

Analiza nafte različitih API gustoća jedno i dvodimenzijском spektroskopijom NMR

Gašparac, Tonka

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:860475>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-19**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Tonka Gašparac

**ANALIZA UZORAKA NAFTI RAZLIČITIH
API GUSTOĆA JEDNO I
DVODIMENZIJSKOM
SPEKTROSKOPIJOM NMR**

Diplomski rad

predložen Kemijskom odsjeku
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu
radi stjecanja akademskog zvanja
magistre kemije

Zagreb, 2020. godina.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Centralnom ispitnom laboratoriju - INA d.d. pod mentorstvom dr. sc. Jelene Parlov Vuković i prof. dr. sc. Predraga Novaka i neposrednim voditeljstvom doc. dr. sc. Tomislava Jednačka

Zahvale

Zahvaljujem Centralnom ispitnom laboratoriju - INA d.d. koji mi je omogućio potrebnu opremu i materijale za izradu diplomskog rada.

Hvala mentoru prof. dr. sc. Predragu Novaku na korisnim i stručnim savjetima te ukazanoj ljubaznosti i strpljenju.

Veliko hvala mentorici dr. sc. Jeleni Parlov Vuković na susretljivosti, savjetima, ustupljenim materijalima i ugodnoj radnoj atmosferi.

Također zahvaljujem neposrednom voditelju doc. dr. sc. Tomislavu Jednačku na pruženoj pomoći tijekom ekperimentalnog dijela rada, pristupačnosti i prenesenom znanju.

Veliko hvala i svim mojim prijateljima i kolegama na potpori i ohrabrivanju tijekom studija.

Naposljetku, najveća hvala mojim roditeljima i sestrama na neizmjerljivoj podršci i ljubavi, ohrabrivanju i razumijevanju u svakom trenutku.

Sadržaj

SAŽETAK.....	X
ABSTRACT	XII
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED.....	3
2.1. Nafta	3
2.1.1. <i>Proizvodnja nafte</i>	<i>4</i>
2.1.2. <i>Kemija nafte</i>	<i>4</i>
2.1.3. <i>Klasifikacija nafte.....</i>	<i>6</i>
2.1.3.1. <i>Relativna gustoća i °API gustoća.....</i>	<i>7</i>
2.2. Asfalteni	7
2.3. Analiza sastava nafte	9
2.3.1. <i>Spektroskopija NMR</i>	<i>12</i>
2.3.2. <i>Jednodimenzijske tehnike NMR.....</i>	<i>13</i>
2.3.2.1. <i>¹H NMR</i>	<i>13</i>
2.3.2.2. <i>¹³C NMR.....</i>	<i>14</i>
2.3.3. <i>Dvodimenzijske tehnike NMR</i>	<i>16</i>
2.3.3.1. <i>DOSY NMR</i>	<i>17</i>
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	21
3.1. Priprema uzoraka	21
3.2. Uvjeti snimanja spektara NMR	22
3.2.1. <i>¹H i ¹³C NMR.....</i>	<i>22</i>
3.2.2. <i>DOSY NMR</i>	<i>22</i>
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	23
4.1. Analiza spektara ¹H NMR.....	23
4.2. Analiza spektara ¹³C NMR.....	27
4.3. Analiza spektara DOSY NMR	31
4.4. Izračun hidrodinamičkih radijusa i molekulskih masa.....	35
4.5. Klasifikacija nafte.....	39
§ 5. ZAKLJUČAK	42
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA.....	43
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	47
§ 8. DODATAK.....	XV

§ 9. ŽIVOTOPIS XXVIII



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

ANALIZA UZORAKA NAFTI RAZLIČITIH API GUSTOĆA JEDNO I DVODIMENZIJSKOM SPEKTROSKOPIJOM NMR

Tonka Gašparac

Nafta je složena smjesa različitih spojeva, pretežito ugljikovodika. Kemijski sastav nafte mijenja se ovisno o njenom podrijetlu. Pojedinačne specije koje ju sačinjavaju razlikuju se po molekularnoj strukturi, veličini i polarnosti. Za analizu uzoraka sirove nafte u ovom radu korištene su jedno i dvodimenzijaska spektroskopija NMR. Spektroskopijom ^1H i ^{13}C NMR identificirani su vodikovi, odnosno ugljikovi atomi u analiziranim uzorcima. Pomoću podataka dobivenih analizom spektara ^1H i ^{13}C NMR provedena je karakterizacija uzoraka te su određeni prosječni strukturni parametri. Pseudo-dvodimenzijaskom tehnikom DOSY NMR izmjerene su vrijednosti difuzijskih koeficijenata svih specija sadržanih u uzorcima nafte. S obzirom na izmjerene vrijednosti difuzijskih koeficijenata izračunati su hidrodinamički radijusi i molekulske mase te je utvrđena prisutnost molekula asfaltena u analiziranim uzorcima. Nafta su klasificirane u skladu s vrijednostima njihovih relativnih gustoća izraženih u vrijednostima $^\circ\text{API}$.

(49 stranica, 25 slika, 18 tablica, 51 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 102a, Zagreb i Repozitoriju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

Ključne riječi: ^{13}C NMR, difuzijski koeficijent, DOSY NMR, hidrodinamički radijus, ^1H NMR, molekulska masa, nafta

Mentor: prof. dr. sc. Predrag Novak, dr. sc. Jelena Parlov Vuković
Neposredni voditelj: doc. dr. sc. Tomislav Jednačak

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Predrag Novak
 2. prof. dr. sc. Davor Kovačević
 3. doc. dr. sc. Ivana Biljan
- Zamjena: izv. prof. dr. sc. Sanda Ronačević

Datum diplomskog ispita: 25. veljače 2020.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

ANALYSIS OF CRUDE OIL SAMPLES OF DIFFERENT API DENSITY BY ONE- AND TWO-DIMENSIONAL NMR SPECTROSCOPY

Tonka Gašparac

Crude oil is a complex mixture of various compounds, predominantly hydrocarbons. The chemical composition of crude oil varies depending on its origin. The individual species that makes crude oil differ in molecular structure, size and polarity. In this work, one- and two-dimensional NMR spectroscopy was used to analyze crude oil samples. By using ^1H NMR and ^{13}C NMR techniques hydrogen or carbon atoms in the analyzed samples were identified. The analysis of ^1H and ^{13}C NMR spectra enabled characterization of the samples and determination of average structural parameters. Using the pseudo-two-dimensional DOSY NMR technique the values of the diffusion coefficients of all species contained in the crude oil samples were measured. Diffusion coefficients were further used to estimate hydrodynamic radii and molecular masses, and the presence of asphaltene molecules in the analyzed samples was determined. Oil samples are classified according to the values of their relative densities expressed in $^\circ$ API values.

(49 pages, 25 figures, 18 tables, 51 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, Zagreb, Croatia and in Repository of the Faculty of Science, University of Zagreb

Keywords: ^{13}C NMR, crude oil, diffusion coefficient, DOSY NMR, hydrodynamic radius, ^1H NMR, molecular weight

Mentor: Dr. Predrag Novak, Full Professor, Dr. Jelena Parlov Vuković, Research Associate
Assistant mentor: Dr. Tomislav Jednačak, Assistant Professor

Reviewers:

1. Dr. Predrag Novak, Professor
 2. Dr. Davor Kovačević, Professor
 3. Dr. Ivana Biljan, Assistant Professor
- Substitute: Dr. Sanda Rončević, Associate Professor

Date of exam: 25th February 2020

§ 1. UVOD

Nafta i naftni proizvodi su složene smjese velikog broja spojeva, pretežito ugljikovodika. Sirova nafta je smeđe-zelena do crna tekuća ili polučvrsta prirodna tvar koja se nalazi u zemljinoj kori. Sadrži velik broj alifatskih spojeva, od kratkolančanih do dugolančanih, razgranatih ugljikovodika te aromatskih spojeva. U nafti su prisutni i spojevi s heteroatomima poput sumpora i dušika. Sastav nafte varira od nalazišta do nalazišta. Danas se sirova nafta vrlo često klasificira prema vrijednostima relativnih gustoća izaženih u vrijednostima °API.¹

Nafta je jedan od najznačajnijih energenata u svijetu. Najviše se koristi za pokretanje vozila te dobivanje električne energije u termoelektranama. Iako je nafta neobnovljivo fosilno gorivo, zbog stalnog otkrivanja novih izvora te unaprijeđenja postupaka prerade, i u budućnosti će biti vrlo značajan izvor energije. Brojni čimbenici poput povećane primjene naftnih proizvoda te pooštrenih zahtjeva za kvalitetu proizvoda i zaštitu okoliša potiču stalan razvoj naftne analitike. Ona nastoji što dublje prodrijeti u kemijski sastav nafte i naftnih derivata.² Posljednjih je godina spektroskopija NMR jedna od najprimjenjivanijih metoda za analizu kompleksnih ugljikovodičnih smjesa. Analizom spektara ¹H i ¹³C NMR dobivaju se podaci o raspodjeli vodika, odnosno ugljika, po funkcijskim skupinama spojeva sadržanih u sirovoj nafti i naftnim uzorcima. Ti se podaci koriste u karakterizaciji uzoraka i određivanju prosječnih strukturnih parametara. U svrhu detaljnije karakterizacije naftnih uzoraka koriste se dvodimenzijske tehnike NMR. Jedna od njih je pseudo-dvodimenzijska tehnika DOSY NMR koja omogućuje identifikaciju komponenata smjese na temelju različitih vrijednosti izmjerenih difuzijskih koeficijenata.^{3,4}

