

V. Chromatograficzna analiza biokomponentów paliw silnikowych.

Zasadniczo rozważając realnie stosowane biokomponenty paliw silnikowych możemy ograniczyć się do alkoholi C₂-C₄ w przypadku paliw do silników z zapłonem iskrowym (benzynowych) i estrów metylowych lub etylowych kwasów tłuszczowych (EMKT) jeśli chodzi o silniki z zapłonem samoczynnym (wysokopreznych).

Przedmiotem wykonywanych przez Państwa ćwiczeń będzie analiza chromatograficzna składu mieszaniny alkoholi C₁-C₅, potencjalnych komponentów paliw silnikowych. Część praktyczną ćwiczeń zasadniczo ma na celu zapoznanie Państwa z ważną techniką instrumentalną jaką jest niewątpliwie Chromatografia Gazowa (GC) oczywiście nie tracąc z oczu merytorycznego zadania ćwiczeń. Stąd zadaniem Państwa będzie przyswojenie sobie wiedzy zarówno z podstaw GC jak i elementarnych wiadomości o roli, wadach i zaletach „alkoholowych” komponentów paliw silnikowych. Ich samych jako indywidualów chemicznych jak i mieszanin z węglowodorami, bazy produkcyjnej paliw silnikowych

1. Wstęp.

Metanol jest ważnym półproduktem przemysłu organicznego. Stanowi podstawowy surowiec do produkcji m. in. aldehydu mrówkowego i kwasu octowego. Szerokie zastosowanie znalazły w ostatnich latach pochodne metanolu jako komponenty paliw motorowych: eter metylowo t-butyłowy (MTBE) i estry metylowe kwasów tłuszczowych (EMTB). Bezpośrednie zastosowanie metanolu jest niewielkie z uwagi na jego trujące właściwości. Dawka śmiertelna metanolu to około 50 g. W organizmie utlenia się do niezwykle szkodliwych – aldehydu i kwasu mrówkowego. Zwierzęta są z reguły bardziej odporne na działanie metanolu – człowiekowi brak odpowiednich enzymów, co hamuje metabolizm tego związku.

Metanol LO = 120; bardzo trujący b. łatwo się rozdziela nawet przy śladach wody, generalnie nie stosowany; droższy od etylowego; doskonały do produkcji eterów. 50% metanolu to tlen – stąd niska wartość opałowa a wysokie Q_{par}, oziebia gaznik, który trzeba podgrzewać. Przy wtrysku to nie istotne. Półspalony tworzy HCOOH.

Etanol. Główne zastosowania to:

- przemysł spirytusowy
- doskonały nieszkodliwy dla człowieka i środowiska naturalnego rozpuszczalnik w przemyśle spożywczym, kosmetycznym, farmaceutycznym

- zasadniczy składnik tradycyjnych płynów do mycia szyb
- komponent paliw do silników z zapłonem iskrowym
- surowiec do produkcji octanu etylu (rozpuszczalnik lakierów nitrocelulozowych)

Powszechne stosowanie alkoholu etylowego ogranicza jego „przydatność spożywcza” (już Noe miał kłopoty) co implikuje konieczność stosowania akcyzy, windującej cenę tego związku do niebotycznego poziomu.

Etanol LO = 113 (liczba oktanowa) – powszechnie stosowany składnik paliw. Teoretycznie silnik może pracować na samym i to 96% - ale trzeba zmienić jego konstrukcję

Izopropanol, produkowany jest na drodze hydratacji propenu, jest najczęściej stosowany jako bezakcyzowy zamiennik etanolu (w większym stopniu niż n-propanol, bo jest znacznie droższy). Nie jest silnie trująca, ale do spożycia nie nadaje się. Stąd może być dystrybuowany w wyrobach bez specjalnego nadzoru. Izopropanol LO = 108; bardzo drogi składnik paliw choć bez akcyzy.

Wszystkie 4 alkohole C₁-C₃ mają podobne właściwości fizykochemiczne i organoleptyczne. Są przezroczystymi cieczami o małej lepkości, zbliżonym zapachu i smaku, nieograniczenie mieszającymi się z wodą. Łatwo jest więc się pomylić! Nie zawiodą nas tylko rzetelne procedury analityczne.

