Analiza asfaltena i goriva

Miloš, Bruno

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:827628

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

Sveučilište u Zagrebu

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Kemijski odsjek

Bruno Miloš

Student 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

ANALIZA ASFALTENA I GORIVA

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za Analitičku kemiju

Mentor rada: prof. dr. sc. Predrag Novak

Zagreb, 2023. godina.

Datum predaje prve verzije Završnog rada: 21. kolovoz 2023.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

Mentor rada: Prof.dr.sc. Predrag Novak Potpis:

SADRŽAJ

SAŽETAK VI

§ 1. UVOD VII

1.1. Asfalteni vii

1.2. Spektrometrija masa viii

1.3. Spektroskopija UV/VIS ix

§ 2. ANALIZA ASFALTENA XI

2.1. Analiza asfaltena pomoću spektrometrije masa xi

2.2. Analiza asfaltena pomoću spektroskopije UV/VIS xv

2.3. Zaključak xviii

§ 3. LITERATURNI IZVORI XIX

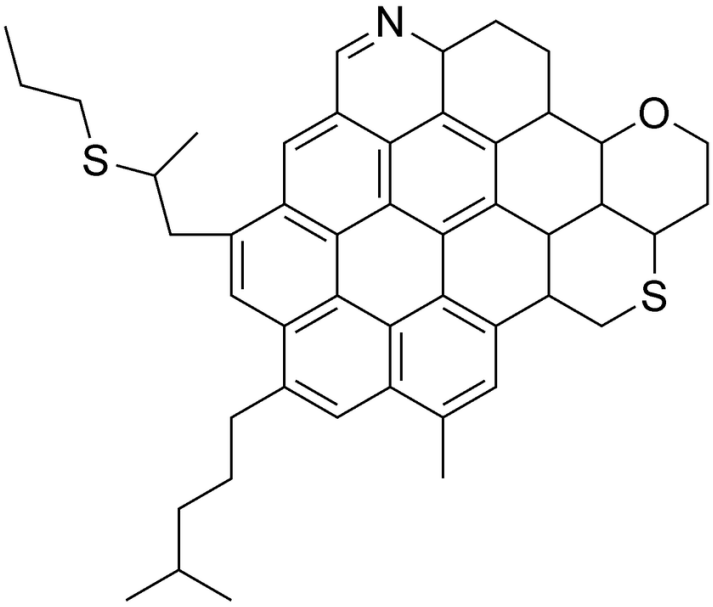
SAŽETAK

Instrumentne analitičke metode postale su jedne od najvažnijih metoda kemijske analize. Spektroskopske i spektrometrijske metode temelje se na interakciji tvari i elektromagnetnog zračenja. Ako mjerimo smanjenje intenziteta upadnog zračenja koristimo apsorpcijske spektroskopske tehnike od kojih su najznačajnije: nuklearna magnetna rezonancija (NMR), mikrovalna spektroskopija (MW), infracrvena spektroskopija (IR) i elektronska spektroskopija (UV/VIS). Spektroskopija masa još je jedna analitička metoda koja ima širu primjenu, a temelji se na ionizaciji uzorka i detekciji nastalih iona Pomoću ovih metoda možemo odrediti fizikalna i kemijska svojstva raznih kemijskih spojeva, ali i uspješnost sinteze spoja. U ovom radu prikazana je primjena spektrometrije masa i spektroskopije UV/VIS u analizi asfaltena. Pokazano je da pomoću spektrometrije masa možemo odraditi sastav asfaltena te odrediti njegove heteroatomne vrste. Također, pomoću spektrometrije masa mogu se razlikovati vrste asfaltena, kao na primjer asflateni dobiveni iz ugljena i asfalteni dobiveni iz nafte. Spektroskopija UV/VIS pokazala je kako se asfalteni adsorbiraju na druge spojeve i kako se asfalteni otapaju u različitim otapalima.