Cilj ovog rada je karakterizacija sedam uzoraka sirove nafte različitog podrijetla i različitih gustoća °API. U tu svrhu snimit će se spektri ¹H, ¹³C i DOSY NMR. Pomoću signala u spektrima ¹H NMR odredit će se vodikove jezgre u različitim funkcijskim skupinama te njihov ukupni sadržaj. Spektroskopijom ¹³C NMR identificirat će se ugljikovi atomi u uzorcima te pomoću podataka dobivenih analizom spektara ¹³C NMR odrediti udio aromatskih i alifatskih ugljika, udio normalnih parafina i priroda grananja parafina, prosječna duljina lanca (ACL) te omjer C/H. Nadalje, snimit će se spektri DOSY NMR koji daju podatke o difuzijskim koeficijentima različitih vrsta prisutnih u sirovoj nafti. Pomoću izmjerenih vrijednosti difuzijskih koeficijenata izračunat će se hidrodinamički radijusi te

odrediti molekulske mase pomoću kojih će se pokušati utvrditi prisutnost asfaltena. Isto tako, uzorci sirove nafte klasificirat će se s obzirom na vrijednosti relativnih gustoća izraženih u vrijednostima °API.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Nafta

Riječ nafta potječe od perzijskog glagola *nafata*, što znači znojiti se. Nafta je tekuća do polučvrsta prirodna tvar, smeđezelene do crne boje, koja se većinom nalazi u sedimentnim slojevima zemlje. Sastavljena je od smjese različitih alifatskih, cikličkih i aromatskih ugljikovodika.

Postoji nekoliko teorija o postanku nafte. Danas se smatra kako je nafta organskog podrijetla, nastala od ostataka organskih tvari biljnog i životinjskog svijeta taloženih u Zemljinim slojevima. Današnja područja ležišta nafte i plina predstavljaju mjesta na kojima su u prošlosti mora prepravila kontinente (Sibir, Teksas), područja na poplavljenim dijelovima kontinenta uz obale mora (Alžir, Meksiko, Iran, Irak, Saudijska Arabija, Arapski Emirati) te područja ispod današnjih mora (Kaspijsko more, Sjeverno more, Tihi ocean). Jedan od dokaza da je nafta organskog podrijetla je i njeno svojstvo optičke aktivnosti, sposobnosti zakretanja linearno polarizirane svjetlosti.

Uporaba nafte seže u daleku prošlost, a sredinom 19. stoljeća ona postaje važan društveni i ekonomski čimbenik. Ubrzani razvoj kemijske industrije te otkriće motora s unutarnjim izgaranjem označili su veliku prekretnicu u proizvodnji i preradi nafte. Kako je rasla potrošnja naftnih derivata, kontinuirano se povećavala i proizvodnja nafte. Razvojem automobilske industrije pokrenula se i izgradnja cesta koja je podrazumijevala povećanu proizvodnju bitumena. Sredinom 20. stoljeća započinje intenzivan razvoj naftne industrije koji je uključivao izgradnju velikog broja rafinerija, vrlo intenzivno istraživanje, proizvodnju i preradu nafte. Sve veća potrošnja nafte rezultirala je potražnjom koja je bila veća od proizvodnje. Kao očekivani rezultat javilo se povećanje cijene nafte te promjene u odnosu između država proizvođača nafte i naftnih kompanija. Kao najvažniji energent, nafta se nerijetko našla i kao uzrok političkih sukoba područja bogatih naftom, prvenstveno zbog osiguravanja energetske interesa najrazvijenijih zemalja koje ne posjeduju dostatne količine nafte.

Očekivano je da će i u budućnosti, s obzirom da će je biti sve manje, nafta biti iznimno važan politički cilj brojnih zemalja. Danas su jedni od najvećih proizvođača nafte Saudijska

Arabija, Rusija, SAD i Iran. Isto tako, očekivan je daljnji porast potrošnje nafte, ali zbog njene cijene nužna su i daljnja istraživanja i otkrivanja novih nalazišta. Uz sadašnju potrošnju, pokazalo se kako su dokazane rezerve nafte dovoljne za slijedećih 50-tak godina.^{1,5}

2.1.1. *Proizvodnja nafte*

Nafta se nalazi ispod površine zemlje ili morskog dna. Prisutna je u ležištima pod određenim tlakovima koji su dovoljni da naftu istjeraju u bušotinu, a time i na površinu zemlje. Sve dok je tlak u ležištu dovoljno visok nafta će dolaziti na površinu.

U slučaju iscrpljenja ležišta, odnosno opadanja tlaka, a time i smanjenja dotoka nafte na površinu, u bušotine se ugrađuju crpke ili se utiskuju voda ili plin pod visokim tlakom. Tako dobivena nafta iz ležišta zatim se sakuplja na površini u odgovarajućoj jedinici koja se sastoji od spremnika i odjeljivača. Plinska se faza može plinovodima otpremiti kao zemni plin ili se ponovno vratiti u bušotinu s ciljem povećanja tlaka. Tekuća faza, sastavljena od nafte i vode, usmjerava se u odgovarajuće postrojenje za odvodnjavanje gdje se zagrijava te joj se dodaje sredstvo koje služi za razbijanje emulzije. U konačnici se tekuća faza odvodi u spremnike velikih volumena u kojima se voda postupno odvaja i ispušta. Budući da kvaliteta nafte nije ista, ovisno o podrijetlu i nalazištu, iz spremnika se uzima reprezentativni uzorak nafte za analizu. U uzorku se određuje udio vode i sedimenata (mulja, pijeska, soli) te gustoća.¹

Obično vrijednost nafte ovisi o sadržaju lakih frakcija (plinsko ulje, benzin i petrolej) i količini sumpora. Što je manje sumpora i više lakih frakcija nafta je vrednija. Udio lakih frakcija u nafti raste s dubinom i starošću ležišta. Isto tako, veću vrijednost imaju nafte s većom gustoćom izraženom u vrijednostima °API (engl. *American Petroleum Institut*). Vrlo često se događa da se nafte sa istog područja, a različitog ležišta znatno razlikuju.³

2.1.2. *Kemija nafte*

Nafta je složena smjesa različitih spojeva, pretežito ugljikovodika. Pri normalnim uvjetima ugljikovodici mogu biti u plinovitom, tekućem ili čvrstom stanju, ovisno o broju i rasporedu ugljikovih atoma u molekulama. Spojevi koji sadrže od jednog do četiri ugljikova atoma nalaze se u plinovitom stanju, od pet do dvadeset ugljikovih atoma u tekućem, a iznad dvadeset atoma u krutom. Krutine su poznate kao asfalt ili bitumen, tekućine kao nafta, dok su plinovi poznati kao prirodni ili zemni plin. Većina nafte jesu tekuće smjese koje sadrže i

krutine i plinove. Prosječni elementni sastav nafte prikazan je u tablici 2.1.

Najjednostavniji ugljikovodik je metan, plin sastavljen od jednog ugljikovog atoma i četiri vodikova atoma. Veći ugljikovodici imaju više međusobno povezanih ugljikovih i vodikovih atoma. Ugljikovi se atomi mogu povezivati u ravne ili razgranate lance te u strukturu prstena. U „kosturu“ s ugljikovim atomima, broj atoma vodika može biti različit. Kada je struktura prstena ili lanca u potpunosti popunjena atomima vodika govorimo o zasićenim strukturama. Takvi ugljikovodici se nazivaju alkani/cikloalkani ili parafini. Pri tome su ravnolančane strukture normalni parafini, strukture razgranatih lanaca izoparafini, a prstenaste strukture cikloparafini ili nafteni.^{1,6} Alkeni i alkini ne nalaze se u nafti, ali se proizvode iz nafte i važne su sirovine za kemijske sinteze. Isto tako, važna skupina ugljikovodika prisutna u nafti i naftnim uzorcima jesu aromati. Ovu skupinu čine prstenasti spojevi koji sadrže jedan ili više šesteročlanih prstenova s tri dvostruke veze, a zbog karakterističnog mirisa kojeg većina posjeduje dobili su naziv aromati.^{1,7}

Kako bi se dobili gotovi naftni proizvodi koriste se razni fizikalni i kemijski procesi. Fizikalni procesi ne uključuju kemijske reakcije nego samo razdvajanje prema fizikalnim obilježjima. Kod takvih procesa ne mijenja se struktura ugljikovodika. To su prvenstveno procesi destilacije pod atmosferskim i sniženim tlakom. Kod kemijskih procesa dolazi do promjena u strukturi ugljikovodika. Složeni ugljikovodici razgrađuju se na jednostavnije ili se jednostavniji preoblikuju u kompleksne spojeve. Kemijska reakcija kod koje dolazi do spajanja molekula u jednu veliku molekulu naziva se polimerizacija. Obrnuto tome, cijepanje dugolančanih ugljikovodika na jednostavnije molekule zove se krekiranje. Uz opisane, koriste se i kemijske reakcije koje uključuju obradu klorom (kloriranje), sumpornom kiselinom (sulfonacija, sulfatacija), kisikom (oksidacija) ili vodikom (hidrodesulfurizacija).^{1,2}

Tablica 2.1. Prosječni elementni sastav nafte⁸

Element	Maseni udio
Ugljik	83–87 %
Vodik	11–14 %
Sumpor	0,1–3,0 % (najviše 7 %)
Dušik	0,1–0,6 % (najviše 3 %)
Kisik	0,01–0,03 % (najviše 2 %)
Metali u tragovima	najvažniji: Al, Fe, Ca, Mg, Hg, Ni, V

2.1.3. Klasifikacija nafte

Postoje razne podjele i parametri prema kojima se sirova nafta može klasificirati. Najčešće se nafte klasificiraju prema gustoći, sadržaju sumpora te ugljikovodičnoj raspodjeli.

