

**Dorota CHRUSZCZYK, Grzegorz BOCZKAJ\***

Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej

\*Autor do korespondencji, e-mail: [grzegorz.boczka@gmail.com](mailto:grzegorz.boczka@gmail.com)

## **Techniki i metody wyodrębniania, rozdzielania i oznaczania frakcji asfaltenowej w rafineryjnych strumieniach procesowych**

**Streszczenie:** W pracy przedstawiono metodyki izolacji frakcji asfaltenowej z rafineryjnych strumieni procesowych w tym ropy naftowej, olei i asfaltów w skali analitycznej i preparatywnej. Uwzględniono podstawowe zależności pomiędzy właściwościami otrzymanej frakcji, a ciśnieniem, temperaturą, proporcją oraz rodzajem czynnika precypitującego, a także czasem i temperaturą kontaktu oraz techniką oczyszczania powstałego osadu. Dodatkowo opisano techniki pozwalające na dalsze rozdzielanie wydzielonej frakcji oraz przedstawiono sposoby badania zawartości asfaltenów w surowcu i produktach jego przeróbki.

**Słowa kluczowe:** asfalteny, precypitacja, rozdzielanie grupowe, wysokosprawna chromatografia cieczowa HPLC, chromatografia cienkowarstwowa z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym TLC-FID

## **Techniques and methods of isolation, separation and quantification of asphaltene fraction in refinery process streams**

**Abstract:** The paper presents methods of isolation of asphaltene fraction from refinery process streams especially from crude oil, oils and bitumen in analytical and preparative scale. The relationship between the properties of the obtained fraction, pressure, temperature, proportion and type of precipitating agent, time and contact temperature and the solid asphaltenes purification techniques are described in details. Additionally the techniques used for further separation of asphaltenes into subsequent fractions are discussed as well as methods used for quantitative analysis of asphaltenes content in the feedstock and products of its processing.

**Keywords:** asphaltenes, precipitation, group-type separation, high performance liquid chromatography HPLC, thin layer chromatography with flame ionization detector TLC-FID.

### **1. Wstęp**

#### **1. Introduction**

Asfalteny są klasą związków chemicznych, stanowiących grupę składników surowej ropy naftowej, występującej w całości po przeróbce w pozostałości z destylacji próżniowej oraz produktów ekstrakcji lub jej konwersji. Charakteryzuje się je na podstawie rozpuszczalności składników tej grupy w określonych n-alkanach. W strukturze cząsteczek asfaltenów znajdują się przede wszystkim wielopierścieniowe skondensowane struktury poliaromatyczne, a także niewielkie ilości struktur alicyklicznych oraz raczej niewielka liczba prostych i rozgałęzionych łańcuchów węglowodorowych [1, 2]. Asfalteny wykazują rozpuszczalność w rozpuszczalnikach takich jak np.: toluen, tetrahydrofuran (THF), benzen i dichlorometan (DCM). Pod względem morfologicznym są policyklicznymi węglowodorami aromatycznymi z peryferyjnie przyłączonymi łańcuchami alifatycznymi zdolnymi do tworzenia ok. 6-członowych agregatów, a dalej ok. 8-członowych klastrów układających się w struktury pseudografitowe [3]. Asfalteny to czarno-brązowe, błyszczące substancje polarne zawierające w swej budowie heteroatomy siarki, azotu i tlenu oraz metale takie jak wanad, nikiel i żelazo. Większość składników frakcji asfaltenowej wykazuje rozkład termiczny poniżej temperatury wrzenia. Ich budowa i właściwości fizykochemiczne różnią się w zależności od metody, jaką je wyizolowano. Asfalteny to frakcja ropy naftowej lub produktów ropopochodnych, która nie rozpuszcza się w lekkich rozpuszczalnikach węglowodorowych, głównie n-pentanie, n-heksanie, n-heptanie i izo-oktanie. W literaturze bardzo często asfaltenami nazywana jest zarówno pozostałość nierozpuszczalną w parafinach jak i tę część otrzymanej frakcji, która rozpuszcza się w benzenie lub toluenie tj. nie zawierającą karbenów (rozpuszczalnych w disiarczku węgla) i karboidów (nierozpuszczalnych w disiarczku węgla) [4, 5]. Asfalteny są głównymi składnikami asfaltów drogowych i mieszanek asfaltowych, nadającymi im spoiwość i lepkość [6]. Można je stosować jako dodatek do gum mineralnych poprawiający wytrzymałość na rozciąganie i nadający twardość [7].

Asfalteny to także prekursory tworzenia się koksu stanowiącego jeden z głównych problemów w procesach hydorafinacji, hydroodsiarczania [8], oraz hydrokrakingu katalitycznego. Zdyspergowane, w niskim stężeniu obniżają temperaturę precypitacji wosków, działając jak inhibitory nukleacji, natomiast wpływ dużych agregatów przy wyższych stężeniach na proces żelacji jest dokładnie odwrotny [9].

Ze względu na wszystkie wyżej wymienione właściwości asfaltenów, ważne jest, aby poznać ich charakterystykę fizykochemiczną i opisać ilościowo jej zależność od techniki izolacji, za pomocą której je uzyskano. Frakcja asfaltenowa o kontrolowanych właściwościach fizykochemicznych może znaleźć zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu. W niniejszej pracy porównano metody izolacji oraz rozdzielania i oznaczania frakcji asfaltenowej. Ponadto opisano również wpływ najważniejszych parametrów na ich właściwości.

## 2. Precypitacja standardowa

### 2. Standard precipitation

Precypitacja standardowa, służąca pierwotnie do oznaczania zawartości asfaltenów w materiałach pochodzenia naftowego, jest najczęściej spotykaną i najlepiej opisaną techniką izolacji frakcji asfaltenowej. Istotą metody jest dodanie do surowca odpowiedniego czynnika precypitującego, czyli takiego, w którym rozpuszczają się wszystkie, albo większość, składników przetworów naftowych, a nie rozpuszcza się frakcja asfaltenowa. Istnieje wiele odmian tej operacji, które podzielić można ze względu na wykorzystany surowiec, czynnik precypitujący, proporcje składników, sposób przemywania osadu oraz wykorzystaną aparaturę. Najczęściej miesza się surowiec i rozpuszczalniki, a następnie odfiltrowuje wytrącony osad. Do oddzielenia frakcji od przesącza alternatywnie wykorzystuje się również wirówki obrotowe, gdzie każdorazowo po dodaniu świeżej porcji czynnika precypitującego i odwirowaniu zlewa się ciecz z nad osadu. Kolejnym krokiem, może być, ale nie musi, oczyszczanie asfaltenów z koprecypitatorów i innych niechcianych składników zawartych w próbce.

W zależności od zastosowanego surowca i czynnika precypitującego lub jego mieszanin oraz ich wzajemnej proporcji, a także temperatury prowadzenia procesu i czasu kontaktu składników możliwa jest nieskończona liczba wariantów metodyki. Najczęściej stosowane są jednak te ujęte w normach, w szczególności serii ASTM oraz inne zestawione w tabeli 1.

Tabela 1 Zestawienie wybranych norm opisujących techniki izolacji frakcji asfaltenowej [10-14].

Table 1 Selected standards describe the asphaltenes isolation techniques [10-14].