§ 1. UVOD

1.1. Asfalteni

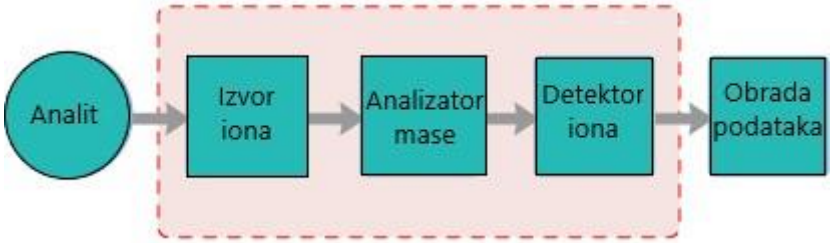
Nafta je smjesa tekućih ugljikovodika. Najčešće je svijetložute ili tamnosmeđe boje te ima karakterističan miris. Većinu masenog udjela čine ugljik (84% - 87%) i vodik (11% - 14%) uz prisutnost sumpora, dušika, kisika i teških metala (željezo, aluminij, kalcij, magnezij i dr.). Najteže i najpolarnije molekule među tim spojevima su asfalteni.[1] Asfalteni su prisutni u naftama u rasponu od 0% do 10% ili više i imaju dramatičan učinak na kemijska i fizikalna svojstva nafte.[2] Asfalteni se definiraju kao frakcija nafte topljivi u toluenu i netopljivi u parafinu.[3] Sadrže aromatske i naftenske jezgre, alifatske lance i heteroatome kao što su kisik, dušik ili sumpor.[4] Polarnost asfaltena uzrokovana je elektronima u sumporu, kisiku i dušiku.[5] Svojstva asfaltena i problemi koje uzrokuje u naftnoj industriji motivirali su njegovo proučavanje.[6] Oni mogu stvarati agregate, mogu se apsorbirati na različite površine, promijeniti površinsku vlažnost, začepiti cjevovode te deaktivirati katalizator.[7]



Slika 1. Primjer molekule asfaltena

1.2. Spektrometrija masa

Spektrometrija masa temelji se na ionizaciji i fragmentaciji molekula uzorka, odabiru pojedinih ioniziranih strukturnih fragmenata te njihovoj detekciji.[8] Postoji više tehnika ionizacije, a najčešće se koriste: ionizacija elektronima, kemijska ionizacija, ionizacija tehnikom MALDI te ionizacija elektroraspršenjem. Spektrometar masa sastoji se od izvora iona, analizatora mase i detektora iona koji je povezan s računskim sustavom za obradu podataka.

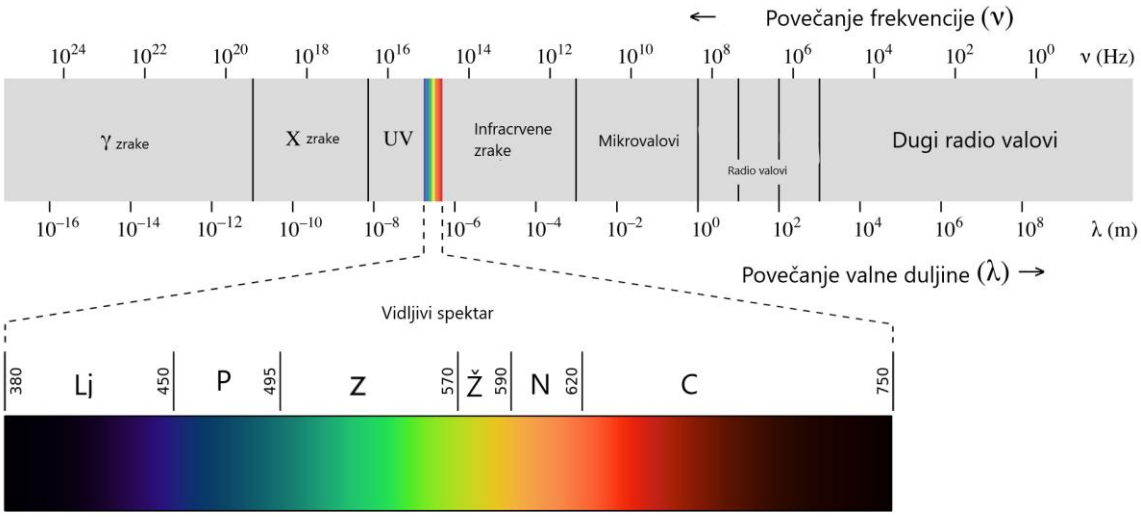


Slika 2. Shematski prikaz spektrometra masa

Tehnika FT-ICR MS (Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry) moćan je alat za istraživanje sastava složenih smjesa.[9] FT-ICR MS koristi više tehnika ionizacije, kao što su ionizacija elektroraspršenjem, desorpcija polja, ionizacija elektronima i atmosferski tlačna fotoionizacija. FT-ICR MS može odrediti sastav širokog spektra vrsta uključujući asfaltene koji se smatraju najsloženijim spojevima u nafti.[10]