S obzirom na sastav i kakvoću nafta se klasificira u tri skupine, parafinske, naftenske i miješane baze. Navedena se klasifikacija temelji na dvije ključne frakcije dobivene iz nafte kojima su se uspoređivale vrijednosti relativnih gustoća izaženih u vrijednostima °API. Prvu frakciju karakterizira raspon vrelišta od 250 °C do 275 °C kod atmosferskog tlaka, dok druga frakcija vrije u intervalu od 390 °C do 415 °C. Ako prva frakcija ima relativnu gustoću višu od 40 °API, a druga višu od 30 °API govorimo o nafti parafinske baze. Ukoliko prva frakcija ima relativnu gustoću nižu od 33 °API, a druga nižu od 20 °API, za takvu naftu kažemo da je naftenske baze. Nafta koja u ključnim frakcijama sadrži vrijednosti °API između gore navedenih naziva se nafta miješane baze.

Prilikom klasifikacije nafte češće se koristi Watsonov ili UOP „faktor karakterizacije“, definiran formulom (1):

$$K = \frac{\sqrt[3]{T_B}}{d} \quad (1)$$

u kojoj je T_B prosječna temperatura vrenja (°F), a d relativna gustoća kod 15,6 °C. Nafte parafinske baze imaju faktor karakterizacije u rasponu od 12,15–12,90, naftenske baze od 10,50–11,45, a miješane baze od 11,50–12,10.¹

Danas se sirova nafta vrlo često klasificira u skladu s njenom gustoćom izraženom u vrijednostima °API. Prema takvoj klasifikaciji nafte možemo podijeliti na lagane, srednje teške i teške nafte (tablica 2.2).⁹

Tablica 2.2. Klasifikacija sirove nafte prema vrijednostima relativnih gustoća izaženih u °API⁹

Vrsta nafte	Relativna gustoća
Teška nafta	10–22,3 °API
Srednje teška nafta	22,3–31,1 °API
Lagana nafta	>31,1 °API

2.1.3.1. Relativna gustoća i °API gustoća

Gustoća je fizikalna veličina koja se definira kao omjer mase i volumena neke tvari ili tijela pri određenoj temperaturi. U naftnoj industriji gustoća se najčešće iskazuje u mjernoj jedinici g mL^{-1} te računa prema formuli (2):

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (2)$$

gdje ρ označava gustoću, m masu, a V volumen.

Relativna gustoća nafte, d , je omjer gustoća nafte i standardne tvari (voda) pri standardnoj temperaturi. Računa se prema formuli (3):

$$d = \frac{\rho_1 t_1}{\rho_0 t_0} \quad (3)$$

Kao standardna temperatura uzima se $15,6 \text{ }^\circ\text{C}$. Iako je relativna gustoća bezdimenzijska veličina, u naftnoj se industriji ona izražava u stupnjevima °API prema standardizaciji Američkog naftnog instituta. °API se definiraju kao funkcija relativne gustoće pomoću izraza (4):

$$^\circ\text{API} = \frac{141.5}{d (60/60 \text{ }^\circ\text{F})} - 131.5 \quad (4)$$

gdje su referentna temperatura i uzorka i standarda $60 \text{ }^\circ\text{F}$, odnosno $15,6 \text{ }^\circ\text{C}$. Prosječne vrijednosti relativne gustoće pri $15,6 \text{ }^\circ\text{C}$ za sirovu naftu iznose od 0,8000 do 1,0000. Relativna je gustoća važan faktor na temelju kojeg se mogu karakterizirati pojedine nafte.¹

2.2. Asfalteni

Asfalteni su najkompleksnije i najpolarnije frakcije sirove nafte. Sadrže aromatske molekule, alifatske lance i heteroatome poput kisika, dušika i sumpora. Skloni su stvaranju agregata prilikom prerade sirove nafte što uzrokuje brojne probleme u proizvodnji. Ove kompleksne makromolekule razlikuju se po kemijskom sastavu, veličini i masi, ovisno o podrijetlu nafte. Njihova je analiza vrlo zahtjevna. Iako su provedena brojna istraživanja, molekulska struktura asfaltena i dalje je neriješeno pitanje.^{10,11}

Asfalteni su crne amorfne krutine koje se prilikom zagrijavanja raspadaju i tvore kruto umjetno gorivo, koks. Netopljivi su u parafinskim otapalima poput pentana i heksana, a topljivi u aromatskim otapalima kao što su toluen i benzen.^{12,13} Sastoje se od polikondenziranih aromatskih i naftenskih prstenova supstituiranih alifatskim lancima te heteroatoma O, N i S koji tvore različite funkcijske skupine i time čine asfaltene najpolarnijim frakcijama nafte.¹⁴ Provedenim istraživanjima strukture asfaltena ustanovljena je prisutnost karboksilne, karbonilne, fenolne, pirdinske i pirolne funkcijske skupine.¹⁵

Razvijeno je više modela koji opisuju strukturu asfaltena, ali najčešće korišteni su Yen-Mullinsov model („model otoka“) te „model otočja“. Yen-Mullinsov model, poznat i kao „model otoka“ (engl. „*island model*“), opisuje monomere asfaltena kao kondenzirane aromatske molekule sastavljene od jednog ili dva policiklička aromatska prstena (engl. *polycyclic aromatic hydrocarbon*, PAH) na kojima se nalaze bočni alkilni lanci, prosječne molekulske mase ≈ 750 Da (najčešće u rasponu 500–1000 Da.). Jedan policiklički aromatski prsten sadrži sedam kondenziranih prstenova što potvrđuju Ramanova spektroskopija te optička, emisijka i apsorpcijska spektroskopija.¹⁶ Molekula PAH sadrži heteroatome (O, N, S, V, Ni) koji su većim dijelom odgovorni za stvaranje intermolekulskih inetrakcija između molekula PAH. Ovaj model objašnjava postojanje asfaltena u tri skupine, monomeri (slobodne molekule), agregati i klasteri. Asocijacijom monomera formiraju se agregati koji daljnjom asocijacijom mogu tvoriti klasteri.^{17,18} Struktura asfaltena predložena Yen-Mullinsovim modelom potvrđena je rezultatima istraživanja dobivenih primjenom tehnika nuklearne magnetske rezonancije (engl. *nuclear magnetic resonance spectroscopy*, NMR), vremenski razlučene fluorescencijske depolarizacije (engl. *time-resolved fluorescence depolarization*, TRFD) te raspršenja neutronske (engl. *small-angle neutron scattering*, SANS) i rentgenske zračenja pod malim kutom (engl. *small-angle X-ray scattering*, SAXS).¹⁶

Drugi model, „model otočja“ (engl. „*archipelago model*“), prikazuje monomere asfaltena kao skup više PAH-ova pri čemu agregati nastaju premošćivanjem te stvaranjem vodikovih veza.¹³ Ovakav je model potvrđen rezultatima tehnika pirolize, oksidacije, termičke razgradnje te SANS tehnike. Rezultati su pokazali prisutnost 2–4 aromatska prstena međusobno povezana alifatskim lancima duljine do 24 ugljikova atoma te tioesterskim mostovima.¹⁹

Za karakterizaciju asfaltena koriste se razne analitičke tehnike, od infracrvene spektroskopije (engl. *infrared spectroscopy*, IR), TRFD tehnike pa sve do SANS i SAXS tehnika. Rezultati dobiveni TRFD tehnikom potvrđuju strukturu monomera u skladu s modelom otoka. Tehnikama SANS i SAXS istražena je struktura monomera asfaltena te izmjerena molekulska masa monomera $\approx 750 \text{ g mol}^{-1}$ (ref. 16).