Alkohole C₄-C₅ to już ciecze o konsystencji oleistej, słabo rozpuszczalne w wodzie i zapachu określanym jako wstretny. Są trujące. Dawka L₅₀ dla na przykład izobutanolu wynosi około 100 g.

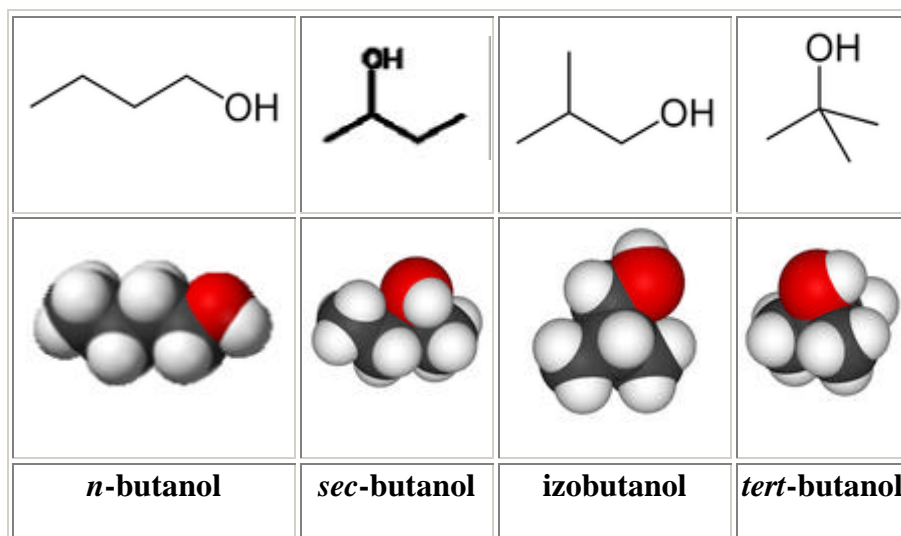
Butanole i pentanole. W małych ilościach powstają w procesie fermentacji alkoholowej węglowodanów (odpadowe fuzle). Dlatego mogą stanowić składnik nie rektyfikowanych napojów alkoholowych – niekiedy pożądanym ze względu na specyficzną nutę zapachową, ale tylko w minimalnych ilościach. Największe zastosowanie ma n-butanol. Jego estry z kwasem ftalowym to dominujący na rynku plastyfikator polimerów. Izobutanol powstający jako produkt uboczny przy produkcji n-butanolu jest zwykle wykorzystywany jako komponent rozpuszczalników.

Butanole LO ~ 87; bardzo dobre składniki paliw i bardzo drogie. Mają konsystencje oleista. Dobre współrozpuszczalniki dla lekkich alkoholi w węglowodorach.

Od lat 50. butanol produkowany jest przede wszystkim z propylenu (synteza OKSO). Może być produkowany także w drodze fermentacji z biomasy roślinnej (do lat 50. była to główna metoda produkcji butanolu), zazwyczaj słomy, ale również dowolnych innych odpadów

roślinnych zwierających węglowodany. Proces ten odbywa się z udziałem bakterii *Clostridium acetobutylicum* i pozwala na uzyskiwanie butanolu o stężeniu do 7%.

Butanol może występować w czterech formach izomerycznych.



2. Etanol w paliwach

Etanol otrzymywany jest na drodze fermentacyjnej przeróbki zbóż i ziemniaków. Dla podkreślenia jego pochodzenia jest często nazywany bioetanolem. Etanol paliwowy produkowany jest w dwu etapach. Najpierw wytwarza się tak zwana surówka (fermentacja, destylacja) o zawartości około 90% etanolu. Surówka ta odwadniana jest metodą destylacji azeotropowej z cykloheksanem lub metodą adsorpcji wody na zeolitach. Dodatek etanolu do benzyny daje:

- wzrost liczby oktanowej o około 2 przy zawartości etanolu, 5% objętościowych
- pozytywny efekt ekologiczny

Badania emisji spalin zasilanych benzyna z zawartością związków tlenowych wykazały”:

- redukcje zawartości tlenku węgla, CO, 18-30%
- spadek zawartości węglowodorów, 3-7%
- ale wzrost tlenków azotu NO_x, o 54%

ZALETY

- możliwość rolniczego wykorzystania terenów „skazonych”, likwidacja „klesk urodzaju” produkcji roślinnej
- obniżenie emisji w spalinach węglowodorów, tlenku węgla