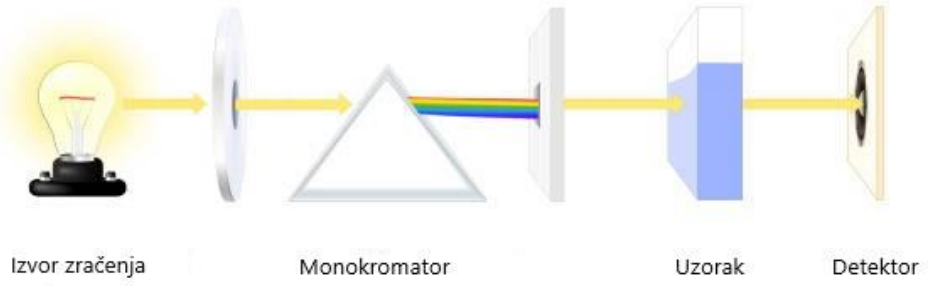
1.3. Spektroskopija UV/VIS

Spektroskopija UV/VIS je instrumentna metoda koja proučava interakciju tvari s ultraljubičastim i vidljivom dijelom elektromagnetnog zračenja.[11] Ultraljubičasto zračenje nalazi se u području valnih duljina 200-400 nm, a vidljivo 400-800 nm.



Slika 3. Spektar elektromagnetnog zračenja.

Zračenje UV/Vis sadrži energiju potrebnu za pobudu valentnih (vanjskih) elektrona u molekuli. Količinu zračenja UV/Vis koje apsorbira molekula u vodenoj otopini mjerimo pomoću spektrofotometra UV/VIS.



Slika 4. Shema spektrofotometra.

Uzorak se stavlja u kivete izrađene od silicija ili kvarca koji su prozirni u području UV/Vis. Postoje jednosnopni i dvosopni spektrofotometri.

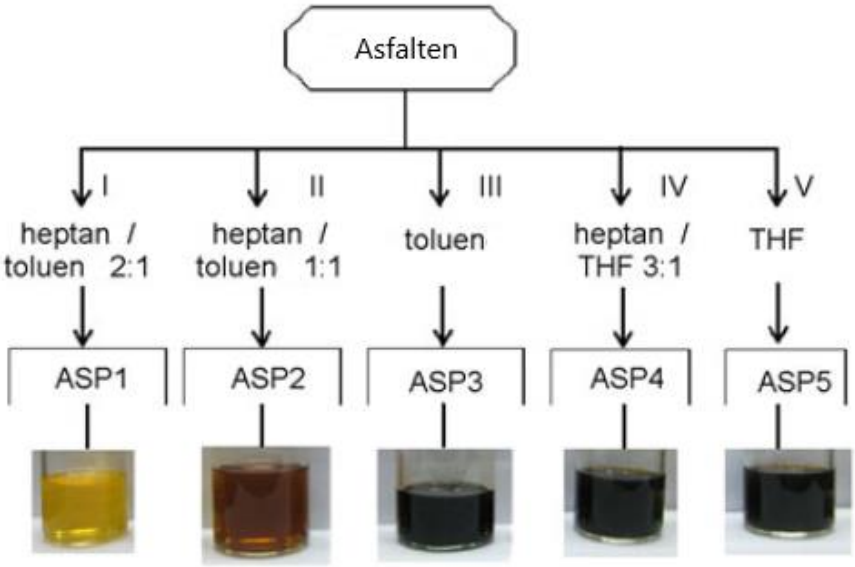
§ 2. ANALIZA ASFALTENA

2.1. Analiza asfaltena pomoću spektrometrije masa

Spektroskopija masa je korisna analitička metoda jer pomoću nje možemo identificirati desetke tisuća nekonvencionalnih spojeva u asfaltenima, razjašnjava broj ugljika u alkilnim lancima, veličine aromatskih jezgri, funkcijske heteroatomske skupine, distribucije molarne mase i interakcije između asfaltena i površina stijena. Također, pomoću spektroskopije masa mogu se razlikovati strukture molekula asflatena ddobivenih iz ugljena i nafte.