2.3. Analiza sastava nafte

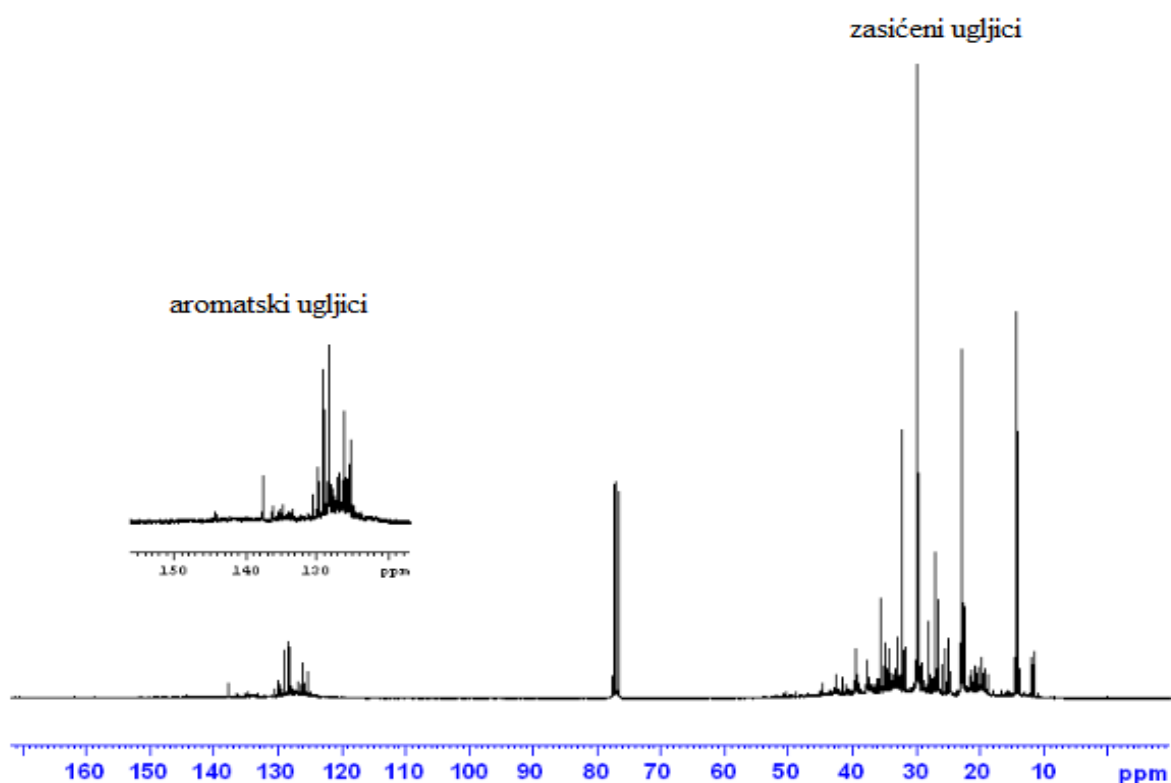
Složen kemijski sastav i fizikalna svojstva nafte i naftnih uzoraka čine njihovu karakterizaciju vrlo složenom te se u tu svrhu koriste različite spektroskopske i kromatografske analitičke metode kao što su spektroskopija nuklearne magnetske rezonancije, infracrvena spektroskopija (engl. *infrared spectroscopy*, IR), plinska kromatografija (engl. *gas chromatography*, GC) i tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (engl. *high-performance liquid chromatography*, HPLC).²⁰

U posljednje se vrijeme za analizu naftnih uzoraka vrlo često koristi spektroskopija NMR. To je metoda koja može dati veliki broj informacija o sastavu kompleksnih ugljikovodičnih smjesa. Analizom položaja i intenziteta signala dobivenih u spektrima NMR moguće je odrediti prisutnost određenih funkcijskih skupina i fragmenata u analiziranim uzorcima.^{21,22} Ova tehnika ima brojne prednosti u odnosu na druge spektroskopske i kromatografske tehnike kao što su jednostavna priprema uzoraka, korištenje male količine otapala te kratko vrijeme analize.

Spektroskopija NMR daje informacije o kemijskoj prirodi pojedinih vrsta vodikovih i ugljikovih atoma. Razvoj novih tehnika NMR te napredak postignut u interpretaciji spektara NMR kompleksnih uzoraka, omogućuje detaljnu identifikaciju i karakterizaciju nafte i naftnih uzoraka.²³ U početku su istraživanja bila vezana samo uz spektroskopiju ^1H NMR visokog razlučivanja, gdje se iz signala u spektru direktno mogu odrediti vodikove jezgre u različitim funkcijskim skupinama i njihov ukupni sadržaj. Zbog vrlo niskog sadržaja izotopa ^{13}C u prirodi (približno 1,1 %) i malog magnetskog momenta, za isti intenzitet signala potrebno je postići 5700 puta veću osjetljivost u odnosu na vodik pa tek uvođenjem pulsni spektrometara s Fourierovim transformacijama i računalnom obradom podataka spektroskopija ^{13}C NMR ulazi u širu primjenu. Iz literature je vidljivo da se spektroskopija ^{13}C NMR sve više koristi u analizi mineralnih goriva.²⁴⁻²⁶ Kvantitativnom tehnikom dvostruke rezonancije uz raspredanje

(engl. *inverse gated*) moguće je direktno odrediti sadržaj aromatskih i alifatskih ugljika u nafti i srednjim frakcijama.^{27,28}

Sadržaj aromatskih ugljikovodika je vrlo važna karakteristika goriva te može utjecati na druge karakteristike goriva, destilacijsko područje, stabilnost, viskoznost. Aromatičnost je definirana kao molarni omjer aromatskog i ukupnog ugljika u uzorku.³ U spektru ^{13}C NMR mogu se jasno odvojiti dva područja, područje zasićenih i područje aromatskih ugljika (slika 2.1).



Slika 2.1. Tipičan spektar ^{13}C NMR sirove nafte³

Nadalje, područje zasićenih ugljikovodika može se podijeliti na ukupne parafinske (Cp) i naftenske ugljike (Cn) te se mogu jasno odvojiti signali koji pripadaju normalnim parafinskim ugljicima (Cp α , Cp β , Cp γ i Cp δ) kao što je pokazano u tablici 2.3.

Tablica 2.3. Raspodjela ugljika karakterističnih za pojedine ugljikovodike prisutne u sirovoj nafti³

Vrsta ugljika (¹³ C NMR)	NMR područje / položaj signala
Aromatski ugljik (Car)	100–160 ppm
Alifatski ugljik (Czas)	5–60 ppm
Naftenski ugljik (Cn)	60–24 ppm
Parafinski ugljik (Cp)	Czas-Cn
n-parafinski α ugljik (Cpα)	14,1 ppm
n-parafinski β ugljik (Cpβ)	22,7 ppm
n-parafinski γ ugljik (Cpγ)	32,0 ppm
n-parafinski δ ugljik i viši (Cpδ)	29,4–29,9 ppm
Normalni parafinski ugljik (Cpn)	Cpα + Cpβ + Cpγ + Cpδ
Izoparafinski ugljik (Cpi)	Cp-Cpn
Prosječna duljina lanca (ACL)	2xCpn / Cpα
Omjer C/H	(Czas + Car) / (2xCzas + Car)

Ukupni parafinski ugljik se može dobiti iz razlike vrijednosti dobivene za zasićene i naftenske ugljike te se iz razlike vrijednosti ukupnog parafinskog i normalnog parafinskog ugljika može dobiti vrijednost za izoparafinski ugljik. Nadalje, iz dobivenih podataka može se izračunati prosječna duljina lanca (engl. *average chain lengths*, ACL).

Preklapanje signala naftnih frakcija koje uzrokuje probleme kod kvantitativne interpretacije može se riješiti više-pulsnim tehnikama kao što su GASPE (engl. *gated spin echo*) i DEPT (engl. *distortionless enhancement by polarization transfer*).^{27,29} Da bi se zaobišli problemi u asignaciji područja spektra gdje dolazi do preklapanja signala počele su se istraživati dvodimenzijske tehnike snimanja kao što su COSY (engl. *corelation spectroscopy*), HSQC (engl. *heteronuclear single quantum coherence*), HMBC (engl. *heteronuclear multiple bond correlation*), HETCOR (engl. *heteronuclear correlation*) i INADEQUATE (engl. *incredible natural abundance double quantum transfer*) u analizi naftnih uzoraka.

U posljednje se vrijeme sve više istražuju mogućnosti tehnika NMR temeljene na translacijskoj difuziji, kao što je DOSY (engl. *diffusion ordered spectroscopy*) u analizi kompleksnih naftnih uzoraka te uzoraka asfaltena, najpolarnijih naftnih spojeva.³⁰ Spektroskopija NMR se zbog velikog broja informacija koje daje o sastavu kompleksnih

ugljkovodičnih smjesa vrlo često koristi u kombinaciji sa statističkim metodama kao što su metoda najmanjih kvadrata (engl. *partial least squares regression*, PLSR), višestruka linearna regresija (engl. *multiple linear regression*, MLR) te umjetne neuronske mreže (engl. *artificial neural networks*, ANNs) za praćenje nekih procesa u naftnoj industriji te predviđanje svojstava goriva.³

2.3.1. Spektroskopija NMR

Spektroskopija NMR je analitička tehnika koja se koristi za određivanje strukture raznih organskih i anorganskih te bioloških molekula. Temelji se na interakciji magnetnog momenta jezgre s primijenjenim magnetskim poljem uz pobudu jezgre putem radiofrekventnog zračenja.³ Da bi došlo do interakcije spinova, jezgra mora posjedovati spin, odnosno mora biti zadovoljeno izborno pravilo da je kvantni broj nuklearnog spina $I > 0$. Interakcije spinova mogu se podijeliti na električne i magnetne. Magnetne interakcije su prisutne kod svih NMR aktivnih jezgara, a obuhvaćaju kemijski pomak i sprezanje spin-spin. Električne interakcije uključuju kvadrupolno sprezanje spinova s $I > 1/2$, dok su između jezgara s kvantnim brojem nuklearnog spina $I = 1/2$ prisutne samo magnetne interakcije.