Norma	Zakres zastosowania metodyki	Precypitant	Objętość precypitanta [mL/g próbki]	Temperatura mieszania i czas kontaktu	Rodzaj filtra	Operacje dodatkowe
ASTM D893-02	oleje bazowe	n-pentan	10	wirowanie 20min	-	2-krotne odwirowywanie osadu ze świeżą ok. 10mL porcją pentanu
ASTM D2007-03	wypełniacze gumowe, oleje naftowe oraz oleje, których temperatura destylacji rozpoczyna się powyżej 260°C	n-pentan	10	delikatne ogrzewanie do rozpuszczenia się osadu, chłodzenie 30min	filtr papierowy	przemycie kolby i filtru porcjami po 60mL pentanu
ASTM D3279-97	stałe i półstałe asfalty naftowe nie zawierające lub zawierające nieznaczne ilości materii mineralnej, oleje napędowe, ciężkie oleje opałowe, ropa naftowa	n-heptan	100	ogrzewanie 15-30min, chłodzenie 60min, filtrowanie 38-49°C	włókno szklane	przemycanie 3 porcjami n-heptanu po 10mL
ASTM D4124-01	asfalty naftowe, destylaty próżniowe, oleje napędowe i oleje smarowe	n-heptan	100	ogrzewanie do rozpuszczenia się osadu (1godz.), chłodzenie przez noc	szybki/średni ilościowy filtr papierowy	do osadu dodaje się 150mL n-heptanu, ogrzewa 30min i filtruje na gorąco przez świeży filtr
ASTM D4124-09	asfalty naftowe, destylaty próżniowe, oleje napędowe i oleje smarowe	izooktan	100	ogrzewanie, chłodzenie i mieszanie po 2 godziny	średni filtr szklany	-
ASTM D6560-00	olej napędowy, reszkowy olej opałowy, olej smarowy, asfalt, ropa naftowa	n-heptan	30	ogrzewanie 60±5min, chłodzenie 90-150min	filtr Whatman 42	ekstrakcja uzyskanego osadu w aparacie Soxhleta gorącym n-heptanem

Norma	Zakres zastosowania metodyki	Precypitant	Objętość precypitanta [mL/g próbkij]	Temperatura mieszania i czas kontaktu	Rodzaj filtra	Operacje dodatkowe
						nie krócej niż 60min z następczym rozpuszczeniem w toluenie (30-60mL)
<b>WRI (World Resources Institute)</b>	-	n-heptan	40	ogrzewanie 5min w 80°C, mieszanie 16godz. w temperaturze pokojowej, odstawienie 30min	średni filtr szklany	-
<b>IFP 9313 absorbance versus maltenes at 750nm</b>	-	n-heptan	20-200	ogrzewanie 5min w 80°C, filtrowanie w temp pokojowej	filtr z estrów celulozy 0,45µm	-

W 1916 roku Marcusson stworzył pojęcie „asfalteny”, obejmujące frakcję nierozpuszczalną w mieszaninie n-pentanu, izopentanu i cyklopentanu (temperatura wrzenia 88°C). Scharakteryzował on oprócz asfaltenów jeszcze trzy inne frakcje: kwasy asfaltogenowe i ich bezwodniki, żywice asfaltenowe, a jako pozostałość- składniki olejowe [15]. Ancheyta powtórzył doświadczenie Marcussona stosując pentanowy strumień rafinerijny zawierający 40,9% n-pentanu, 30,5% izopentanu, 3,4% propan-butanu, 25,9% n-heksanu i n-heptanu. Próbkę ropy naftowej zmieszanej w stosunku 1:60 względem precypitanta podgrzewano do temperatury ok. 92°C przez 20 minut i pozostawiono na godzinę do ochłodzenia, następnie przefiltrowano, przemyto trzema porcjami heptanu i wysuszono w 107°C. W porównaniu z zastosowaniem czystego n-pentanu, uzyskano większą ilość frakcji asfaltenowej, jednak ze względu na złożoną mieszaninę rozpuszczalnika wyizolowane, z zastosowaniem jednakowej procedury, asfalteny charakteryzowały się odmiennymi właściwościami fizykochemicznymi [16].

W 1941 roku do precypitacji wykorzystano n-pentan w temperaturze pokojowej (dodawany porcjami po 100, 75 i 50 mL) w proporcji 45:1 względem asfaltu, pozostawiając tak przygotowaną mieszaninę „na noc”. Po odsączeniu i przemyciu osadu dodano do niego pozostałości osadzone na ściankach kolby, wysuszono w 105°C i zważono [17]. W podobny sposób można wydzielić asfalteny z wykorzystaniem izopentanu, zmieszanego w proporcji 1:40 po 24 godzinnej ekspozycji [18], oraz n-pentanu w takiej samej proporcji po 2 godzinnej ekspozycji [19].

Izolacja frakcji asfaltenowej możliwa jest również z innych surowców niż ropa naftowa i jej przetwory. Asfalteny z rozdrobnionych mieszanek kauczukowych izolować można z wykorzystaniem zimnego eteru naftowego jako precypitanta w proporcji 1:49. Próbkę po wymieszaniu z rozpuszczalnikiem umieszcza się w chłodnym miejscu na 48 h, przesącza, a powstały osad przemywa eterem naftowym do czasu, gdy nie zauważa się pierścieni olejowych [7]. Asfalteny z węgla otrzymuje się w procedurze trzy-etapowej poprzez pierwotne rozpuszczenie w pirydynie, dodanie do frakcji rozpuszczalnej toluenu i właściwą precypitację n-heksanem. Badania węglową spektroskopią magnetycznego rezonansu jądrowego (ang. *Carbon Nuclear Magnetic Resonance*, CNMR) wykazały, że cząsteczki asfaltenów węglowych zawierają w swojej strukturze większą ilość węgla aromatycznych i krótsze alifatyczne łańcuchy boczne w stosunku do asfaltenów wydzielonych z ropy naftowej [20].

W 2004 roku E. Hong i P. Watkinson wykorzystali pozostałość próżniową (ang. *Vacuum Residue*, VR) i pozostałość po destylacji atmosferycznej (ang. *Atmospheric Tower Bottoms*, ATB) jako surowiec do precypitacji. Rolę rozpuszczalników pełniły: czyste n-alkany, olej bazowy (ang. *Lube Oil Base-Stock-Paraflex*, PFX), ciężki próżniowy olej napędowy (ang. *Heavy Vacuum Gas Oil*, HVGO) i wzbogacona frakcja żywiczna (ang. *Resin Enriched Fraction*, REF) odzyskana z VR poprzez frakcjonowaną ekstrakcję płynem w stanie nadkrytycznym. Precypitacja przeprowadzana była w sposób standardowy poprzez 30 minutowe mieszanie surowca z czynnikiem precypitującym w temperaturze 60°C w przypadku n-alkanów i 85°C dla mieszanin wieloskładnikowych. Badania wykazały, że dla surowców poddanych precypitacji z zastosowaniem n-heptanu, n-dekanu i n-dodekanu, ilość uzyskanej frakcji asfaltenowej wzrastała wraz ze spadkiem liczby atomów węgla w łańcuchu węglowodorowym. W mniejszym stopniu tendencję tę stwierdza się dla cieczy precypitujących stanowiących mieszaniny bardziej polarnych frakcji i surowców z dodatkiem alifatycznych rozpuszczalników, gdyż dodatek składnika bogatego w żywice hamuje wytrącanie się frakcji asfaltenowej, poprzez zwiększenie jej rozpuszczalności. Asfalteny rozpuszczają się w roztworze w zakresie temperatur od 100 do 140°C, ale mogą wytrącać się ponownie w temperaturze powyżej 200°C [21]. Dodatkowo stwierdzono, że ilość wydzielonych asfaltenów maleje monotonicznie wraz ze wzrostem temperatury, a efekt ten ma głównie znaczenie w temperaturach poniżej 160°C. Potwierdza to wcześniejsze badania spadku procentowej zawartości wytrąconych asfaltenów wraz ze wzrostem temperatury dla czystego n-heptanu i jego mieszaniny z toluenem w granicach 24-80°C [22].

E. Buenrostro-Gonzalez i inni poddali badaniom olej martwy (ang. *Dead Oil*), czyli olej o bardzo niskiej prężności par pozbawiony całkowicie frakcji lotnej, lub stosunkowo gęsty, tak że nie zawiera rozpuszczonego gazu (utracił swoje lotne składniki). Do 5g próbki po wstępnej filtracji dodawano czynnika precypitującego, którym był zamiennie n-pentan, n-heptan, n-nonan i n-dodekan w ilości 0,52; 1; 2; 3; 4; 7; 10; 30; 50 cm<sup>3</sup>/g.

