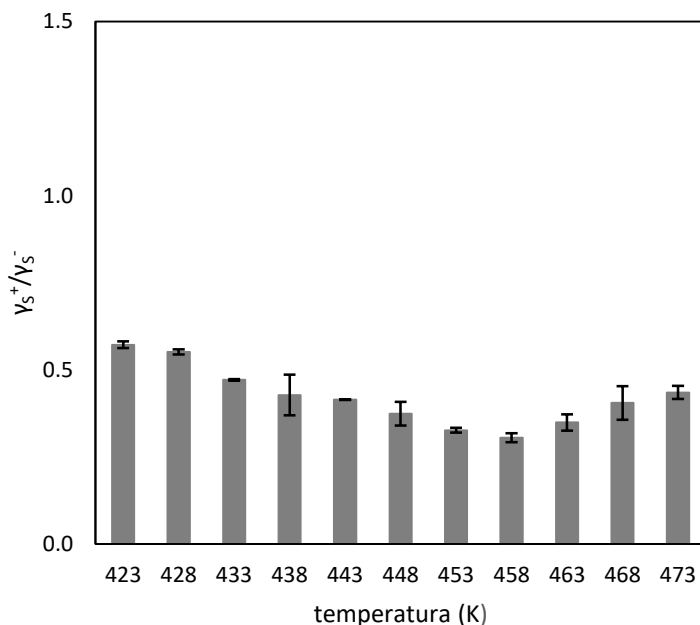
Tabela 3. Wartości entalpii swobodnej adsorpcji dla polarnych związków testowych.

Table 3. Free enthalpy of adsorption for polar test probes.

T (K)	TCM	THF	EtOAc	nBuOH	aceton	benzen
$\Delta G_A^{SP}$ (kJ/mol)						
423	-2,78 ± 0,03	-4,01 ± 0,07	-3,21 ± 0,17	-2,12 ± 0,02	-4,34 ± 0,26	-2,16 ± 0,09
428	-2,81 ± 0,14	-4,00 ± 0,08	-3,19 ± 0,06	-2,52 ± 0,02	-4,22 ± 0,14	-2,12 ± 0,05
433	-2,95 ± 0,04	-3,92 ± 0,10	-3,09 ± 0,07	-2,95 ± 0,53	-4,18 ± 0,04	-2,16 ± 0,09
438	-3,12 ± 0,47	-4,00 ± 0,15	-3,11 ± 0,18	-3,27 ± 0,28	-4,32 ± 0,21	-2,23 ± 0,12
443	-3,17 ± 0,06	-3,99 ± 0,37	-3,11 ± 0,04	-3,38 ± 0,69	-4,37 ± 0,18	-2,31 ± 0,25
448	-3,16 ± 0,46	-3,93 ± 0,43	-2,94 ± 0,13	-3,42 ± 0,39	-4,07 ± 0,35	-2,28 ± 0,10
453	-2,97 ± 0,13	-3,29 ± 0,06	-2,59 ± 0,16	-3,10 ± 0,11	-3,53 ± 0,39	-1,79 ± 0,06
458	-2,87 ± 0,27	-3,02 ± 0,12	-2,42 ± 0,11	-3,27 ± 0,16	-3,73 ± 0,14	-1,62 ± 0,26
463	-2,69 ± 0,19	-3,28 ± 0,07	-2,43 ± 0,24	-3,71 ± 0,11	-3,96 ± 0,64	-2,02 ± 0,15
468	-2,49 ± 0,14	-3,72 ± 0,17	-2,42 ± 0,38	-4,16 ± 0,17	-4,33 ± 0,39	-2,46 ± 0,35
473	-2,28 ± 0,18	-3,96 ± 0,56	-2,29 ± 0,14	-4,74 ± 0,17	-4,12 ± 0,73	-2,65 ± 0,38