Kemijski pomak δ_i jezgre i je položaj jezgre u spektru, a predstavlja pomak signala jezgre od referentnog signala. Jezgra s većim kemijskim pomakom nalazi se pri većoj frekvenciji i na nižem magnetnom polju, odnosno kažemo da je došlo do odsjenjenja promatrane jezgre. Izražava se bezdimenzijskim mjernim jedinicama ppm (engl. *parts per million*). Kemijski pomak ovisi o prirodi promatrane jezgre, odnosno o s, p, d i f elektronima te je stoga raspon kemijskih pomaka za ^1H jezgre ≈ 15 ppm, a za jezgre $^{13}\text{C} \approx 250$ ppm.

Kemijski ekvivalentne jezgre imaju isti kemijski pomak, dok magnetno ekvivalentne jezgre osim istog kemijskog pomaka imaju također i isto sprezanje sa susjednim jezgrama. Sprezanje može biti prvog reda ili slabo sprezanje i višeg reda ili jako sprezanje. Ako je omjer razlike Larmorovih frekvencija dvaju spinova i konstante sprege između njih ($\Delta\nu/J$) veći od 10 pojavljuje se sprezanje prvog reda, dok manji omjer upućuje na sprezanje višeg reda što je posljedica pojave dodatnih energijskih prijelaza koji rezultiraju pojavom novih linija u spektru.

Spektri NMR se snimaju na NMR spektrometru. Svaki moderni NMR spektrometar sastoji se od supravodljivog magneta, sonde sa cjevčicom unutar koje se nalazi uzorak, nekoliko

zavojnica te elektronike koja osigurava povezanost instrumenta sa susavom za obradu podataka. Pomoću NMR spektrometra snimiti se mogu spektri tekućih i čvrstih uzoraka. Neposredno prije snimanja uzorci se otapaju u deuteriranom otapalu. Deuterirana otapala vrlo su važna jer osiguravaju stabilnost magnetnog polja što je ključno za snimanje spektara visokog razlučivanja.³¹

2.3.2. Jednodimenzijske tehnike NMR

Jednodimenzijske tehnike NMR su tehnike kod kojih se spektar NMR može snimiti s jednim pulsem. Jednodimenzijski spektri prikazuju ovisnost intenziteta signala o kemijskom pomaku koji je proporcionalan Larmorovoj frekvenciji.

Kemijski pomak prikazuje položaj određene jezgre u spektru, a predstavlja pomak signala jezgre od referentnog signala. Referentni signali odabiru se ovisno o jezgi i otapalu koje se koristi. Tako se za snimanje spektara ^1H i ^{13}C NMR najčešće koristi tetrametilsilan (TMS). Oznaka za kemijski pomak jezgre i je δ_i , a definira se kao omjer razlike frekvencija analiziranog i referentnog signala sa frekvencijom vanjskog magnetnog polja. Kemijski pomak izražen u ppm ne ovisi niti o frekvenciji niti o jakosti primijenjenog magnetnog polja.

Pri snimanju spektara jednodimenzijskim tehnikama NMR, nakon pobude jezgre detektirani se signal u vremenskoj domeni prevodi u frekvencijsku domenu. Pretvorba se provodi postupkom Fourierove transformacije. Na temelju položaja i intenziteta dobivenih signala može se doći do informacija o prisutnosti određenih funkcijskih skupina u istraživanom spoju. Primjeri jednodimenzijskih tehnika NMR koje se često koriste jesu ^1H NMR, ^{13}C NMR, APT (engl. *attached proton test*), INEPT (engl. *insensitive nuclei enhanced by polarization transfer*) i DEPT.³¹

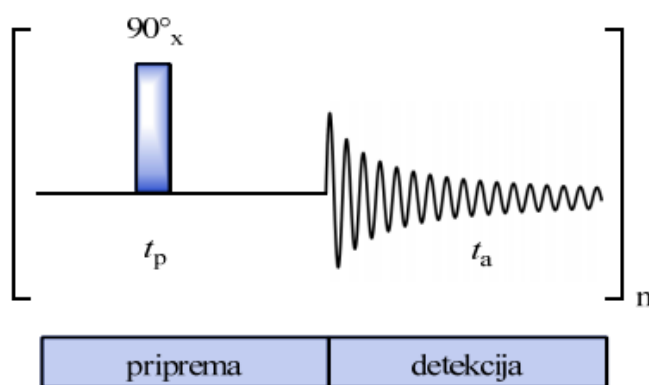
2.3.2.1. ^1H NMR

Spektroskopija ^1H NMR brza je i jednostavna metoda kojom se istovremeno može odrediti sadržaj različitih ugljikovodika. Spektri ^1H NMR često pružaju prvi uvid u strukturu proučavanog spoja. Ovom se tehnikom detektiraju signali kemijskih neekvivalentnih protona. U spektru ^1H NMR proton svake funkcijske skupine ima položaj signala koji je definiran kemijskim pomakom. Površina signala je proporcionalna broju protona u skupini, a određena je integriranim vrijednošću. Na taj se način izravno iz spektra dobiva raspodjela vodika po

funkcijskim skupinama. U spektru ^1H NMR jasno su definirana područja karakteristična za rezonancije vodika u određenim funkcijskim skupinama. Za snimanje spektara potrebne su vrlo male količine uzoraka i otapala.³²

Pulsni slijed koji koristi ova tehnika sastoji se od perioda pripreme i perioda detekcije. Dva navedena perioda odvaja puls od 90° po osi x u trajanju t_p (slika 2.2). Važan parametar je i vrijeme akvizicije, t_a , tijekom kojeg zavojnica prima signal i bilježi ga kao slobodno opadanje magnetizacije (engl. *free induction decay*, FID). U svrhu dobivanja što boljeg odnosa signala prema šumu, opisani se pulsni slijed ponavlja n puta.

Snimanje spektara ^1H NMR traje kratko jer je prirodna zastupljenost ^1H vrlo velika, približno 99,98 %.



Slika 2.2. Pulsni slijed ^1H NMR tehnike³³

2.3.2.2. ^{13}C NMR

Spektroskopija ^{13}C NMR omogućuje identifikaciju ugljikovih atoma u analiziranom uzorku. Ova spektroskopska tehnika detektira samo izotop ugljika ^{13}C čija je prirodna zastupljenost vrlo mala, svega 1,1 %, što je i razlog puno dužeg vremenskog perioda potrebnog za snimanje spektara ^{13}C NMR u odnosu na spektre ^1H NMR.

Za razliku od spektara ^1H NMR koji prikazuju multiplete za svaki položaj protona, spektri ^{13}C NMR pokazuju jedan signal za svaki kemijski neekvivalentan atom ugljika. Spektroskopija ^{13}C NMR može dati podatke o sadržaju ugljika u pojedinim skupinama ugljikovodika, CH_n vrsti, prirodni grananja parafina, informacije o prosječnoj duljini lanca (ACL) te omjeru C/H.^{32,34}

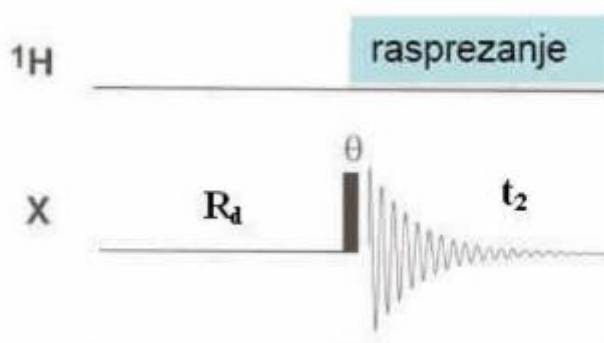
Neposredno prije snimanja spektara ^{13}C NMR u uzorak je potrebno dodati malu količinu reagensa koji služi za smanjivanje vremena relaksacije. Vrijeme relaksacije ili opuštanja je vrijeme za koje spinovi prelaze iz pobuđenog u osnovno stanje. Primjer takvog, često korištenog, reagensa je krom (III) acetilacetonat.

Za kvantitativna mjerenja koriste se tehnike dvostruke rezonancije koje uz vanjsko magnetno polje i pobudni puls koriste i raspregajuće polje ili pulseve. Pobudni se puls primjenjuje na spinove jezgri koje se detektiraju, dok se raspregajuće polje ili puls primjenjuje na spinove jezgri koji su u sprezi s detektiranim jezgrama.³¹ Ovim se tehnikama mogu ukloniti spin-spin sprege između susjednih jezgara.

Kod tehnika dvostruke rezonancije, ovisno o tome kada se raspregajuće polje primjenjuje, kao rezultat se može dobiti spregnuti spektar s NOE (engl. *gated decoupling*), raspregnuti spektar bez NOE (engl. *inverse gated decoupling*) ili raspregnuti spektar s NOE (engl. *power-gated decoupling*).