Całość mieszano w wytrząsarce ultradźwiękowej 10 min i pozostawiano „na noc”. Wytrącone asfaltyny filtrowano przez sącdek teflonowy 0,45  $\mu\text{m}$  i suszono w suszarce próżniowej pod ciśnieniem 0,1 bar w temperaturze 60°C przez 6 godzin. Dla dwóch badanych olei stwierdzono największy odsetek wyizolowanych asfaltenów w przypadku precypitacji z wykorzystaniem n-pentanu i proporcji surowiec rozpuszczalnik 1:50 [23]. Takie same wnioski wyciągnięto analizując ropę naftową z zastosowaniem n-pentanu i n-heptanu przy 24godzinnej ekspozycji oraz z zastosowaniem procedury 2-etapowej, polegającej na pierwotnym zmieszaniu surowca z czynnikiem precypitującym w stosunku 1:3, przefiltrowaniu wytrąconej frakcji i dodaniu do przesącza kolejnej porcji rozpuszczalnika w proporcji 1:18 [24]. Zależność pomiędzy ilością i masą molową wytrąconych asfaltenów, a rodzajem i proporcją rozpuszczalnika badał wcześniej Rassamdana. Wykazał, że spośród badanych n-alkanów o 5, 6, 7, 8 i 10 atomów węgla w łańcuchu i dla proporcji od 1:1 do 1:10 g ropy/ml węglowodoru największą wydajność i najmniejszą liczbą i wagową masę cząsteczkową uzyskuje się dla 0,1 g/mL pentanu [25]. Dodatkowo udowodnił, że 72% asfaltenów rozpuszcza się ponownie w ropie po odparowaniu rozpuszczalnika wykorzystanego podczas precypitacji tak, aby zyskać zbliżony do początkowego skład surowca, a 62% gdy zamiast odparowania rozpuszczalnika dodana jest świeża porcja ropy [26].

Wydajność precypitacji zwiększyć można przez dodatkowe wydzielenie frakcji asfaltenowej z powstałego przesącza. Przesącz po asfaltenach wydzielonych z pozostałości próżniowej n-heptanem lub octanem etylu z zastosowaniem procedury całonocnej i proporcji 1:50 poddano ponownej precypitacji z wykorzystaniem n-pentanu. Badania wykazały znaczny wzrost ilości odzyskanej frakcji. W przypadku n-heptanu zaobserwowano wzrost, a dla octanu etylu spadek masy molowej [27].

Wykorzystanie do precypitacji mniejszej ilości czynnika precypitującego o bądź użycie czynnika lotnego, takiego jak etan, czy propan może spowodować współstrącenie frakcji żywicznej. Większy odsetek wyizolowanej frakcji asfaltenowej wiąże się ze zmniejszeniem ilości atomów węgla w łańcuchu precypitanta i jego mniejszą masą molową [28, 29]. Wydajność precypitacji rośnie wraz ze wzrostem proporcji surowiec-rozpuszczalnik do ok. 1:20 (% wagowego), aż osiągnie pleteu przy stosunku ok. 1:40, dalsze zwiększanie ilości rozpuszczalnika nie ma więc ekonomicznego uzasadnienia [30]. Szacuje się, że łańcuch alkiłowy asfaltenów wyizolowanych za pomocą n-C7, n-C5 i ciekłym propanem będzie zawierał odpowiednio ok. 7, 8 i 9 atomów węgla. Najdłuższy łańcuch w przypadku asfaltenów izolowanych propanem, a tym samym większy udział grup alifatycznych w stosunku do aromatycznych, skutkuje najmniejszą polarnością wyizolowanej frakcji. Dobór czynnika precypitującego ma również wpływ na wygląd i masę molową. Im krótszy łańcuch czynnika alkiłowego, tym mniejsza masa molowa i bardziej „luźna” budowa asfaltenów [31]. Już w 1985 roku wykazano, że na wartość średnią masy molowej asfaltenów wpływ może mieć również proporcja surowiec rozpuszczalnik. Dla zbadanych próbek asfaltenów z ropy naftowej masa wzrastała wraz ze zwiększeniem ilości n-heptanu w mieszaninie precypitującej od 8400 Da dla proporcji 1:20 do 9000 Da dla 1:60 [32].

Na właściwości fizyko-chemiczne asfaltenów wpływ ma również sposób przemywania powstałego osadu. Przeprowadzone badania wykazały, że masa molowa asfaltenów jest najniższa dla asfaltenów nieprzemywanych i wzrasta odpowiednio dla klasycznego przemywania, przemywania wspomaganego ultradźwiękami i ekstrakcji z zastosowaniem aparatu Soxhleta. W kolejności odwrotnej wzrasta natomiast stopień czystości osadu, określony na podstawie badań średniej masy molowej, gęstości i rozpuszczalności [33, 34]. Oczyszczanie asfaltenów poprzez ekstrakcję (w aparacie Soxhleta) czynnikiem precypitującym daje najlepsze wyniki pod względem czystości odzyskanej frakcji. Po 72 godzinach oczyszczania możliwe jest zwiększenie ich zawartości z ok. 20 do 40%. Dodatkowo wraz ze wzrostem czasu przemywania wzrasta masa molowa [35]. Popularną metodą oczyszczania z współstrąconych maltenów jest reprecypitacja. Wydzieloną frakcję rozpuszcza się w rozpuszczalniku wtórnym, najczęściej chlorku metylenu lub toluenie, do powstałej mieszaniny dodaje się nadmiar czynnika precypitującego, który powoduje ponowne wytrącenie się asfaltenów z roztworu [36-39]. Osad poddać można filtracji otrzymując w ten sposób oczyszczoną frakcję.

W 2012 roku przeprowadzono badania porównujące standardową precypitację asfaltenów z izolacją z wykorzystaniem rozpuszczalnika aromatycznego jakim był benzotrifluorek (ang. *Benzotrifluoride*, BTF). Do asfaltu dodano odczynnik (n-heptanu lub BTF) w proporcji 1:40 względem masy surowca, wymieszano wspomagając ultradźwiękami i pozostawiono w ciemności, w temperaturze pokojowej na 16 godzin. Wytrącone asfaltyny odfiltrowano na filtrze o średnicy porów 1,2 $\mu\text{m}$  i przemywano czynnikiem precypitującym do odbarwienia się przesącza. Następnie osad rozpuszczono w niewielkiej ilości DCM/metanol (93:7 v/v) i odparowano rozpuszczalnik. Badania wykazały, że wydajność precypitacji z zastosowaniem BTF jest mniejsza, niż dla n-heptanu. Dodatkowo dla n-heptanu przeprowadzono badania nad wpływem temperatury na wygląd uzyskanej frakcji. Dla temperatur 22, 30 i 45°C asfaltyny były czarne, kruche, twarde i o ostrych krawędziach, w temperaturze 60°C kolor zmienia się na brązowy, a 90°C cząstki są mniejsze i bardziej błyszczące [40].

Poza tradycyjnymi metodami precypitacji można wyróżnić dwie rzadziej stosowane metodyki wydzielenia frakcji asfaltenowej. Pierwsza, polega na zastosowaniu siły odśrodkowej i następczej filtracji, druga zaś, na wykorzystaniu rozpuszczalnika pierwotnego dla zapewnienia lepszego kontaktu pomiędzy surowcem, a czynnikiem precypitującym. W fiolce wirówkowej umieszczono próbkę dodając 40 ml/g pentanu i wymieszano do uzyskania jednorodnej mieszaniny. Następnie umieszczono ją w kąpieli wodnej w

temperaturze 15,6°C i mieszano 10 min (2500 obr/min). Po tym czasie próbka została odstawiona na 12 godz. w zaciemnione miejsce, a następnie ponownie termostatowana i mieszana. Przed dekantacją n-pentanu asfalteny odwirowywano. Do pozostałego osadu dodano 25 ml świeżego czynnika precypitującego na każdy ml pozostałości, mieszano 10min w temperaturze 15,6°C i odwirowano. Przemywanie powtarzano 4-krotnie, a otrzymane asfalteny rozpuszczono w benzenie z niewielkim dodatkiem metanolu (zapobiega sorpcji asfaltenów na sączku) i przefiltrowano do uprzednio wytarowanej kolby. Rozpuszczalnik wtórny odparowano w strumieniu gazu obojętnego, a osad wysuszone w suszarce próżniowej w temperaturze 105°C [41].