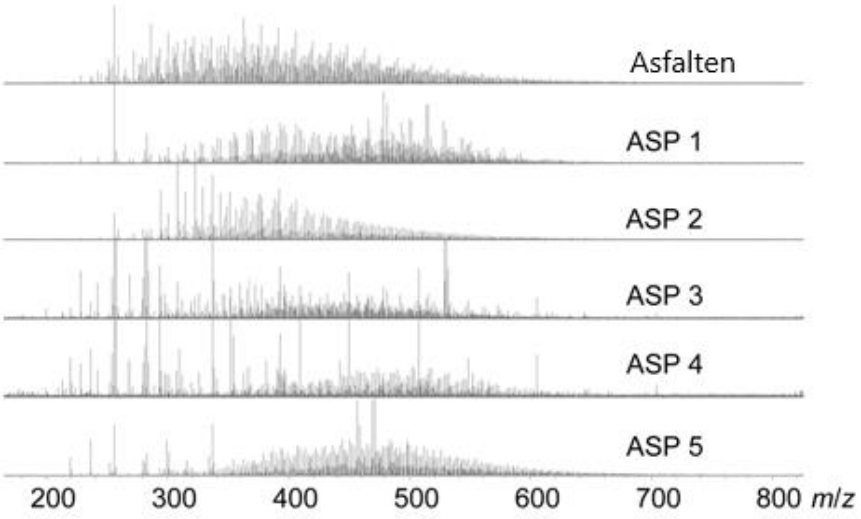
2.1.1. Analiza heteroatoma u asfaltenima

Uzorak asfaltena otopi se u pet različitih otapala. Korištena otapala su: heptan/toluen 2:1, heptan/toluen 1:1; toluen, toluen/THF 3:1 i THF. Otapalo je uklonjeno iz sakupljenih frakcija, a ostaci su osušeni i izvagani. Dobivene frakcije nazvane su ASP1, ASP2, ASP3, ASP4 i ASP5.

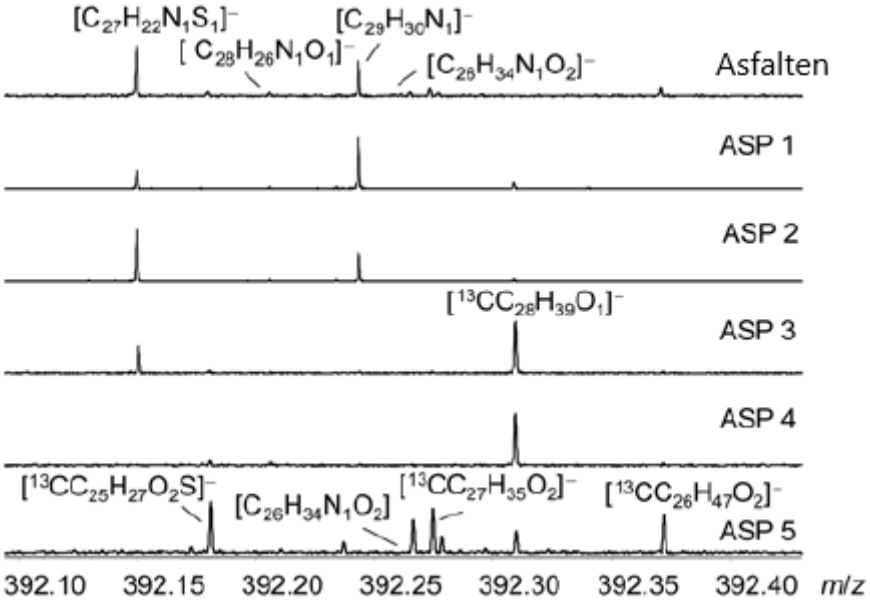


Slika 5. Frakcije asfaltena

Tehnika ESI FT-ICR MS u negativnom modu korištena je za analizu sastava asfaltena i njegovih frakcija na molekulskoj razini. Distribucije molekulske mase asfaltena i njegovih frakcija su između 200 i 700 Da. Slika 6. prikazuje usporedbu spektara masa asfaltena s njegovim frakcijama, dok slika 7. prikazuje isti spektar, ali u užem segmentu pri 392 Da.



Slika 6. Spektar masa ESI FT-ICR asfaltena i njegovih frakcija



Slika 7. Uži segment spektara masa ESI FT-ICR asfaltena i njegovih frakcija pri 392 Da