Za dobivanje kvantitativnih spektara ^{13}C NMR u ovom radu korištena je tehnika raspreganja "*inverse gated*". To je heteronuklearna jednodimenzijska NMR tehnika koja se temelji na raspreganju protona i hetero jezgri bez pojačavanja signala zbog nuklearnog Overhauserovog efekta (NOE). NOE je proces u kojem se dva spina međusobno križno relaksiraju. Kod ove tehnike raspregajuće polje je uključeno samo tijekom vremena akvizicije, t_2 , što rezultira raspregnutim spektrom bez NOE pojačanja. Raspregajuće polje je isključeno za vrijeme odgode, R_d (slika 2.3). Ova tehnika se ne preporučuje kod jezgri sa negativnom žiromagnetskom konstantom jer dolazi do smanjenja intenziteta signala.

Tehnikama dvostruke rezonancije bitno se pojednostavljaju spektri NMR, odnosno složeni multiplieti prelaze u singlete. Integriranjem odgovarajućih signala u kvantitativnom spektru ^{13}C NMR moguće je odrediti količinu alifatskih odnosno aromatskih ugljika. Danas je kvantitativna ^{13}C NMR spektroskopija široko korištena tehnika u brojnim industrijskim laboratorijima.³

Slika 2.3. Pulsni slijed za tehniku rasprezanja „inverse gated“³

2.3.3. Dvodimenzijske tehnike NMR

Glavna karakteristika svakog dvodimenzijskog spektra je opis pomoću dvije dimenzije: F_1 (evolucijska dimenzija) i F_2 (detekcijska dimenzija). U dvodimenzijskom spektru svakom signalu odgovara određeni intenzitet te frekvencije u F_1 , odnosno F_2 dimenziji.

Signali se mogu prikazati na dva načina, pomoću kontura ili u trodimenzijalnom prostoru. Češće korišteni način prikaza signala jesu konture čija gustoća odgovara intenzitetu određenog signala. Kao i kod jednodimenzijskih tehnika, spektri nastaju u vremenskoj domeni te se Fourierovom transformacijom prevode u frekvencijsku domenu. Svaka dvodimenzijska tehnika primjenjuje pulsni slijed koji se sastoji od više perioda: pripreme, evolucije, miješanja i detekcije. Uobičajeno periodi pripreme i miješanja obuhvaćaju pulseve konstantne pulsne širine. Temeljna razlika između jednodimenzijskih i dvodimenzijskih tehnika je u tome što se vrijeme evolucije t_1 povećava za isti iznos u svakom sljedećem ponavljanju pulsnog slijeda tijekom perioda evolucije čime se stvara druga frekvencijska domena. Neke od često korištenih dvodimenzijskih tehnika NMR jesu tehnika COSY, TOCSY (engl. *total correlation spectroscopy*), DOSY, HMQC (engl. *heteronuclear multiple quantum coherence*), HSQC i HMBC.³¹

2.2.3.1. DOSY NMR

DOSY NMR je spektroskopska tehnika koja svoju primjenu pronalazi u analizi različitih kompleksnih smjesa, a osobito je široku primjenu zauzela u kemiji nafte i naftnih uzoraka. Analizom spektara DOSY NMR moguće je doći do informacija o masi, veličini i sastavu određene smjese.³⁰

DOSY je pseudo-dvodimenzijaska tehnika u kojoj protonski kemijski pomaci predstavljaju jednu dimenziju, a translacijski difuzijski koeficijenti drugu. U spektrima su signali različitih vrsta odvojeni prema njihovim koeficijentima difuzije. Iz difuzijskih se koeficijenata mogu odrediti hidrodinamički radijusi te procijeniti molekulske mase.⁴

DOSY NMR tehnika koristi pulsne slijedove koji upotrebljavaju gradijente magnetnog polja (engl. *pulse-field gradients*, PFG). Gradijenti magnetnog polja se temelje na primjeni dodatnog magnetnog polja koje se linearno mijenja uzduž cjevčice NMR. Primjenom gradijenta narušava se homogenost polja, dolazi do defokusiranja magnetizacije, ali se primjenom gradijenta suprotnog smjera magnetizacija može refokusirati. Snaga gradijenta mijenja se linearno duž uzorka u cjevčici NMR.

Snaga gradijenta definira se produktom magnetožirnog omjera (γ), amplitude gradijenta (g) i duljine trajanja gradijenta (δ). Tijekom mjerenja difuzijskih koeficijenata, povećanjem snage gradijenta dolazi do smanjenja intenziteta signala (I) prema Stejskal-Tannerovoj jednadžbi (5):

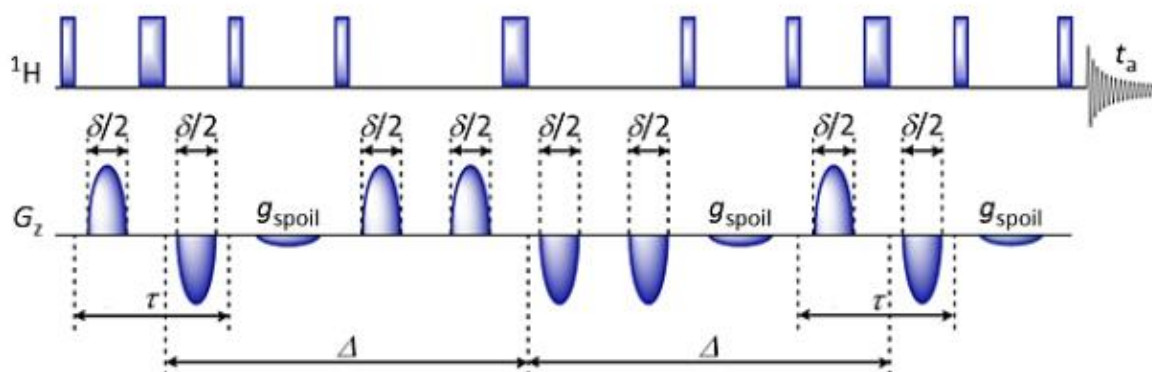
$$I = I_0 e^{-D(\gamma\delta g)^2 \left(\Delta + \frac{\delta(\alpha^2 - 2)}{6} + \frac{\tau(\alpha^2 - 1)}{2} \right)} \quad (5)$$

U navedenoj su jednadžbi uvršteni i faktor nestabilnosti (α), eksperimentalno vrijeme difuzije (Δ), intenzitet signala kada gradijent nije primijenjen (I_0) te vrijeme od polovine širine jednog gradijenta do polovine širine drugog gradijenta (τ). Logaritmiranjem jednadžbe moguće je izračunati difuzijski koeficijent (D).³⁵

Zbog primjene pulsnih gradijenata mogu se pojaviti različite smetnje koje utječu na dobivanje krivih mjerenja. U prvom redu to je pojava konvekcijskih i vrtložnih struja u cjevčici NMR. Vrtložne struje su inducirane izmjenom gradijentih pulseva i stvaraju dodatno magnetno polje koje dovodi do promjena u fazi unutar spektra. Konvekcijske struje su inducirane stvaranjem temperaturnih gradijenata nastalih regulacijom temperature tijekom eksperimenta. Konvekcijske su struje izraženije za veće molekule s manjim koeficijentom

difuzije, kod eksperimenata koji se izvode u nisko viskozitetnim otapalima kao i kod onih na povišenim temperaturama.⁴

Suzbijanje efekata vrtložnih i konvekcijskih struja može se ostvariti primjenom pulsno slijeda PGDSTE-BPP (engl. *pulse gradient double stimulated echo with bipolar pulse pair*) i 3 tzv. *spoil* gradijenta. Navedeni slijed se sastoji od PGDSTE (engl. *pulsedfield-gradient double stimulated echo*) pulsno slijeda te korištenja tzv. bipolnih gradijenata. Slijed PGDSTE predstavlja dvostruko primijenjeni pulsni slijed PGSTE (engl. *pulse gradient stimulated echo*). Unutar PGDSTE-BPP slijeda svaki gradijent iz PGSTE zamijenjen je s dva upola kraća gradijenta suprotnih smjerova koja su odvojena pulsom od 180°. Bipolni gradijenti su vrlo važni jer ne narušavaju zaključavanje signala otapala (engl. *lock*), odnosno frekvenciju deuterija iz otapala. Upravo zato ovaj se slijed često koristi kod uzoraka otopljenih u deuteriranom otapalu.³⁶ Pulsni slijed PGDSTE-BPP korišten za karakterizaciju uzoraka sirove nafte u radu prikazan je na slici 2.4.



Slika 2.4. Pulsni slijed PGDSTE-BPP³⁷

Na shemi $\delta/2$ označava polovinu vremena trajanja gradijenta, τ vrijeme odgode između dva pulsa od 90°, g_{spoil} *spoil* gradijenta, Δ eksperimentalno vrijeme difuzije te t_a vrijeme akvizicije.