W 1972 roku zbadano odsetek wytrąconej frakcji asfaltenowej w zależności od zastosowanego czynnika precypitującego, przy zachowaniu stałej proporcji w stosunku do surowca wynoszącej 1:40 i benzenu jako rozpuszczalnika pierwotnego. Wyniki badań, zestawione w tabeli nr 2, wykazały, że największą wydajność precypitacji można uzyskać stosując jako czynnik precypitujący związki z grupy izoalkanów, nieco mniejszą, gdy użyjemy n-alkanów, a najmniejszą w przypadku węglowodorów cyklicznych bez i z podstawnikami. Dodatkowo, w przypadku rozpuszczalników cyklicznych, zwiększenie ilości atomów węgla występujących w ich strukturze ma najmniejszy wpływ na wydajność precypitacji [42].

Tabela 2 Odsetek nierozpuszczonej frakcji w zależności od użytego czynnika precypitującego.

Table 2 The percentage of insoluble fraction, depending on the used precipitating agent.

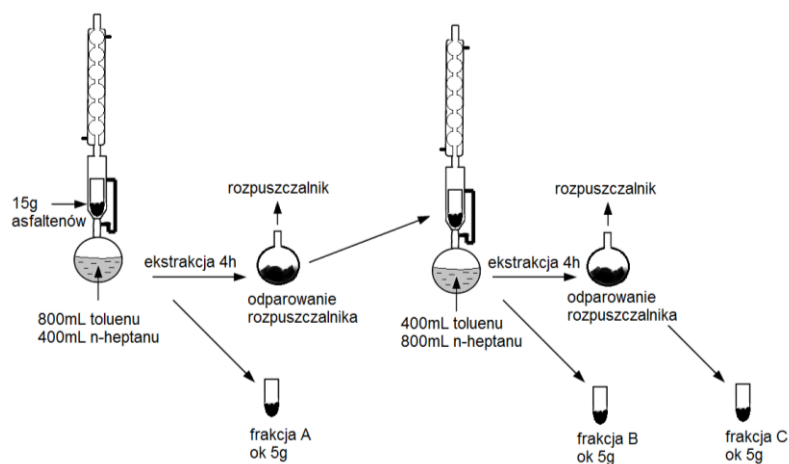
Czynnik precypitujący	% nierozpuszczonej frakcji	Czynnik precypitujący	% nierozpuszczonej frakcji	Czynnik precypitujący	% nierozpuszczonej frakcji	Czynnik precypitujący	% nierozpuszczonej frakcji
n-pentan	16,9	izopentan	17,6	n-penten	16,2	cyklopentan	1,0
n-heksan	13,5	izoheksan	15,3	n-heksen	13,0	metrylo-cyklopentan	1,4
n-heptan	11,4	izoheptan	12,8	n-hepten	10,9	etylo-cyklopentan	1,9
n-oktan	9,8	izooktan	11,5	n-okten	9,0	cykloheksan	0,7
n-nonan	9,4	izononan	10,0	n-nonen	8,6	metrylo-cykloheksan	1,0
n-dekan	9,0	izodekan	9,8	n-deken	8,5	etylo-cykloheksan	1,4

Innymi alternatywnymi, dość często stosowanymi w różnych proporcjach rozpuszczalnikami pierwotnymi są toluen i dichlorometan [43-45]. Badania nad zależnością ilości wytrąconych asfaltenów w układach zawierających 10, 17, 25 i 35% wagowych oleju ciężkiego w toluenie wykazały że ilość, wydzielonych z zastosowaniem n-heptanu, asfaltenów zależy od stężenia materiału wejściowego (stężenia oleju w toluenie) [46].

### 3. Frakcjonowanie asfaltenów

#### 3. *Asphaltenes fractionation*

Frakcjonowanie wydzielonych wcześniej asfaltenów przeprowadzić można na kilka sposobów, najczęściej pod względem rozpuszczalności oraz polarności. Jedną z metod obejmuje wykorzystanie w tym celu aparatu Soxhleta i ekstrakcję mieszaniną czynnika precypitującego i wybranego rozpuszczalnika polarnego w różnych proporcjach. Procedura ekstrakcyjna przebiega według schematu przedstawionego na rysunku 1. Najczęściej surowiec stanowią pozostałości z poprzedniej ekstrakcji. Badania wykazały że ostatnia frakcja, rozpuszczalna w mieszaninie 1:2 (v/v) toluen:n-heptan ma najbardziej złożoną strukturę przy jednoczesnej najmniejszej ilości pierścieni aromatycznych i aromatycznych atomów węgla [47].



Rys 1 Schemat frakcjonowania asfaltenów [47].

Fig 1 *Asphaltenes fractionation scheme* [47].

Tą samą technikę wykorzystano do frakcjonowania asfaltenów z zastosowaniem czystego tetrahydrofuranu i mieszaniny rozpuszczalników THF:aceton w proporcjach 1:60, 2:50, 3:40, 5:20 i 6:10. Każdą z próbek poddawano 24 godzinnej ekstrakcji. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem stężenia THF masa molowa asfaltenów rośnie [35].

Asfalteny frakcjonować można również na podstawie zmiennej rozpuszczalności wchodzących w ich skład komponentów. W tym celu wykorzystuje się mieszaninę, w której znajduje się substancja polarna-rozpuszczalnik (np. chlorek metylenu, toluen, tetrahydrofuran) i rozpuszczalnik dyspergujący (np. n-heptan, n-pentan). Wyizolowane wcześniej asfalteny rozpuszcza się w polarnym rozpuszczalniku w określonym stosunku, a następnie dodaje rozpuszczalnika dyspergującego. Całość miesza się i odwirowuje wydzielając pierwszą frakcję asfaltenową. Kolejne, otrzymuje się poprzez dodanie do poprzedniego supernatantu nowej porcji substancji polarnej w określonej proporcji [48]. Stwierdzono, że asfalteny stanowiące mniej polarną frakcję łatwiej ulegają dyspersji w rozpuszczalniku [49].

Jako rozpuszczalnik dyspergujący bardzo często wykorzystuje się aceton i n-heptan, gdyż obie te substancje można stosunkowo łatwo usunąć z wydzielonej frakcji. Ponadto czynniki te charakteryzują się właściwościami niepolarnymi i słabo polarnymi [50]. Stosowaną mieszaninę n-heptanu z toluenem nazywa się heptolem i wykorzystuje się do rozdzielania asfaltenów na frakcje: lekką (rozpuszczalną w heptolu) i ciężką [51]. Na podstawie badań rozpuszczalności asfaltenów w heptolu stwierdzono, że mechanizm precypitacji jest kontrolowany przez oddziaływania dyspersyjne między asfaltenami i rozpuszczalnikiem. Tendencja mniej rozpuszczalnych frakcji do strącania się w toluenie sugeruje, że frakcja rozpuszczalna zakłóca oddziaływania polarne i wiązań wodorowych, które są siłą napędową precypitacji [52].

Zastosowanymi w trój stopniowej metodzie, frakcjonowania asfaltenów z ropy naftowej, zaproponowanej przez M. Tojima rozpuszczalnikami były mieszaniny toluen/n-heptan w proporcjach: 35/65 (F1), 25/75 (F2) i 18/82 (F3). Średnia molowa masa cząsteczkowa najmniej rozpuszczalnej frakcji F1 wynosiła ok. 17800 Da i malała odpowiednio do 11100 i 10300 dla F2 i F3. Odwrotną tendencję wykryto dla wartości proporcji liczby atomów wodoru do atomów węgla [53].