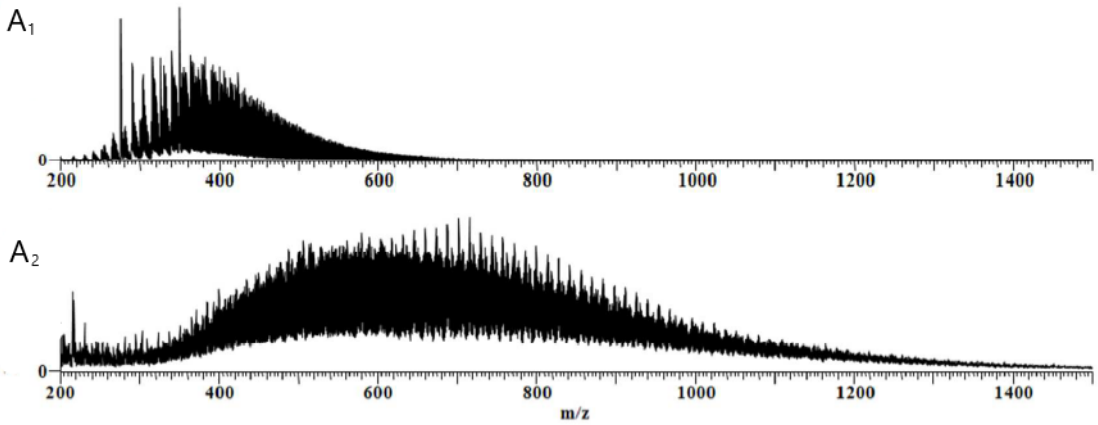
Signalima u spektru dodijeljene su jedinstvene elementne formule na temelju njihovih vrijednosti masa. Identificirani heteroatomi su N_1S_1, O_2S, N_1, N_1O_2, O_1 i O_2. Pomoću tehnike elektroraspršenja mogu se identificirati najkiselije vrste uključujući kisele i neutralne polarne vrste i naftanske kiseline. Kiseli i neutralni spojevi koji sadrže dušik kao što su N_1S_1 i N_1 nalaze se uglavnom u frakcijama ASP1, ASP2 i ASP3, dok spojevi koji sadrže kisik prevladavaju u frakcijama ASP3, ASP4 i ASP5, kao što je prikazano u slici 7.

2.1.2. Uspoređivanje sastava uzoraka asfaltena

Pomoću spektrometrije masa možemo analizirati sastav molekula asfaltena ekstrahiranih iz uzoraka nafte prema njihovom molekulskom sastavu.[12] Za analizu uzoraka A_1 i A_2 korištena je tehnika MALDI TOF. Tehnika MALDI omogućuje blagu ionizaciju uz vrlo veliku osjetljivost. Proces ionizacije je neovisan o apsorpcijskim svojstvima i veličini molekula uzorka.[1] Iako uzorci asfaltena imaju slična svojstva, uočeno je da imaju različiti sastav heteroatoma. Analizom je utvrđeno da se uzorak A_1 sastoji od 18,06% molekula koje sadrže sumpor, 26,39% molekula koje sadrže dušik, 17,59% molekula koje sadrže kisik, 12,04% molekula koje sadrže i sumpor i kisik, 21,76% molekula koje sadrže i dušik i kisik te samo 4,17% sadrže samo vodik u gljik. Analizom uzorka A_2 dobiveno je da se on sastoji od 20,74% molekula koje sadrže sumpor, 28,89% molekula koje sadrže dušik, 16,30% molekula koje sadrže kisik, 20,00% molekula koje sadrže i sumpor i kisik, 12,59% molekula koje sadrže i dušik i kisik te samo 1,48% sadrže samo vodik u gljik.[12] Važno je znati sastav asfaltena budući da njegov sastav određuje reaktivnost ovisno o tome koliki je udio određenih elemenata u njegovom sastavu te karakteristike tih elemenata.

2.1.3. Usporedba molekula asfaltena iz ugljena i nafte

U ovom istraživanju uspoređeni su asfalteni dobiveni iz ukapljenog ugljena sa asfaltenima iz nafte. Poznato je da je prosječna molekulska masa asfaltena iz ugljena otprilike upola manja od asfaltena iz nafte.[13] Korištena je tandemska spektrometrija masa.