Difuzijski koeficijent može se definirati Stokes-Einsteinovom jednačbom (6):

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_H} \quad (6)$$

gdje k_B označava Boltzmannovu konstantu, T apsolutnu temperaturu, η viskoznost otapala, a R_H hidrodinamički radijus molekule. Iz navedene jednačbe može se zaključiti kako će veće molekule imati manji koeficijent difuzije, a one manje veći koeficijent difuzije.⁴

Međutim, Stokes-Einsteinova jednadžba vrijedi samo za sferne molekule koje su veće od molekula otapala, što kod uzoraka kao što je nafta nije slučaj, pa zahtjeva određene modifikacije (7):

$$D = \frac{k_B T}{c(R_{otapalo} R_H) f_s(a, b) \pi \eta R_H} \quad (7)$$

Iz modificirane jednadžbe vidljivo je kako se u obzir treba uzeti veličina i oblik solvativane molekule putem funkcije f_s koja ovisi o omjeru velike (a) i male (b) poluosi elipsoidne molekule. Vrijednost dodatne funkcije f_s mijenja se ovisno o obliku molekule. Kako je nafta vrlo kompleksna smjesa ugljikovodika raznih oblika, nije moguće točno procijeniti vrijednosti f_s pa se zato molekule prikazuju kao sfere pri čemu f_s iznosi 1. Tako se u Stokes-Einsteinovu jednadžbu uvodi i korekcijski faktor c . On ovisi o omjeru radijusa otapala ($R_{otapalo}$) i otopljene tvari (R_H):^{13,38}

$$c = \frac{6}{1 + 0,695(R_{otapalo}/R_H)^{2,234}} \quad (8)$$

Difuzijska mjerenja omogućuju i određivanje molekulske mase pomoću jednadžbe (9):

$$D = KM^{-\alpha} \quad (9)$$

u kojoj je K konstanta koja ovisi o prirodi molekule, a α koeficijent koji ovisi o obliku molekule.¹³ Kako je navedene konstante K i α teško odrediti, predložen je drugi model za određivanje molekulskih masa (Evans i suradnici):^{39,40}

$$D = \frac{k_B T \left(\frac{3\alpha}{2} + \frac{1}{1+\alpha} \right)}{6\pi\eta \sqrt[3]{\frac{3M_W}{4\pi\rho_{eff}N_A}}}, \quad \alpha = \sqrt[3]{\frac{M_{WS}}{M_W}} \quad (10)$$

$$f_{GW} = \left(\frac{3\alpha}{2} + \frac{1}{1+\alpha} \right)^{-1} \quad (11)$$

Prikazani je model primjenjiv za veliki broj malih i srednje velikih molekula. On uključuje Stokes-Einsteinovu jednadžbu i Gierer-Wirtzov korekcijski faktor. Prema ovom modelu vrijednosti difuzijskih koeficijenata ovise o Boltzmannovoj konstanti (k_B), termodinamičkoj temperaturi (T), viskoznosti otapala (η), Avogadrovoj konstanti (N_A), efektivnoj gustoći (ρ_{eff}) te molekulskim masama istraživanih molekula (M_W) i otapala (M_{WS}). Efektivna gustoća je parametar nakon čijeg se uvođenja utjecaj oblika molekule i utjecaj sastava otopine može zanemariti.^{39,40}

S obzirom da na vrijednosti difuzijskih koeficijenata mogu utjecati razni čimbenici poput temperature ili viskoznosti otapala, izražava se relativna difuznost (d_{rel}) koja ih svodi na minimum.⁴¹ Relativna difuznost iskazuje se kao omjer difuzijskih koeficijenata otapala i otopljene tvari (12):

$$d_{rel} = \frac{D_{otopljena\ tvar}}{D_{otapalo}} \quad (12)$$

Uz određivanje molekulske mase, iz vrijednosti difuzijskih koeficijenata izračunati se mogu i hidrodinamički radijusi koji daju vrlo korisne informacije o sastavu pojedine smjese.

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

Snimljeni su spektri ^1H , ^{13}C i DOSY NMR sedam uzoraka sirove nafte različitog podrijetla i različitih gustoća °API. Za snimanje spektara ^1H i ^{13}C NMR u tekuće uzorke nafte dodano je deuterirano otapalo za spektroskopiju NMR, deuterirani kloroform CDCl_3 , dok je za snimanje spektara DOSY NMR u uzorke dodano deuterirano otapalo toluen- d_8 . Pripremljeni uzorci zatim su preneseni u cjevčice NMR promjera 5 mm. Za prilagođavanje dubine cjevčice s uzorkom unutar „*spinnera*“ korišten je kalibrator. Spektri ^1H i ^{13}C NMR snimljeni su na NMR spektrometru *Bruker Avance Neo* 300 MHz, dok su spektri DOSY NMR snimljeni na NMR spektrometru *Bruker Avance III HD* 400 MHz.

3.1. Priprema uzoraka

Otopine uzoraka sirove nafte za snimanje spektara ^1H i ^{13}C pripremljene su pipetiranjem 200 μL svakog uzorka nafte te dodavanjem 400 μL deuteriranog otapala kloroforma, CDCl_3 .

Odmah nakon pripreme otopina iste su prenesene u cjevčicu NMR te su snimljeni spektri ^1H NMR čiji je vremenski period snimanja vrlo kratak, unutar 10 minuta, budući da je prirodna zastupljenost ^1H velika (99,98 %). Nakon snimanja spektara ^1H NMR, snimljeni su spektri ^{13}C NMR. Neposredno prije snimanja kvantitativnih spektara ^{13}C NMR u pripremljene je uzorke dodana mala količina kromova (III) acetylacetonata kako bi se smanjilo vrijeme relaksacije. Spektri ^{13}C NMR snimaju se znatno duže, unutar 12 sati, u usporedbi sa spektrima ^1H NMR s obzirom da je prirodna zastupljenost ^{13}C svega 1,1 %.

Za snimanje spektara DOSY NMR uzorci su pripremljeni pipetiranjem 200 μL sirove nafte i 400 μL otapala toluena- d_8 . Spektri DOSY NMR svakog uzorka nafte snimljeni su po tri puta. Neposredno prije snimanja spektara, pripremljeni su se uzorci kratko propuhali strujom dušika kako bi se uklonio kisik te nakon propuhivanja prenijeli u NMR spektrometar. Svaki uzorak snimao se tri puta u slučaju odstupanja.

3.2. Uvjeti snimanja spektara NMR

3.2.1. ^1H i ^{13}C NMR

Spektri ^1H i ^{13}C NMR snimljeni su na *Bruker Avance Neo* 300 MHz NMR spektrometru u 5 mm cjevčicama sa z-gradijentnom zavojnicom pri 25 °C. Deuterirani kloroform (CDCl_3) koristio se kao otapalo, a tetrametilsilan (TMS) kao unutarnji standard. Za snimanje spektara ^1H NMR korištena je spektralna širina od 6172,84 Hz. Razlučivanje je iznosilo 0,30 Hz te su spektri dobiveni uz 32 snimka. Za snimanje spektara ^{13}C NMR korištena je spektralna širina od 17985,61 Hz, akvizicijsko vrijeme od 1,82 s i 1024 snimka.

3.2.2. DOSY NMR

Spektri DOSY NMR snimljeni su na NMR spektrometru *Bruker Avance III HD* 400 MHz s 5 mm BBO (engl. *broadband*) direktnom krio-probom i z-gradijentnom zavojnicom pri 25 °C. Primijenjen je pulsni slijed PGDSTE-BPP uz tzv. 3 *spoil* gradijenta. Spektri su dobiveni uz 16 snimaka unutar kojih je snaga gradijentnog pulsa bila u rasponu 0 – 0,05 G cm^{-1} . Spektralna širina iznosila je 5 kHz, a razlučivanje 0,61 Hz. Ostali uvjeti mjerenja iznosili su: duljina trajanja gradijenta $\delta = 1,4$ ms, odgoda relaksacije $D_1 = 1$ s te eksperimentalno vrijeme trajanja difuzije $\Delta = 70$ ms. Za svaki uzorak snimljena su tri spektra DOSY NMR te su obrađena programom *Dynamic center NMR ver. 2.2*.

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

U svrhu karakterizacije sedam različitih uzoraka sirove nafte snimljeni su spektri ^1H , ^{13}C i DOSY NMR. Spektri ^1H i ^{13}C NMR snimljeni su na instrumentu *Bruker Avance Neo 300* MHz, dok su spektri DOSY NMR snimljeni na spektrometru *Bruker Avance III HD 400* MHz. Dobiveni spektri obrađeni su programom *Dynamic center NMR ver. 2.2*. Na temelju izmjerenih vrijednosti difuzijskih koeficijenata izračunati su pripadajući hidrodinamički radijusi i molekulske mase. Nafta su klasificirane prema vrijednostima gustoća izraženih u stupnjevima $^{\circ}\text{API}$.