Na podstawie retencji octanu etylu i chloroformu wyznaczono wartości parametrów  $\gamma_s^-$  i  $\gamma_s^+$  opisujących odpowiednio, właściwości elektronodonorowe (zasadowe) i elektroakceptorowe (kwasowe) powierzchni. Stosunek wartości tych parametrów przedstawiono na rysunku 2. Im niższa wartość  $\gamma_s^+/\gamma_s^-$  tym bardziej zasadowy charakter powierzchni. W badanym zakresie temperatury, adsorbent asfaltynowy wykazuje niewielkie zmiany właściwości kwasowo-zasadowych. Na podstawie wartości parametru  $\gamma_s^+/\gamma_s^-$  można wywnioskować, że na powierzchni badanego adsorbentu obecna jest niewielka przewaga miejsc adsorpcyjnych o charakterze elektronodonorowym.





Rys. 2. Porównanie właściwości kwasowo-zasadowych powierzchni adsorbentu, w badanym zakresie temperatur.  
Fig. 2. Comparison of the acid-base (electron acceptor-electron donor) properties of the adsorbent's surface.

W tabeli 3 przedstawiono wyniki dopasowania eksperymentalnych izoterm adsorpcji do modelu teoretycznego (izotermi BET). Izotermi wyznaczono dla trzech związków tj. butanolu (związek uciążliwy zapachowo), chloroformu (chlorowany węglowodór) i benzenu (związek kancerogenny). Dla wszystkich pomiarów uzyskano zadowalające dopasowanie modelu do danych eksperymentalnych. Największą adsorpcję na powierzchni badanego adsorbentu wykazuje butanol. Wynika ona z silnych oddziaływań dyspersyjnych jak i specyficznych. Butanol jako substancja o właściwościach zarówno elektroakceptorowych i elektrodonorowych oddziałuje z oboma rodzajami specyficznych miejsc adsorpcyjnych, które są obecne na powierzchni asfaltenów. Adsorpcja dwóch pozostałych związków (benzenu i chloroformu) jest zbliżona. W przypadku benzenu jest ona rezultatem przede wszystkim oddziaływań dyspersyjnych, podczas gdy przy adsorpcji TCM zwiększony jest udział oddziaływań specyficznych z powierzchnią adsorbentu wykazującą przewagę oddziaływań elektronodonorowych.

Tabela 4. Wyniki dopasowania modelu izotermi BET do danych eksperymentalnych.  
Table 4. Values of the BET model's parameters fitted to the experimental data.

Związek testowy	T (K)	$q_{\text{mono}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	C	R <sup>2</sup>	SA (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
benzene	423	2,301 ± 0,522	110 ± 39	0,996	0,82 ± 0,19
	448	1,137 ± 0,185	165 ± 41	0,998	0,40 ± 0,07
nBuOH	423	3,404 ± 0,738	51 ± 17	0,997	1,08 ± 0,23
	448	2,555 ± 0,709	66 ± 27	0,998	0,81 ± 0,23
TCM	423	2,333 ± 0,312	215 ± 53	0,996	0,81 ± 0,09
	448	1,531 ± 0,483	355 ± 160	0,998	0,58 ± 0,22

#### 4. Podsumowanie (Summary)

Przedstawione wyniki powyższych oraz wcześniejszych badań wskazują, że asfalteny posiadają korzystne właściwości adsorpcyjne, dzięki którym mogą stać się interesującą alternatywą dla tradycyjnych sorbentów tj. węgiel aktywowany, tlenek glin czy zeolity. Dodatkowym atutem adsorbentów na bazie asfaltenów, powinna być niska cen i łatwa dostępność surowca. Adsorbent asfaltenowy wykazuje silne oddziaływania dyspersyjne i specyficzne nawet w wysokich temperaturach (423-473K). Badania wykazały amfoteryczny charakter powierzchni adsorbentu z niewielką przewagą miejsc adsorpcyjnych o charakterze

elektronodonorowym (zasadowych). Dzięki temu adsorbent wykazuje wysoką efektywność względem lotnych związków organicznych.