- poprawa składu „oktanowego paliw” - redukcja ołowiu i aromatów
- odnawialność produkcji

WADY

- łatwe rozwarstwianie się mieszanek paliwowych
- droga produkcja
- niska wartość opałowa
- „nadłotność” roztworów z węglowodorami - azeotropy, zrywanie wiązań wodorowych alkoholu
- wzrost emisji aldehydów, tlenków azotu
- korozyjność
- słaba smarność
- destrukcja gleby przy zbyt intensywnej uprawie

3. Chromatografia gazowa

Proszę, żadną miarą nie traktować poniżej zamieszczonego krótkiego tekstu jako kompendium wiedzy z chromatografii gazowej!!! Tu zostanie zasygnalizowanych tylko kilka zagadnień bezpośrednio związanych z wykonywanymi ćwiczeniami.

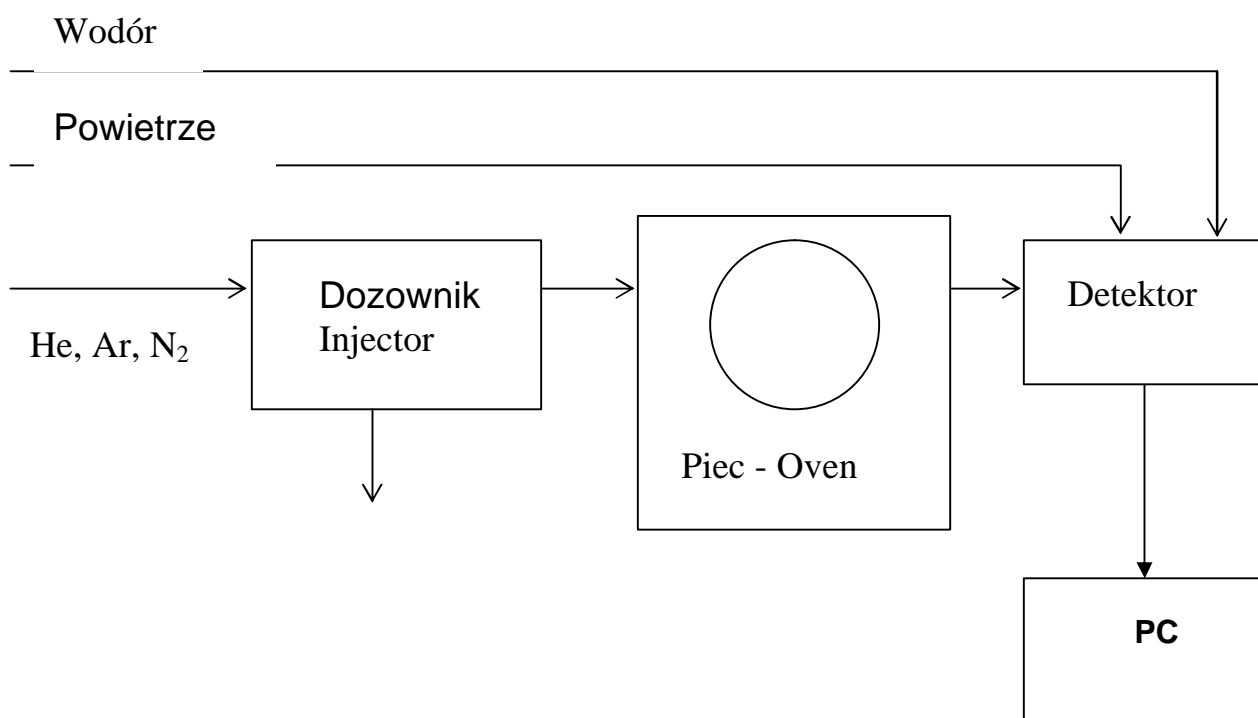
GC jest instrumentalną metodą rozdzielania mieszanin związków chemicznych w stanie gazowym, a więc takich które możemy przeprowadzić w stan pary bez rozkładu termicznego! Metoda daje informacje jakościowe i ilościowe o składzie analizowanych mieszanin z rzadko spotykana w technice efektywnością rozdzielczą.

Gaz nosny. Transportuje analizowaną próbkę od dozownika do detektora. Wymagany inertny, najlepszy w większości przypadków jest hel, ale i najdroższy. Wpływa istotnie na efektywność rozdzielania analizowanych mieszanin. Gazy różnią się m. in. lepkością, przewodnictwem cieplnym, reaktywnością chemiczną. My używamy azotu.