Slika 8. Spektar masa APCI/CS_2 asfaltena iz ugljena (A_1) i asfaltena iz nafte (A_2)

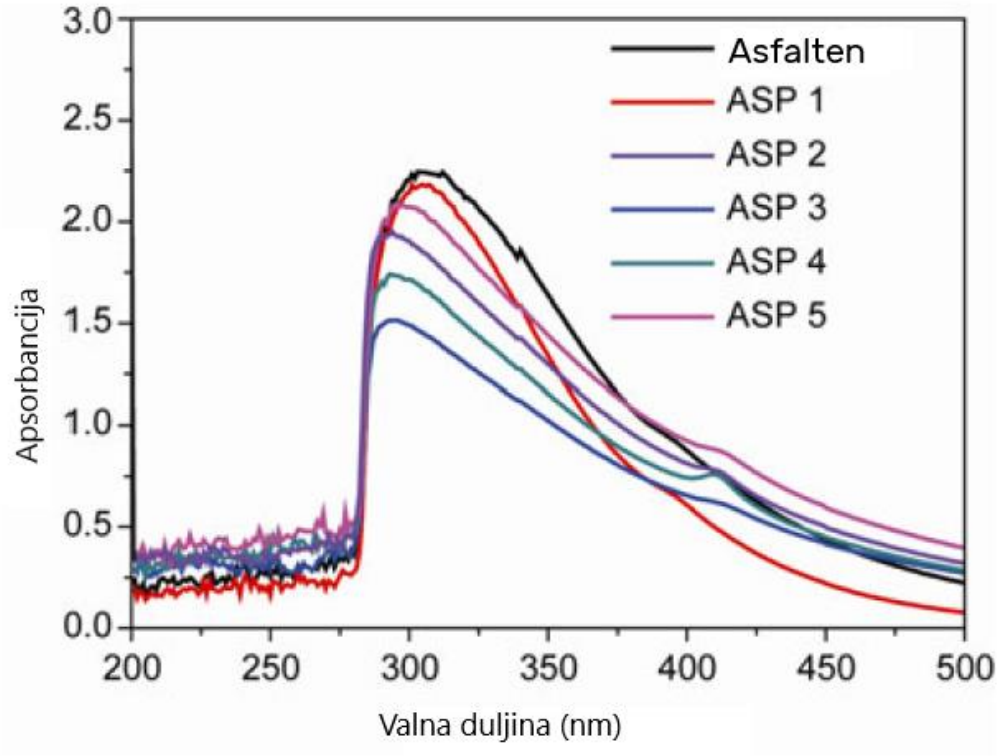
Iz spektra mase zaključeno je da asfalteni iz ugljena imaju veći omjer aromatskih ugljika prema alkanskim ugljicima nego asfalteni iz nafte. Utvrđeno je da asfalteni iz ugljena imaju veličinu jezgre u rasponu od 3 do 13 prstenova, dok asfalteni iz nafte od 6 do 10 prstenova. Međutim, tipični asfalteni iz nafte i ugljena (kada se uzmu u obzir najzastupljenije molekule u svakom tipu asfaltena) imaju slične veličine aromatske jezgre (oko osam prstenova), ali vrlo različite ukupne duljine alkilnih bočnih lanaca (asfalteni iz ugljena oko 4, asfalteni iz nafte oko 22).

2.2. Analiza asfaltena pomoću spektroskopije UV/VIS

Spektroskopija UV/VIS još je jedna važna metoda za određivanje stupnja agregacije asfaltena i interakcije između asfaltena i drugih spojeva.[14] Također, pomoću spektroskopije UV/Vis možemo odrediti sastave asflatena u pojedinim otapalima te pokazati kako se asfalteni adsorbiraju na pojedine čestice.

2.2.1. Sastav asfaltena u različitim otapalima

Uzorak asfaltena otopi se u 5 različitih otapala (heptan/toluen 2:1, heptan/toluen 1:1; toluen, toluen/THF 3:1 i THF). Potom je otapalo uklonjeno te su uzorci podijeljeni u pet frakcija: ASP1, ASP2, ASP3, ASP4 i ASP5. Uzorak asfaltena i njegove frakcije otopljeni su u toluenu te suanalizirani pomoću spektroskopije UV/VIS.