Przyszłe badania powinny się skupić na doborze odpowiedniego nośnika asfaltenów, który zapewniłby odpowiednie rozwinięcie powierzchni właściwej i pozwolił w pełni wykorzystać właściwości adsorpcyjne asfaltenów. Porowaty nośnik dodatkowo wprowadziłby udział efektu kondensacji kapilarnej, który w głównej mierze odpowiada za wyjątkowo silną adsorpcję na np. węglu aktywowanym. Taki adsorbent asfaltenowy mógłby być stosowany samodzielnie lub w układzie z kolumną z węglem aktywowanym, gdzie adsorbent asfaltenowy przyjmowałby główny ładunek zanieczyszczeń.

## Podziękowania (Acknowledgements)

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

## Literatura (Literature)

- [1] J.H. Duffus, M. Nordberg, D.M. Templeton, *Glossary of terms used in toxicology*, 2nd edition (IUPAC Recommendations 2007), Pure Appl. Chem. 79 (2007) 1153.
- [2] I. Kourtchev, C. Giorio, A. Manninen, E. Wilson, B. Mahon, J. Aalto, M. Kajos, D. Venables, T. Ruuskanen, J. Levula, M. Loponen, S. Connors, N. Harris, D. Zhao, A. Kiendler-Scharr, T. Mentel, Y. Rudich, M. Hallquist, J.F. Doussin, W. Maenhaut, J. Bäck, T. Petäjä, J. Wenger, M. Kulmala, M. Kalberer, *Enhanced volatile organic compounds emissions and organic aerosol mass increase the oligomer content of atmospheric aerosols*, Sci. Rep., 6 (2016) 35038.
- [3] F.I. Khan, A. Kr. Ghoshal, A.K. Ghoshal, *Removal of volatile organic compounds from polluted air*, J. Loss Prev. Process Ind., 13 (2000) 527.
- [4] A. Mellouki, T.J. Wallington, J. Chen, *Atmospheric Chemistry of Oxygenated Volatile Organic Compounds: Impacts on Air Quality and Climate*, Chem. Rev., 115 (2015) 3984.
- [5] D.A. Sarigiannis, S.P. Karakitsios, A. Gotti, I.L. Liakos, A. Katsoyiannis, *Exposure to major volatile organic compounds and carbonyls in European indoor environments and associated health risk*, Environ. Int., 37 (2011) 743.
- [6] S.H. Hong, D.C. Shin, Y.J. Lee, S.H. Kim, Y.W. Lim, *Health risk assessment of volatile organic compounds in urban areas*, Hum. Ecol. Risk Assess., 23 (2017) 1454.
- [7] R. Muñoz, E.C. Sivret, G. Parcsi, R. Lebrero, X. Wang, I.H. Suffet, R.M. Stuetz, *Monitoring techniques for odour abatement assessment*, Water Res., 44 (2010) 5129.
- [8] M. Nowicki, *Planning of industrial sites in a city from the point of view of air pollution control*, Energy Build., 11 (1988) 171.
- [9] W.J. Thomas, B. Crittenden, *Adsorption Technology and Design*, Elsevier, Londyn, 1998.
- [10] B.H. Hameed, A.A. Rahman, *Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material*, J. Hazard. Mater., 160 (2008) 576.
- [11] X. Zhang, B. Gao, A.E. Creamer, C. Cao, Y. Li, *Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: A review*, J. Hazard. Mater., 338 (2017) 102.
- [12] O.C. Mullins, *The asphaltenes*, Annu. Rev. Anal. Chem., 4 (2011) 393.
- [13] S. Akmaz, O. Iscan, M.A. Gurkaynak, M. Yasar, *The structural characterization of saturate, aromatic, resin, and asphaltene fractions of Batiraman crude oil*, Pet. Sci. Technol., 29 (2011) 160.
- [14] A.E. Pomerantz, Q. Wu, O.C. Mullins, R.N. Zare, *Laser-based mass spectrometric assessment of asphaltene molecular weight, molecular architecture, and nanoaggregate number*, Energy Fuels., 29 (2015) 2833.
- [15] N. Nciri, S. Song, N. Kim, N. Cho, *Chemical Characterization of Gilsonite Bitumen*, J. Pet. Environ. Biotechnol., 5 (2014) 1.
- [16] J. Murgich, *Intermolecular forces in aggregates of asphaltenes and resins*, Pet. Sci. Technol. 20 (2002) 983.
- [17] A. Miciak, M. Momotko, M. Plata-Gryl, G. Boczkaj, *Badania właściwości asfaltenowej fazy stacjonarnej do rozdzielania mieszanin związków optycznie czynnych techniką chromatografii gazowej.*, Cam. Sep., 9 (2017) 5.
- [18] S.L. Kokal, S.G. Sayegh, *Asphaltenes: the cholesterol of petroleum*, SPE Middle East Oil Show, 1995, paper SPE 29787.
- [19] K. Akbarzadeh, A. Hammami, A. 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., 19 (2007) 22.