Dozownik. Tu wprowadza się próbkę do układu analitycznego. Na przykład mikrostrzykawka poprzez membrany z inertnego kauczuku. W dozowniku próbka odparowuje i dalej przemieszcza się w strumieniu gazu nosnego. Dozowniki mają bardzo niekiedy złożoną konstrukcję i spełniają specjalne zadania. Często stosowane są automaty, tak zwane

autosamplery. Istotne znaczenie ma temperatura pracy dozownika. Za niska, nie zapewnia odparowania próbki, za wysoka może ją rozłożyć. Zwykle nie cała wprowadzona próbka do detektora poddawana jest analizie. Gaz nosny jest dzielony i część wyprowadza się na zewnątrz. Ta procedura w pewnym sensie zastępuje rozcieńczanie analizowanej próbki do wymaganego poziomu. Stosunek podziału strumienia analizowanego/strumienia opuszczającego aparaturę nazywany jest splitem. Pamiętajmy! – im większy split, tym mniejszy próg wykrywalności, co wcale nie znaczy, że optymalny jest jak najmniejszy.

Schemat blokowy GC-FID



Piec. W piecu znajduje się kolumna chromatograficzna, w której przebiega zasadniczy proces rozdzielania analizowanych mieszanin. Rola pieca jest utrzymywanie kolumny w precyzyjnie zaprogramowanej temperaturze. Kilka uwag odnośnie temperatury analizy, obok rodzaju kolumny najważniejszego parametru:

- wyższa temperatura to krótszy czas retencji (czas analizy)
- niższa temperatura podnosi efektywność rozdzielania
- temperatura zbyt niska to długi czas analizy i nieostre sygnały w detektorze („rozwleczone” piki)

- im temperatura wyższa tym lepkość gazy wyższa, zwiększają się opory przepływu przez kolumnę, spada przepływ gazu.

Kolumny kapilarne. – „Siała napędowa” procesu rozdzielania substancji w kolumnie chromatograficznej są różnice w ich temperaturach wrzenia i fizykochemiczne oddziaływanie z materiałem, zwykle polimerowym pokrywającym powierzchnię wewnętrzną kolumny, ich wzajemne powinowactwo. Pamiętajmy, wybierając rodzaj kolumny, że podobne oddziałuje najsilniej z podobnym. Silnie polarne związki przechodzą przez niepolarną kolumnę jak przez „pustą rurę” bez najmniejszej skłonności do rozdzielania. Obecnie standardowo używa się kolumn kapilarnych – są to kwarcowe rurki o długości nawet kilkudziesięciu metrów, wewnątrz pokryte fazą aktywną a na zewnątrz elastycznym polimerem podnoszącym ich trwałość mechaniczną.

Przykłady kolumn chromatograficznych

HP – 1 – niepolarna – 100% olej metylosilikonowy, analiza węglowodorów

HP – 5 – słabo polarna – 95% olej metylosilikonowy, 5% olej fenylosilikonowy, aromaty, chloroalkany, odporne na wysokie temperatury, do 360°C

HP – INNOWAX – mocno polarna, związki tlenowe. Pracuje do 260°C.

HP Chiral – β – Cyclodextrin - chiralna, rozdziela izomery optyczne

Parametry pracy kolumn GC:

- rodzaj wypełnienia
- długość kolumny [5 – 100 m] - length
- średnica wewnętrzna [0,1 – 0,53 mm] – ID
- grubość fazy aktywnej [~01-05 μm] – film thickness

Bardziej sprawna kolumna to: długa i o małej średnicy. Ale taka kolumna to zwykle długi czas analizy i mniej stabilna praca.

Detektor FID. Doskonały detektor do analizy węglowodorów. Zasadniczym elementem detektora jest palnik wodorowy (stad wodór i powietrze w naszym GC). Palący się płomień wodoru w detektorze ma określone, mierzone przez układ przewodnictwo elektryczne. W chwili gdy do płomienia dotrze ze strumieniem gazu nosnego nasza próbka, przewodnictwo gwałtownie zmienia się. Ta zmiana wyrażana zwykle w mV jest źródłem tworzenia się sygnałów w detektorze, rejestrowanych następnie przez odpowiedni układ elektroniczny.