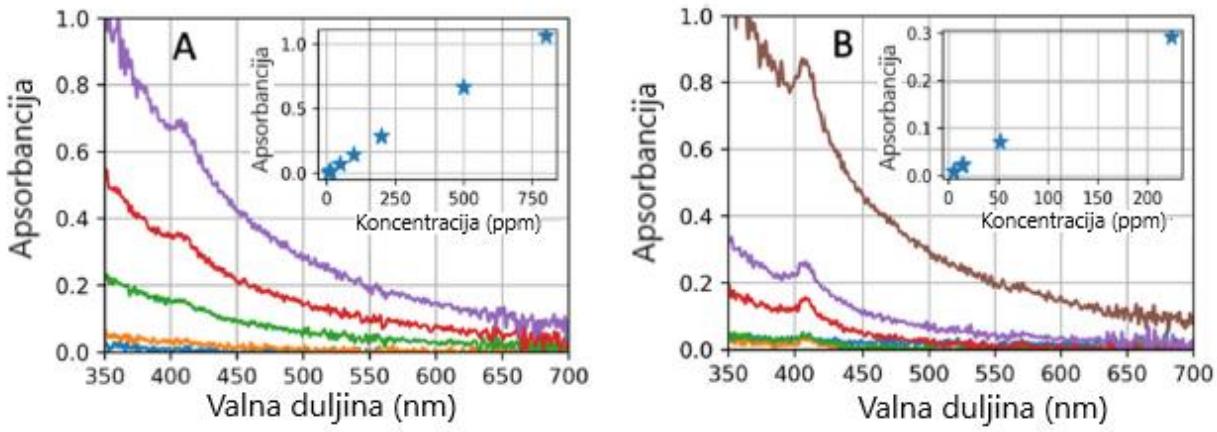


Slika 9. Spektar UV/VIS asfaltena i njegovih frakcija u toluenu

Uočljive su značajne razlike između asfaltena i njegovih frakcija, pogotovo u desnom dijelu spektra. Frakcija ASP1 pokazuje najjaču apsorbanciju pri kraćim valnim duljinama i najslabiju apsorbancija pri dužim valnim duljinama, dok je kod frakcije ASP5 obrnuto. Razlike u asprobanciji ukazuju na razlike u sastavima različitih frakcija. Kao što je objašnjeno u rezultatima analize FT-ICR MS, u frakciji ASP1 dominiraju vrste N_1 s dugim alkilnim bočnim lancima i manjom aromatičnošću. Takve komponente imaju jaku apsorpciju pri kraćim valnim duljinama. Spojevi koji sadrže kisik, koji uglavnom postoje u frakciji ASP5, imaju jaku apsorbanciju i pri kraćim i dužim valnim duljinama, ali posebno pri dužim valnim duljinama.

2.2.2. Adsorpcija asfaltena

Proučavanje adsorpcije asfaltena na nanočestice je područje od velikog interesa zbog svoje sposobnosti da ublaži probleme uzrokovane asfaltenima u naftnoj industriji. Spektrometrija UV/VIS je korištena za proučavanje adsorpcije asfaltena na pripremljene nanočestice silicija dobivenog od pepela rižine ljuske.[15] Slika 10. prikazuje apsorbanciju uzoraka asfaltena različitih koncentracija u odnosu na valnu duljinu (λ).



Slika 10. Spektar UV/VIS uzoraka asfaltena prije (A) i poslije (B) adsorpcije na nanočestice silicija

U spektrima možemo uočiti dvije važne karakteristike. Prvo, apsorbancija je linearno povezana s koncentracijom asfaltena na valnoj duljini od 500 nm (umetnuti dijagrami),

i drugo, traka metaloporfirina na 420 nm je intenzivnija u otopinama nakon adsorpcije na nanočestice silicija.

Ove razlike u spektrima pokazale su da se neadsorbirane frakcije razlikuju od izvorne frakcije. Asfalteni se sastoje od različitih molekula, a njihov spektar apsorbancije se općenito može aproksimirati zakonom $Abs = \lambda^m$, s m koji varira između 3 i 4 i predstavlja tipičnu traku koja odgovara porfirinskim spojevima s maksimumom blizu 400 nm. U uzorku prije adsorpcije, zakon $Abs = \lambda^m$ i mala Soretova traka su jasno uočeni.

Za uzorke nakon adsorpcije, intenzitet Soretove trake je povećan zbog prisutnost većeg udjela porfirinskih spojeva u otopini. Ovaj rezultat sugerira da dio adsorbiranih asfaltena nije bio homogen po svom sastavu, te da se dio molekula u uzorku prvenstveno adsorbirao na nanočestice silicija. Iako spektroskopija UV/VIS ima nisku osjetljivost na ovu vrstu promjene, razlika između spektara pokazala je da je vrsta preostala nakon adsorpcije bila različita od originala, što je impliciralo da je određeni dio uzorka preferirano adsorbiran na nanočestice silicija.