- [20] 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.
- [21] M. Plata-Gryl, G. Boczkaj, *Badania właściwości sorpcyjnych faz stacjonarnych na bazie frakcji asfaltenowej do rozdzielania mieszanin z zastosowaniem chromatografii gazowej.*, Cam. Sep. 9 (2017) 23.
- [22] M. Plata-Gryl, C. Jungnickel, G. Boczkaj, *An improved scalable method of isolating asphaltenes*, J. Pet. Sci. Eng., 167 (2018) 608.
- [23] W.E. Acree, J.S. Chickos, *Phase transition enthalpy measurements of organic and organometallic compounds*, P.J. Linstrom, W.G. Mallards (Eds.), NIST Chem. WebBook, NIST Stand. Ref. Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, 2018.
- [24] A.T. James, A.J.P. Martin, *Gas-liquid partition chromatography: the separation and micro-estimation of volatile fatty acids from formic acid to dodecanoic acid*, Biochem J., 50 (1952) 679.
- [25] A. Voelkel, B. Strzemiecka, K. Adamska, K. Milczewska, *Inverse gas chromatography as a source of physiochemical data*, J. Chromatogr. A., 1216 (2009) 1551.
- [26] G.M. Dorris, D.G. Gray, *Adsorption of n-alkanes at zero surface coverage on cellulose paper and wood fibers*, J. Colloid Interface Sci., 77 (1980) 353.
- [27] A. Voelkel, E. Andrzejewska, R. Maga, M. Andrzejewski, *Examination of surfaces of solid polymers by inverse gas chromatography: 1. Dispersive properties*, Polymer, 37 (1996) 455.
- [28] C. Saint Flour, E. Papirer, *Gas-solid chromatography. A method of measuring surface free energy characteristics of short glass fibers. 2. Through retention volumes measure near zero surface coverage.*, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 21 (1982) 666.
- [29] C.J. van Oss, R.J. Good, M.K. Chaudhury, *Additive and nonadditive surface tension components and the interpretation of contact angles*, Langmuir, 4 (1988) 884.
- [30] C.J. van Oss, *Acid-base interfacial interactions in aqueous media*, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp., 78 (1993) 1.
- [31] P.J. Kipping, D.G. Winter, *Measurement of Adsorption Isotherms by a Gas Chromatographic Technique*, Nature, 205 (1965) 1002.
- [32] J.F.K. Huber, R.G. Gerritse, *Evaluation of dynamic gas chromatographic methods for the determination of adsorption and solution isotherms*, J. Chromatogr. A., 58 (1971) 137.
- [33] R: A language and environment for statistical computing, (2008). <http://www.r-project.org>.
- [34] T. V. Elzhov, K.M. Mullen, A.-N. Spiess, B. Bolker, minpack.lm: R Interface to the Levenberg-Marquardt nonlinear least-squares algorithm found in MINPACK, plus support for bounds, (2016).
- [35] E. Díaz, S. Ordóñez, A. Vega, J. Coca, *Adsorption characterisation of different volatile organic compounds over alumina, zeolites and activated carbon using inverse gas chromatography*, J. Chromatogr. A., 1049 (2004) 139.