Ciężką ropę naftową i pozostałość po destylacji atmosferycznej rozpuszczono w THF w stosunku 1:10 m/m, dodano odpowiednią ilość n-heksanu, mieszano 40 min i pozostawiono do stabilizacji na godzinę, następnie odwirowywano 40 min i wysuszono w próżni. Czynność tą powtarzano wykorzystując różne ilości czynnika dyspergującego tak aby otrzymać 4 frakcje różniące się polarnością. Dla pozostałości próżniowej zastosowano proporcję n-heksan:THF wynoszącą 1,3:1, 1,6:1 i 2,3:1, natomiast dla ciężkiej ropy naftowej 1,8:1, 2,6:1 i 3,6:1. Otrzymane frakcje charakteryzowały się większą polarnością i wartością momentu dipolowego niż „wyjściowe” asfalteny, z których wyizolowano frakcje [54].

Popularną metodą frakcjonowania asfaltenów jest frakcjonowanie w kolumnie. Wyizolowaną uprzednio frakcję (ok. 80 mg) umieszcza się w celce ekstrakcyjnej, do której podaje się czynnik precypitujący (dinitlenek węgla) w ilości 60 g/h, przy zachowaniu stałej wartości ciśnienia i temperatury. Następnie mieszanina przechodzi do dwóch ustawionych szeregowo pułapek, gdzie w wyniku barbotażu dochodzi do wymiany masy pomiędzy wprowadzanym surowcem, a pełniącym rolę czynnika ekstrahującego etanolem. Po zakończeniu operacji alkohol odparowuje się, a wysuszony ekstrakt waży. Badania dowiodły, że każdy kolejny ekstrakt zawiera większą ilość związków aromatycznych, oraz mniejszą ilość n-alkanów w stosunku do poprzedniego. Metodą tą możliwe jest wyekstrahowanie do 12% asfaltenów. Dodatkowo stwierdzono, że temperatura nie ma większego wpływu na proces ekstrakcji w przeciwieństwie do ciśnienia i obecności rozpuszczalnika. Zwiększenie ciśnienia (od 130 do 300 bar) prowadzi do ekstrakcji cięższych n-alkanów i związków aromatycznych oraz bardziej rozgałęzionych i cyklicznych alkanów. Porównanie procesu, dla tych samych warunków ciśnienia i temperatury, bez i z dodatkowym rozpuszczalnikiem (toluen, dichlorometan) pokazuje, że cięższe i bardziej rozgałęzione n-alkany i związki cykliczne ekstrahuje się, gdy stosuje się modyfikatory [55]. Zarówno w przypadku ropy naftowej jak i produktów ropopochodnych możliwe jest frakcjonowanie poprzez elucję rozpuszczalnikową. Wyizolowane wcześniej asfalteny rozpuszcza się i immobilizuje na wypełnieniu kolumny, przez którą przepuszcza się szereg rozpuszczalników. Zastosowane eluenty oraz charakterystykę eluowanych związków porównano w tabeli poniżej [56, 57].

Tabela 3 Charakterystyka wyizolowanych z zastosowaniem wybranych eluentów frakcji asfaltenowych.  
 Table 3 Characteristics of selected asphaltenes fractions and their eluent.

Eluent	Charakterystyka frakcji	Eluent	Charakterystyka frakcji
n-heksan	zwiazki nasycone	n-heksan	zwiazki nasycone
15% toluen, 85% n-heksan	zwiazki aromatyczne	64% n-heksan, 36% benzen	zwiazki aromatyczne
chloroform	polarne zwiazki aromatyczne, nie zasadowe zwiazki heterocykliczne zawierajace atomy N, O, S	chloroform	zwiazki zawierajace heteroatomy
10% eter dietylowy, 90% chloroform	„monofenole”	95% chloroform, 5% eter dietylowy	zasadowe, azotowe fenole
3% etanol, 97% eter dietylowy	zasadowe zwiazki heterocykliczne zawierajace azot	93% chloroform, 7% etanol	zasadowe, azotowe amidy
metanol	czasteczki w ysoce-funkcjonalne zawierajace 10% heteroatomow	pirydyna	zwiazki w ysoce polarne
3% etanol, 97% chloroform	„polifenole”		
3% etanol, 97% tetrahydrofuran	grupy funkcyjne o w zrastajacej zawartosci N O		
3% etanol, 97% pirydyna	grupy funkcyjne o w zrastajacej azoto- zasadowosci		
pirydyna	czasteczki w ysoce funkcjonalne		

Oprócz standardowej fazy stacjonarnej, jaką jest żel krzemionkowy możliwe jest wykorzystanie inertnego wypełnienia np. Politereftalanuetylu (PTFE). Metodę tą zastosowano w 2015 roku do porównania profilu rozpuszczalności asfaltenów pozyskanych z ropy naftowej i pochodzących z niej depozytów. Próbkę po rozpuszczeniu w chlorku metylenu naniesiono na PTFE, przeniesiono do kolumny i odparowano rozpuszczalnik w strumieniu azotu. Całość w celu wyizolowania maltenów ekstrahowano n-heptanem w temperaturze pokojowej przez 60 min. Poszczególne frakcje asfaltenów wymyto mieszaninami DCM:n-heptan w proporcji: (F1) 15:85, (F2) 30:70, frakcję (F3) otrzymano z zastosowaniem czystego dichlorometanu, a (F4) z zastosowaniem mieszaniny 90:10 (DCM:metanol). Pierwsze cztery frakcje eluowano w warunkach temperatury pokojowej przez 60 min, ostatnią piątą frakcję (F5) wyluowano trzema porcjami rozpuszczalnika (DCM: metanol 90:10) w 120°C przez 15min [58].

Poza frakcjonowaniem wcześniej wytraconych asfaltenów możliwe jest wydzielenie podfrakcji asfaltenowych bezpośrednio z surowca np. smoły węglowej poprzez rozpuszczenie jej w chloroformie i naniesienie na żel krzemionkowy. Całość „pakuje” się do kolumny z zachowaniem kolejności: 5 mm piasku, 60 mm żelu krzemionkowego i ponownie 5 mm piasku. Pierwszym wprowadzanym eluentem jest n-heksan (F1), następnie toluen (F2) i pirydyna (F3). Frakcję 4 otrzymano poprzez ekstrakcję dimetyloformamidem pozostałości zaadsorbowanych na żelu krzemionkowym [59]. Znana jest również metoda oparta na procedurze składającej się z siedmiu kroków. Procedura zakłada następującą kolejność wykorzystywania eluentów i otrzymywanych w wyniku ekstrakcji frakcji: n-heksan (F1), 64/36 n-heksan/benzen (F2), chloroform (F3), 95/5 chloroform/eter dietylowy (F4), 93/7 chloroform/etanol (F5), pirydyna (F6). Ostatnią frakcją nazwano pozostałość zaadsorbowaną na wypełnieniu kolumny, ekstrahowaną pirydyną z wykorzystaniem aparatu Soxhleta [44].

Opracowana w 2008 roku technika zakłada precypitację asfaltenów z zastosowaniem kolumny chromatograficznej. Próbkę, pozostałości po destylacji atmosferycznej rozpuszczoną w mieszaninie 1:1 dichlorometan:toluen, dozuje się do stalowej kolumny wypełnionej politetrafluoroetylenem (ang. *Politetrafluoroethylene*, PTFE). Rozdzielanie składników próbki następuje dzięki elucji skokowej z zastosowaniem 4 lub 3 mieszanin. W pierwszym przypadku (procedura 4 stopniowa) uzyskanymi frakcjami są malteny (elucja n-heptanem) oraz cztery frakcje asfaltenów eluowane kolejno: cykloheksanem, toluenem i chlorkiem metylenu (każdy z eluentów przepływał przez kolumnę 15minut). Do rozdzielania z zastosowaniem trzech mieszanin wykorzystano elucję n-heptanem, następnie w minucie: 2-giej cykloheksanem, 15-tej mieszaninę toluen:metanol (98:2), a w 40-tej ponownie n-heptan. Na skutek takiej sekwencji elucji otrzymano 3 frakcje: malteny, oraz asfalteny rozpuszczalne i nierozpuszczalne w cykloheksanie. Jako detektor do badań wykorzystano: detektor UV-vis i odparowalnościowy detektor laserowy rozpraszania światła (ang. *Evaporative Light Scattering Detector*, ELSD) [23, 60].