Zasadnicze parametry pracy detektora to: temperatura, dopływ powietrza i wodoru.

4. Wykonanie ćwiczenia.

Cwiczenie polega na oznaczeniu składu mieszaniny ciekłych związków, w skład której mogą wchodzić następujące alkohole (w nawiasie podano nazwy zwyczajowe):

- Metanol - CH_3OH , $t_w = \sim 65^\circ\text{C}$
- Etanol - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $t_w = \sim 78^\circ\text{C}$
- Propan-1-ol - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $t_w = \sim 97^\circ\text{C}$
- Propan-2-ol (izopropanol) - $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$, $t_w = \sim 82^\circ\text{C}$
- Butan-1-ol (n-butanol) - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $t_w = \sim 118^\circ\text{C}$
- Butan-2-ol (sec-butanol) - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$, $t_w = \sim 98^\circ\text{C}$
- 2-Metylopropan-1-ol (izobutanol) - $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$, $t_w = \sim 108^\circ\text{C}$
- 2-Metylopropan-2-ol (tert-butanol) - $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$, $t_w = \sim 83^\circ\text{C}$
- Pentan-1-ol (alk. amyłowy) - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $t_w = \sim 137^\circ\text{C}$

Analiza składu nawet złożonych mieszanin alkoholi jest zadaniem typowym dla chromatografii gazowej. Analizy GC są podstawą identyfikacji na przykład pochodzenia alkoholi, w tym wykrywania „podróbek”. Właśnie na podstawie porównania składu substancji towarzyszących głównemu składnikowi, alkoholowi etylowemu (wyższych alkoholi, estrów, aldehydów, ketonów). Zwykle analizie przeprowadza się na kolumnie o wysokiej polarności. Próbkę w odpowiednio małej ilości ($\sim 0,1\mu\text{l}$) można podawać do dozownika aparatu bez rozpuszczalnika stosując odpowiednio duży split (1:50-100).

Dozownik:

- objętość dozowanej próbki 0,1-0,2 μl
- gaz nosny: azot
- split: 1:50-100
- temperatura dozownika: 250°C

Kolumna:

- HP-Innowax, 20m, ID 0,32 mm
- stały przepływ 1,2 ml/min

Program temperaturowy:

- start 45°C – 4,3 min
- narost 20°C/min do 100°C
- 100°C – 8 min

Detektor:

- temperatura 280°C
- przepływ H₂ – 40ml/min
- przepływ N₂ – 25ml/min
- przepływ powietrza – 40ml/min

Procedura analityczna

Pierwszym krokiem analitycznym jest określenie czasu retencji poszczególnych alkanoli. Student ma do dyspozycji kilka próbek czystych alkoholi. Należy wykonać po kolei ich analizy chromatograficzne i notując czas retencji każdego związku.

Następnie sporządzamy wzorcowa mieszaninę analizowanych alkoholi. W tym celu nadważamy na wadze analitycznej, do jednej fiołki, po kilkadziesiąt mg analizowanych alkoholi (1-2 krople), z dokładnością do 0,1 mg – staramy się wszystkie czynności wykonać szybko ale precyzyjnie, aby uniknąć strat w wyniku odparowania. Mieszaninę wzorcowa poddajemy analizie chromatograficznej w standardowych warunkach. Położenie sygnałów poszczególnych związków identyfikujemy na podstawie wcześniej określonych czasów retencji. Dzielnik następnie zawartość % analizowanych związków w mieszaninie przez powierzchnię generowanego przez niego sygnału detektora otrzymujemy wskaźniki będące podstawą analizy ilościowej nieznanego nam mieszaniny substancji.

Trzecim końcowym krokiem analizy jest wykonanie analizy chromatograficznej nieznanego składnika, określenie jej składu jakościowego na podstawie porównania uzyskanych czasów retencji a czasami retencji wzorca i wykonanie stosownych obliczeń ilościowych składu co wydaje się być zadaniem łatwym. Ale tylko w tym przypadku, gdy założymy, że jedynymi składnikami analizowanej próbki są możliwe przez nas do zidentyfikowania alkohole. W innym przypadku konieczne jest posłużenie się metodą z zastosowaniem odpowiedniego wzorca wewnętrznego wprowadzanego zarówno do mieszaniny wzorcowej jak i analizowanej próbki.