2.3. Zaključak

Asfalteni su složena smjesa te je teško dati precizan sastav i relativni sadržaj različitih komponenti asfaltena samo jednom analitičkom metodom. Moguće je dobiti sveobuhvatne informacije o asfaltenima kombinacijom različitih analitičkih tehnika i metoda te tako postići kvalitativne i polukvantitativne rezultate analize. Kiselost i lužnatost asfaltena proizlazi iz funkcijskih skupina heteroatoma. Asfaltene možemo podijeliti na one dobivene iz ugljena i nafte. Obje vrste imaju otprilike sličnu veličinu jezgre, ali se razlikuju u duljini alkilnih bočnih lanaca (asfalteni dobiveni iz nafte imaju puno duže bočne lance). Ako se asfalteni otope u različitim otapalima dobit će se otopine različitih sastava. Uglavnom kiseli i neutralni spojevi koji sadrže dušik nalaze se u manje polarnim otapalima, dok spojevi koji sadrže kisik prevladavaju u polarnijim otapalima. Asfalteni su bogati i dostupni policiklički aromatski ugljikovodici obogaćeni hibridiziranim vrstama ugljika sp^2 te imaju široku primjenu u kemijskom inženjerstvu i materijalima.

§ 3. LITERATURNI IZVORI

1. Jenny-Ann Östlund, Piyarat Wattana, Magnus Nydén, H.Scott Fogler, Characterization of fractionated asphaltenes by UV–vis and NMR self-diffusion spectroscopy, Journal of Colloid and Interface Science, Volume 271, Issue 2, 2004., str. 372-380
2. Nikhil B. Joshi Oliver C. Mullins, Abul Jamaluddin, Jefferson Creek, and Jim McFadden Asphaltene Precipitation from Live Crude Oil. Energy Fuels 2001, 15, 4,str. 979–986
3. Wang, S., Yang, C., Xu, C. et al. Separation and characterization of petroleum asphaltene fractions by ESI FT-ICR MS and UV-vis spectrometer. Sci. China Chem. 56 ,2013, str. 856–862
4. Silva FB, Guimarães MJOC, Seidl PR, Garcia MEF. Extraction and characterization (compositional and thermal) of asphaltenes from Brazilian vacuum residues. Brazilian Journal of Petrol Gas, 2013, str 107–118
5. Roque Guzmán, Jorge Ancheyta, Fernando Trejo, Silvano Rodríguez, Methods for determining asphaltene stability in crude oils, Fuel, Volume 188, 2017, str. 530-543
6. Jada A, Debih H. Hydrophobation of clay particles by asphaltene adsorption. Compos Interface, 2009, str. 219–235
7. Trejo F, Centeno G, Ancheyta J. Precipitation, fractionation and characterization of asphaltene from heavy and light crude oils. Fuel, 2004, str. 2169–2175
8. P. Novak & T. Jednačak, Strukturna analiza spojeva spektroskopskim metodama, Prvo izdanje, Varaždin, 2013., str. 63-70
9. Zhu XC, Shi Q, Zhang YH, Pan N, Xu CM, Chung KH, Zhao SQ. Characterization of nitrogen compounds in coker heavy gas oil and its fractions by liquid chromatographic separation followed by fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. Energ Fuel, 2011, str 281–287
10. McKenna AM, Purcell JM, Rodgers RP, Marshall AG. Identification of vanadyl porphyrins in a heavy crude oil and raw asphaltene by atmospheric pressure photoionization fourier transform ion cyclotron resonance (FT-ICR) mass spectrometry. Energ Fuel, 2009, str. 2122–2128
11. Marchal C, Abdessalem E, Tayakout-Fayolle M, Uzio D. Asphaltene diffusion and adsorption in modified nimo alumina catalysts followed by ultraviolet (UV) spectroscopy. Energ Fuel, 2010, str. 4290–4300

12. Hurt, M. R., Borton, D. J., Choi, H. J., & Kenttämaa, H. I. Comparison of the structures of molecules in coal and petroleum asphaltenes by using mass spectrometry. Energy & fuels, 2013, str. 3653-3658
13. Zuo, P., Qu, S., & Shen, W. Asphaltenes: Separations, structural analysis and applications. Journal of Energy Chemistry, 34, 2019, str. 186-207.
14. Rakotondradany F, Fenniri H, Rahimi P, Gawrys KL, Kilpatrick PK, Gray MR. Hexabenzocoronene model compounds for asphaltene fractions: Synthesis & characterization. Energ Fuel, 2006, str. 2439–2447
15. Castillo, J., Vargas, V., Gonzalez, G., Ruiz, W., & Bouyssiere, B. Evidence of selective asphaltene subfraction adsorption on SiO2 nanoparticles studied by UV-vis absorbance and fluorescence spectroscopy. Journal of Dispersion Science and Technology, 43, 2022, str 873-879.