#### 4. Oznaczanie zawartości asfaltenów

#### 4. Determination of asphaltenes contents

Dzięki zastosowaniu wysokosprawnej chromatografii cieczerwowej (ang. *High Performance Liquid Chromatography*, HPLC) w układzie faz normalnych (ang. *Normal Phase*, NP) możliwe jest określenie składu grupowego produktów naftowych z podziałem na: węglowodory nasycone i aromatyczne, żywice oraz asfalteny (ang. *Saturates, Aromatics, Resins, Asphaltenes*, SARA). Możliwe jest również dalsze podzielenie występujących w próbce związków aromatycznych i niearomatycznych z uwzględnieniem jedno-, dwu-, trój- i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych [61]. W przypadku materiałów zawierających asfalteny bezpośrednia analiza chromatograficzna pozwala na określenie składu w zakresie SAR (ang. *Saturates, Aromatics, Resins*) [62, 63]. Technika HPLC posiada bowiem istotne ograniczenie - nie może być zastosowana w przypadku produktów zawierających asfalteny. Składniki frakcji asfaltenowej ze względu na swoją wysoką polarność trwale adsorbują się na powierzchni sorpcyjnej fazy stacjonarnej w postaci żelu krzemionkowego, a także innych faz do NP, tj. żel krzemionkowy modyfikowany grupami amino propylowymi (NH<sub>2</sub>), której późniejsza regeneracja jest bardzo trudna, a często wręcz niemożliwa. Powszechnie stosowanym detektorem w tej metodyce jest różnicowy detektor refraktometryczny (ang. *Refractive Index Detector*, RID). Dodatkowo w układzie szeregowym można zastosować detektor spektrofotometryczny w zakresie ultrafioletu i światła widzialnego UV-VIS (ang. *Ultraviolet, Visible, UV-VIS*) z matrycą fotodiodową (ang. *Diode Array Detector*, DAD). Umożliwia on identyfikację poszczególnych indywidualów na podstawie widma UV-VIS, a także zwiększenie czułości detekcji w przypadku niskiej zawartości niektórych frakcji. W tym przypadku przed analizą próbki techniką HPLC wykonuje się klasyczne wydzielenie asfaltenów poprzez precypitację z n-heptanu i dokonuje ich oznaczenia metodą grawimetryczną. Alternatywą dla tej metody jest technika cienkowarstwowej chromatografii cieczerwowej sprzężonej z detektorem płomieniowo jonizacyjnego (ang. *Thin Layer Chromatography- Flame Ionization Detector*, TLC-FID). Rozdzielanie ma miejsce na cienkiej warstwie żelu krzemionkowego osadzonego na pręcikach kwarcowych umieszczonych po 6-10 sztuk w specjalnej „ramce”. Po naniesieniu próbki mikrostrzykawką ma miejsce elucja skokowa z zastosowaniem kolejno kilku mieszanin eluentów. Standardowo stosowanymi eluentami są n-heksan, toluen i mieszanina DCM:metanol (95:5 v/v) [64-66]. Po rozwinięciu w danym eluencie, do określonej wysokości czoła eluentu, suszy się pręciki i umieszcza w kolejnej komorze z innym eluentem. Po zakończeniu całej sekwencji wysuszone pręciki umieszczane są w przystawce do detektora FID. Ruchoma głowica przesuwa się wzdłuż wybranego pręcika, a spalane w utleniającym płomieniu grupy związków chemicznych są wykrywane w układzie elektrod detektora jako karbojony. Sygnał detektora FID jest praktycznie proporcjonalny do zawartości poszczególnych grup węglowodorów. Udział każdej z frakcji jest wyznaczany na podstawie oczekiwanego zakresu elucji dla danej grupy metodą prostej normalizacji na podstawie pola powierzchni pików danej grupy w stosunku do sumy pól powierzchni. Zwiększenie dokładności oznaczeń jest możliwe poprzez zastosowanie współczynników korekcyjnych wyznaczonych na podstawie substancji wzorcowych dla poszczególnych grup (SARA). Technika TLC-FID jest najczęściej stosowana do określenia składu grupowego asfaltów i ciężkich destylatów naftowych [67]. W stosunku do innych metod (frakcjonowanie kolumnowe SARA wg normy ASTM D4124) TLC-FID zużywa zdecydowanie mniej rozpuszczalników organicznych i wymaga mniejszego nakładu czasu i pracy. Możliwe jest zarówno określenie składu grupowego wg SARA jak i zbadanie stopnia oczyszczenia już wyizolowanej frakcji asfaltenowej. Jednocześnie, analiza tych drugich powodować może wiele problemów przez wzgląd na obecność dużej ilości związków polarnych, które zatrzymywane są w miejscu nakładania próbki. Dodatkowo, frakcje polarne przez wzgląd na zmienną ilość heteroatomów, a tym samym zmienny współczynnik odpowiedzi detektora FID, komplikują analizę ilościową.

W 2008 roku podjęto próbę opracowania metody przydatnej dla rozdzielania wysokopolarnych frakcji w oparciu o porównanie wielkości nakładanych kropli oraz charakterystykę wykorzystywanych pręcików (żel krzemionkowy, żel krzemionkowy domieszkowany miedzią (II)) i 3 stopniowy program elucji: heksan (90% długości pręcików), heksan:toluen (1:1 v/v, 60%) i DCM:metanol (93:7 v/v, 30%). Stwierdzono, że niosząc 1 µl roztworu (15 mg/ml DCM) w postaci dużej kropli (3,5-4 mm) można uzyskać lepszą rozdzielczość pomiędzy asfaltenami i żywicami niż dla 1-1,5 mm promienia kropli [68]. Autorzy niniejszej pracy, korzystając z doświadczeń prof. M. Kamińskiego, z którego zespołu się wywodzą mają na to zjawisko inny pogląd. Problem rozdzielania mieszanin zawierających asfalteny techniką TLC-FID polega na zjawisku częściowego ograniczenia dostępu niepolarnego rozpuszczalnika jakim jest n-heptan do kropli naniesionej mieszaniny z powodu występowania frakcji asfaltenowej, która nie podlega rozpuszczaniu ani elucji tym rozpuszczalnikiem. Obserwowane zjawisko opisane w pracy [68] jest więc związane ze zwiększeniem dostępu na skutek zwiększenia powierzchni kropli. Jest to podejście w zasadniczym stopniu niezgodne ze „sztuką chromatograficzną”. Rozwiązaniem problemu opracowanym na Politechnice Gdańskiej w zespole prof. Kamińskiego jest zastosowanie sekwencji elucji, w której eluent rozpuszczający asfalteny (mieszanina DCM:metanol 95:5 v/v) jest stosowany jako pierwszy. Elucja ma miejsce na wysokość 2,5 cm. Następnie stosowany jest n-heksan i mieszanina heksan:toluen (90:10 v/v) pozwalająca na rozdzielanie SAR. Frakcja asfaltenowa pozostaje do końca sekwencji na wysokości 2,5 cm.



## 5. Wnioski końcowe

### 5. Conclusions

Wydzielenie asfaltenów z surowca nastąpić może po kilku do nawet kilkunastu godzinach kontaktu z czynnikiem precypitującym. Najczęściej gdy precypitacja odbywa się „na zimno”, to znaczy w temperaturze pokojowej, czas kontaktu surowca z rozpuszczalnikiem wynosi od 12 do 72 godzin, natomiast gdy odbywa się w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika od 0,5 do 3 godzin. Poza temperaturą, w której dochodzi do ustalenia się równowagi pomiędzy składnikami ważna, ze względu na rozpuszczalność frakcji asfaltowej, jest temperatura samej filtracji. Ilość wydzielonych asfaltenów maleje monotonicznie wraz ze wzrostem temperatury, a efekt ten ma głównie znaczenie w temperaturach poniżej 160°C. Ze zmianą temperatury zmienia się także wygląd asfaltenów.

Kolejnym parametrem determinującym właściwości fizykochemiczne wydzielonej frakcji jest proporcja surowca i dodawanego czynnika precypitującego. Wydajność precypitacji rośnie wraz ze wzrostem proporcji surowiec-rozpuszczalnik do ok. 1:20 (% wagowego), aż osiągnie pleteu przy stosunku ok. 1:40. Wykorzystanie do precypitacji mniejszej ilości czynnika precypitującego bądź użycie czynnika lotnego może spowodować współstrącenie frakcji żywicznej, dlatego bardzo ważna jest procedura przemywania/oczyszczania powstałego osadu. W tym celu wykorzystuje się między innymi reprecypitację, ekstrakcję ciec-z-ciało stałe i wielokrotne przemywanie osadu świeżymi porcjami precypitanta. Dodatkowo dla zapewnienia lepszej wymiany masy pomiędzy składnikami można wspomóc proces precypitacji działaniem promieniowania ultradźwiękowego lub zastosować rozpuszczalnik pierwotny próbki.

Stosując odpowiednią procedurę możliwe jest więc otrzymanie asfaltenów o z góry zaplanowanych właściwościach fizykochemicznych. Ponadto w razie potrzeby lub dla wyizolowania węższej frakcji możliwe jest zastosowanie frakcjonowania, a kontrola czystości frakcji odbywać się może z zastosowaniem jednej z opisanych metodyk analizy ilościowej

## Podziękowania

### Acknowledgements

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

## 6. Literatura

### References

- [1] J. G. Speight, "Chemical composition," in *The chemistry and technology of petroleum*, 3rd edition, Nowy Jork, Marcel Dekker, 1999, pp. 187-243.
- [2] K. H. Altgelt and M. M. Boduszynski, "Structural group characterization of heavy petroleum fractions," in *Composition and analysis of heavy petroleum fractions*, Nowy Jork, Marcel Dekker, 1994, pp. 159-199.
- [3] O. C. Mullins, "The modified Yen model," *Energy & Fuels*, vol. 24, pp. 2179-2207, 2010.
- [4] J. G. Speight, "Petroleum asphaltenes part 1: Asphaltenes, resins and the structure of petroleum," *Oil Gas Science Technology*, vol. 59, pp. 467-477, 2004.
- [5] J. G. Speight, "The chemical and physical structure of petroleum: effects on recovery operations," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 22, pp. 3-15, 1999.
- [6] M. L. Greenfield and D. D. Li, "Chemical compositions of improved model asphalt systems for molecular simulations," *Fuel*, vol. 115, pp. 347-356, 2014.
- [7] F. S. Rostler and H. W. Sternberg, "Compounding rubber with petroleum products, correlation of chemical characteristics with compounding properties and analysis of petroleum products used as compounding ingredients in rubber," *Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 41, pp. 598-608, 1949.
- [8] F. Kumata and H. Seki, "Deactivation of hydrodesulfurization catalysts for resids: Effect of hydrodemetallization operation conditions," *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 126, pp. 357-364, 1999.
- [9] H. D. Dettman, J. P. Jahnke, R. K. Prud'home and J. F. Tinsley, "Waxy gels with asphaltenes 1: characterization of precipitation, gelation, yield stress, and morphology," *Energy & Fuels*, vol. 23, pp. 2056-2064, 2009.
- [10] J. F. Rovani, M. M. Sanderson and J. F. Schabron, "Pavement performance and prediztion symposium," in *Optimized asphaltene determinator and waxphaltene determinator separations for rapid characterization of asphalt binders*, Laramie, 2010.

- [11] ASTM D 2007 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.
- [12] ASTM D 4124 Standard test methods for separation of asphalt into four fractions, 2001.
- [13] ASTM D 6560 Standard test method for determination of asphaltenes (heptane insolubles) in crude petroleum and petroleum products, 2000.
- [14] ASTM D 893 Standard test method for insolubles in used lubricating oils, 2002.
- [15] J. Marcusson, "Zur unterscheidung von natur und kunst asphalt," *Zeitschrift für Angewandte Chemie*, vol. 29, pp. 21-25, 1916.
- [16] J. Ancheyta, G. Centeno, J. A. Garcia, G. Morroquin, E. Tenorio, A. Torres and F. Trejo, "Extraction and characterization of asphaltenes from different crude oils and solvents," *Energy & Fuels*, vol. 16, pp. 1121-1127, 2002.
- [17] O. G. Strieter, "Method for determining the components of asphalts and crude oils," *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, vol. 26, pp. 415-418, 1941.
- [18] G. O'Donnell, "Separating asphalt into its chemical constituents," *Analytical Chemistry*, vol. 23, pp. 894-898, 1951.
- [19] L. R. Kleinschmidt, "Chromatographic method for the fractionation of asphalt into distinctive groups of components," *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, vol. 54, pp. 163-166, 1955.
- [20] E. Buenrestro-Gonzalez, H. Groenzin, C. Lira-Galeana and O. C. Mullins, "The overriding chemical principles that define asphaltenes," *Energy & Fuels*, vol. 15, pp. 972-978, 2001.
- [21] E. Hong and P. Watkinson, "A study of asphaltene solubility and precipitation," *Fuel*, vol. 83, pp. 1881-1887, 2004.
- [22] S. I. Andersen, A. Keul and E. Stenby, "Variation in composition of subfractions of petroleum asphaltenes," *Petroleum Science and Technology*, vol. 15, pp. 611-645, 1997.
- [23] E. Buenrostro-Gonzalez, A. Gil-Villegas, C. Lira-Galena and J. Wu, "Asphaltene precipitation in crude oils: Theory and experiments," *American Institute of Chemical Engineers Journal*, vol. 50, pp. 2552-2570, 2004.
- [24] M. Fossen, H. Kallevik, K. D. Knudsen and J. Sjoblom, "Asphaltenes precipitated by two-step precipitation procedure. 1. Interfacial tension and solvent properties," *Energy & Fuels*, vol. 21, pp. 1030-1037, 2007.
- [25] B. Dabir, M. Nematy, A. R. Mehrabi, H. Rassamdana and M. Sahimi, "Asphalt flocculation and deposition III. The molecular weight distribution," *Fuel*, vol. 75, pp. 1633-1645, 1996.
- [26] B. Dabir, M. Farhani, N. Nematy, H. Rassamdana and M. Sahimi, "Asphalt flocculation and deposition I. The onset of precipitation," *American Institute of Chemical Engineers Journal*, vol. 42, pp. 10-22, 1996.
- [27] S. D. Bhagot, S. Z. Erhan, C. D. Sharma and B. K. Sharma, "Maltenes and asphaltenes of petroleum vacuum residues: physico-chemical characterization," *Petroleum Science and Technology*, vol. 25, pp. 93-104, 2007.
- [28] G. A. Mansoori, M. Shariaty-Niassa and D. Vazquez, "Polidispersity of heavy organics in crude oils and their role in oil well fouling," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 58, pp. 375-390, 2007.
- [29] G. A. Mansoori and D. Vazquez, "Identification and measurement of petroleum precipitates," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 26, pp. 49-55, 2000.
- [30] G. Gonzalez, E. F. Lucas and M. A. Sousa, "Asphaltenes precipitation from crude oil and hydrocarbon media," *Energy & Fuels*, vol. 20, pp. 2544-2551, 2006.
- [31] Y. Gu, P. Luo and X. Wang, "Characterization of asphaltenes precipitated with three light alkanes under different experimental conditions," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 291, pp. 103-110, 2010.
- [32] S. Acevedo, I. Layrisse, B. Mendez, H. Rivas and A. Rojas, "Asphaltenes and resins from the Orinoco basin," *Fuel*, vol. 64, pp. 1741-1747, 1985.
- [33] K. Akbarzadeh, H. Alboudwarej, J. Beck, W. Y. Svrcek and H. W. Yarranton, "Regular solution model for asphaltene precipitation from bitumens and solvents," *American Institute of Chemical Engineers Journal*, vol. 49, pp. 2948-2956, 2003.
- [34] K. Akbarzadeh, H. Alboudwarej, J. Beck, W. Y. Svrcek and H. W. Yarranton, "Sensitivity of asphaltene properties to separation techniques," *Energy Fuel*, vol. 16, pp. 462-469, 2002.
- [35] S. Acevedo, A. Amorin, G. Escobar, J. Pinnate and M. A. Ranaudo, "Observations about the structure and dispersion of petroleum asphaltenes aggregates obtained from dialysis fractionation and characterization," *Energy & Fuels*, vol. 11, pp. 774-778, 1997.
- [36] R. B. Fisher, J. E. Hunt, J. T. Miller, P. Thiyagarajan and R. E. Winans, "Subfractionation and characterization of Maya asphaltene," *Energy & Fuels*, vol. 12, pp. 1290-1298, 1998.
- [37] R. Alvarez, J. N. Bolanos, J. Douda and M. E. Llanos, "Structure of Maya asphaltene-resin complexes through the analysis of Soxhlet extracted fractions," *Energy & Fuels*, vol. 18, pp. 736-742, 2004.
- [38] L. A. Alcazar-Vara, E. Buenrostro-Gonzalez and J. A. Garcia-Martinez, "Effect of asphaltenes on equilibrium and rheological properties of waxy model systems," *Fuel*, vol. 93, pp. 200-212, 2012.

- [39] M. Barcenas, E. Buenrostro-Gonzalez, Y. Duda, P. Orea and L. S. Zamudio-Rivera, "Study of medium effect on asphaltene agglomeration inhibitor efficiency," *Energy & Fuels*, vol. 22, pp. 1917-1922, 2008.
- [40] P. Fotland, E. Gilje, H. Hoiland and O. Bjoroy, "Asphaltene precipitation from athabasca bitumen using an aromatic diluent: A composition to standard n-alkane liquid precipitants at different temperatures," *Energy & Fuels*, vol. 26, pp. 2648-2654, 2012.
- [41] R. L. Hubbard and K. E. Stanfield, "Determination of asphaltenes, oils, and resins in asphalt," *Analytical Chemistry*, vol. 20, pp. 460-465, 1948.
- [42] D. L. Mitchell and J. G. Speight, "The solubility of asphaltenes in hydrocarbon solvents," *Fuel*, vol. 52, pp. 149-152, 1973.
- [43] R. Altoe, L. C. M. Cirilo, G. Gonzalez, H. E. Lopes, E. F. Lucas, M. C. K. de Oliveira and C. Teixeira, "Solution behavior of asphaltic residues and deasphalted oil prepared by extraction of heavy oil," *Colloid Surface A*, vol. 445, pp. 59-66, 2014.
- [44] J. Bermejo, M. Granda, R. Menendez and J. M. D. Tascon, "Comparative analysis of pitches by extrography and thermal analysis techniques," *Carbon*, vol. 32, pp. 1001-1010, 1994.
- [45] J. Czarniecki, T. Dabros, J. Sjoblom, P. Tchoukov, Z. Xu and F. Yang, "Role of asphaltenes in stabilizing thin liquid emulsion films," *Langmuir*, vol. 30, pp. 3024-3033, 2014.
- [46] C. W. Anglea, H. Hamza, Y. Long and L. Lue, "Precipitation of asphaltenes from solvent-diluted heavy oil and thermodynamic properties of solvent-diluted heavy oil solutions," *Fuel*, vol. 85, pp. 492-506, 2006.
- [47] J. Ancheyta, G. Centeno and F. Trejo, "Precipitation, fractionation and characterization of asphaltenes from heavy and light crude oils," *Fuel*, vol. 83, pp. 2169-2175, 2004.
- [48] S. Fogler, V. Nalwaya, P. Piumsombon and V. Tantayakom, "Studies on asphaltenes through analysis of polar fractions," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 38, pp. 964-972, 1999.
- [49] G. Que, H. Shan, C. Yang and L. Zhang, "Dipole moment variation of a petroleum residue during catalytic and thermal upgrading," *Energy & Fuels*, vol. 23, pp. 2086-2089, 2009.
- [50] S. I. Andersen, E. Buenrostro-Gonzalez, J. A. Garcia-Martinez and C. Lira-Galeana, "Solubility/molecular structure relationship of asphaltenes in polar and nonpolar media," *Energy & Fuels*, vol. 16, pp. 732-741, 2002.
- [51] D. M. Barrera, D. P. Ortiz and H. W. Yarranton, "Molecular weight and density distributions of asphaltenes from crude oils," *Energy & Fuels*, vol. 27, pp. 2474-2487, 2013.
- [52] K. L. Gawrys, P. K. Kilpatrick and P. Matthew Spiecker, "Aggregation and solubility behavior of asphaltenes and their subfractions," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 267, pp. 178-193, 2003.
- [53] A. Furuta, M. Imamura, S. Sahara and M. Tojima, "Effect of heavy asphaltene on stability of residual oil," *Catalysis Today*, vol. 43, pp. 347-351, 1998.
- [54] L. Li, Y. Li, J. Wang, C. Yang, G. Yang and L. Zhang, "Study on the polarity, solubility, and stacking characteristics of asphaltenes," *Fuel*, vol. 128, pp. 366-372, 2014.
- [55] A. Boukir, P. Doumenq, M. Guiliano and G. Mille, "Supercritical fluid extraction of bal 150 crude oil asphaltenes," *Energy & Fuels*, vol. 14, pp. 89-94, 2000.
- [56] J. Bermejo, M. Granda, R. Menendez and S. R. Moineiro, "Application of extrography for characterization of coal tar and petroleum pitches," *Fuel*, vol. 69, pp. 702-705, 1990.
- [57] R. H. Filby and F. S. Jacobs, "Liquid chromatographic fractionation of oil-sand and crude oil asphaltenes," *Fuel*, vol. 62, pp. 1186-1192, 1983.
- [58] T. Miao, E. Rogel, M. Roye and J. Vien, "Comparing asphaltenes: Deposit versus crude oil," *Fuel*, vol. 147, pp. 155-160, 2015.
- [59] G. P. Blumer, H. W. Kleffner, W. Lucke and M. Zander, "Fractionation of coal-tar pitch by extrography," *Fuel*, vol. 59, pp. 600-602, 1980.
- [60] J. F. Rovani Jr, M. M. Sanderson and J. F. Schabron, "Asphaltene determination method for automated on-column precipitation and redissolution of percondensed aromatic asphaltene components," *Energy & Fuels*, vol. 24, pp. 5984-5996, 2010.
- [61] E. Gilgenast, M. Kaminski and R. Kartanowicz, "Group-type analysis of middle distillates by test metod IP-391/ EN-12916/ ASTM D 6379 in terms of resolution and selectivity of chromatographic columns," *Chemia Analityczna*, vol. 52, pp. 265-280, 2007.
- [62] N. Aske, H. Kallevik and J. Sjoblom, "Determination of saturate, aromatic, resin, and, asphaltenic (SARA) components in crude oils by means of infrared and near-infrared spectroscopy," *Energy & Fuels*, vol. 15, pp. 1304-1312, 2001.
- [63] E. Buenrostro-Gonzalez, C. A. Islas-Flores and C. Lira-Galeana, "Comparisons between open column chromatography and HPLC SARA fractionations in petroleum," *Energy & Fuels*, vol. 19, pp. 2080-2088, 2005.
- [64] T. Górecki, J. Gudebska, M. Kamiński and R. Kartanowicz, "Optimized conditions for hydrocarbon group type analysis of base oils by thin-layer chromatography-flame ionization detection," *Journal of Chromatography A*, vol. 991, pp. 255-266, 2003.
- [65] A. F. Nikolaides, *Bituminous mixtures and pavements VI*, Londyn: Taylor & Francis, 2015.

- [66] M. K. Sharma and T. F. Yen, Asphaltene particles in fossil fuel exploration, recovery, refining, and production processes, Nowy Jork: Plenum Press, 1994.
- [67] PN-EN 12916, Przetwory naftowe- Oznaczanie grup węglowodorów aromatycznych w średnich destylatach- Metoda wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detektorem współczynnika załamania światła, 2008.
- [68] C. Jiang, S. R. Larter, K. J. Noke and L. R. Snowdon, "TLC-FID (Iatroscan) analysis of heavy oil tar sand samples," Organic Geochemistry, vol. 39, pp. 1210-1214, 2008.