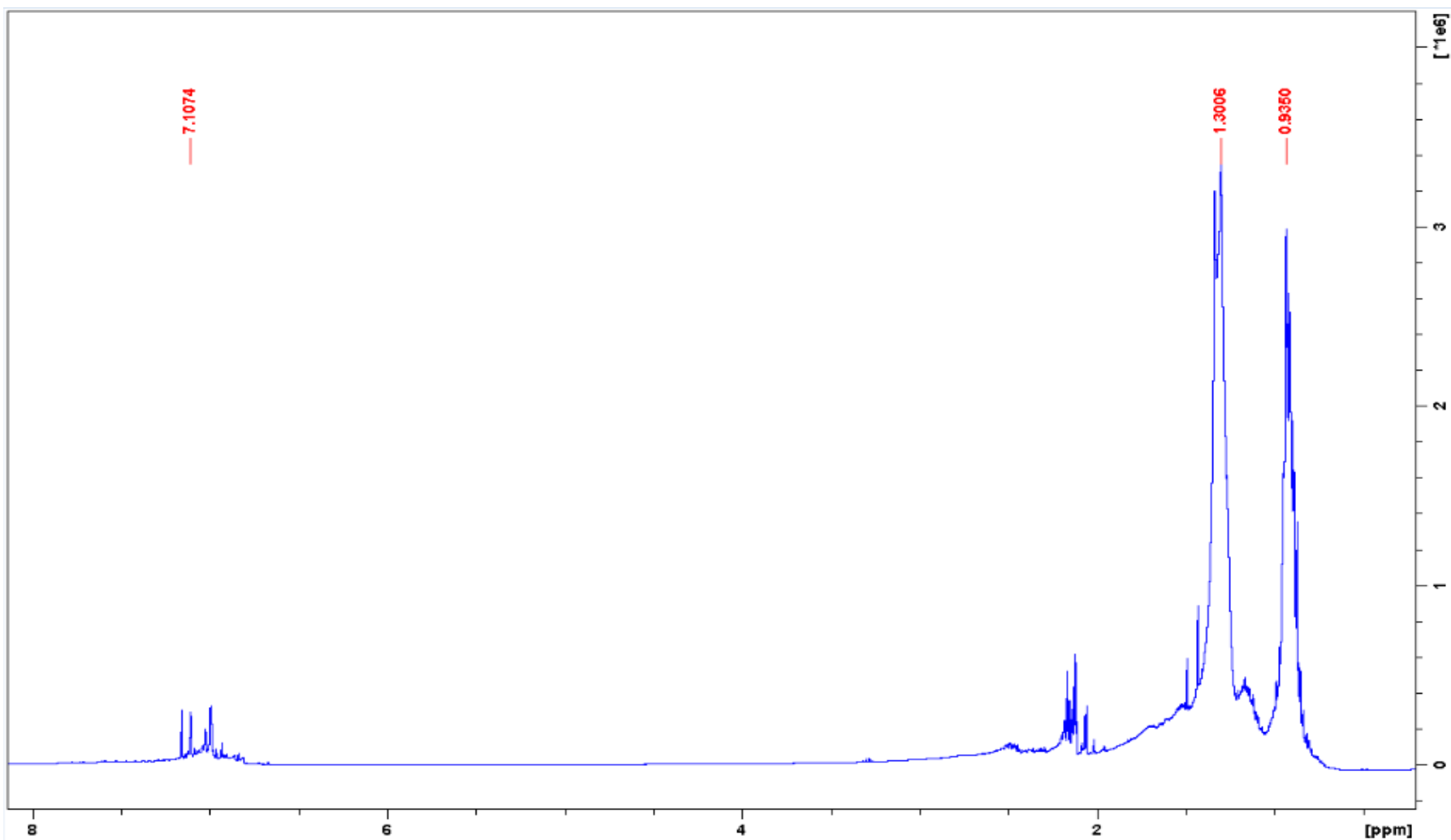
4.1. Analiza spektara ^1H NMR

Za dobivanje prvog uvida u strukture uzoraka sirove nafte snimljeni su spektri ^1H NMR. Reprezentativni spektar ^1H NMR prikazan je na slici 4.1 dok se ostali spektri uzoraka nalaze u dodatku.

S obzirom na kompleksnost analiziranih uzoraka nafte, nije moguća asignacija pojedinih atoma vodika već se provodi asignacija skupina protona. Asignacija spektara ^1H NMR bazira se na usporedbi s literaturim podacima.^{12,42,43} U tablici 4.1 navedeni su kemijski pomaci karakteristični za signale funkcijskih skupina vodika koje su prisutne u sirovoj nafti.

Tablica 4.1. Asignacija kemijskih pomaka ^1H NMR u uzorcima sirove nafte

δ / ppm	H-atom
6,50–9,00	Monoaromatski; di- i poliaromatski prsten
2,05–4,00	Parafinske i naftenske skupine α -CH; α -CH ₂ ; α -CH ₃
1,50–2,05	Parafinska skupina CH, naftenske skupine β -CH ₂ ; β -CH
1,05–1,50	Skupina β -CH ₃ ; parafinska skupina CH ₂ ; skupine β -CH ₂ ; β -CH
0,50–1,05	Izolirana ili terminalna skupina CH ₃ ; γ -CH ₃ ; naftenske skupine CH i CH ₂



Slika 4.1. Reprezentativni spektar ^1H NMR uzorka sirove nafte S1 snimljen u deuteriranom otapalu kloroformu, CDCl_3 , pri 300 MHz i 25°C

Područje kemijskih pomaka od 6,50–9,00 ppm pripada aromatskim protonima, dok područje od 0,50–4,00 ppm odgovara alifatskim protonima. Prema slici 4.1 te dobivenim spektrima priloženim u dodatku, vidljivo je kako su signali aromatskih protona u uzorcima sirove nafte slabo vidljivi te kako dolazi do preklapanja sa signalima otapala. Takva preklapanja nisu neobična za spektre ^1H NMR uzoraka nafte, a proizlaze iz njihove kompleksne strukture. Aromatski protoni mogu biti vezani na supstituirane aromatske jezgre što rezultira širenjem i smanjenjem intenziteta signala.

U spektrima dominiraju signali protona alifatskih skupina koje se nalaze u dugim bočnim lancima. U alifatskom području dolazi do preklapanja velikog broja signala koji odgovaraju protonima različito udaljenim od aromatskih prstenova. Jasno je vidljivo kako su u ovom području najintenzivniji signali pri kemijskim pomacima $\approx 0,9$ ppm i $\approx 1,3$ ppm, koji odgovaraju skupinama CH_3 , odnosno CH_2 , koje ukazuju na prisutnost dugih bočnih alifatskih lanaca (tablica 4.2). Rezultati sastava i sadržaja komponenata izraženi su u volumnim postocima.

Kod svih uzoraka najveći udio signala protona alifatskih skupina prisutan je u području 1,05–1,50 ppm, a kreće se u rasponu od 46,85–49,23 %. To su signali protona skupina $\beta\text{-CH}_3$, parafinskih CH_2 , $\beta\text{-CH}_2$ i $\beta\text{-CH}$ skupina. Najveći udio, od 49,23 %, zabilježen je kod uzorka S5. U alifatskom je području najmanji udio signala u području 2,05–4,0 ppm koji odgovaraju protonima parafinskih i naftenskih skupina $\alpha\text{-CH}$, $\alpha\text{-CH}_2$ i $\alpha\text{-CH}_3$. Navedeni su signali prisutni u rasponu od 6,14–8,86 %. Signali aromatskih protona kod svih su uzoraka prisutni u najmanjem volumnom postotku koji se kreće u rasponu od 4,65–5,70 %, što je vidljivo već iz preliminarne analize spektara. Uzorak S5 sadrži najveći udio aromatskih protona od 5,70 %.

Tablica 4.2. Udio (%) vodika u različitim funkcijskim skupinama uzoraka sirove nafte S1–S7

Funkcijska skupina δ / ppm	S1 %	S2 %	S3 %	S4 %	S5 %	S6 %	S7 %
Monoaromatski; di- i poliaromatski prsten 6,50–9,00	5,66	4,68	4,65	4,84	5,70	5,53	4,78
Parafinske i naftenske skupine α -CH; α -CH ₂ ; α -CH ₃ 2,05–4,00	8,21	6,28	6,14	8,86	7,86	7,91	7,18
Parafinska skupina CH, naftenske skupine β -CH ₂ ; β -CH 1,50–2,05	8,26	8,85	8,93	10,16	8,26	7,30	9,19
Skupina β -CH ₃ ; parafinska skupina CH ₂ ; skupine β -CH ₂ ; β -CH 1,05–1,50	48,16	48,99	48,12	46,85	49,23	47,54	48,04
Izolirana ili terminalna skupina CH ₃ ; γ -CH ₃ ; naftenske skupine CH i CH ₂ 0,50–1,05	29,71	31,19	32,15	29,28	28,95	31,71	30,81

4.2. Analiza spektara ^{13}C NMR

Za svaki uzorak sirove nafte snimljen je jedan spektar ^{13}C NMR. Reprezentativni spektar ^{13}C NMR prikazan je na slici 4.2, dok se preostali snimljeni spektri nalaze u dodatku.

Spektar ^{13}C NMR prikazuje sliku različitih ugljikovih atoma prisutnih u uzorcima sirove nafte. Analizom spektara može se uočiti kako u pojedinim spektralnim područjima dolazi do preklapanja signala što znatno otežava i onemogućuje potpunu identifikaciju ugljika prisutnih u uzorcima nafte. Moguća je samo analiza koja će dati informacije o različitim skupinama ugljika. Integriranjem površina ispod pojedinih signala dobivene su vrijednosti pomoću kojih se određuju odnosi skupina ugljika prisutnih u uzorcima. U spektrima se jasno može odvojiti područje alifatskih i aromatskih ugljika. Područje kemijskih pomaka od 5 do 60 ppm odgovara alifatskim ugljicima, dok se na kemijskim pomacima od 100 do 160 ppm nalaze aromatski ugljici.

Spektri su asignirani na temelju prethodnih istraživanja.^{26,34,44} U tablici 4.3 definirani su kemijski pomaci karakteristični za signale funkcijskih skupina ugljika prisutnih u uzorcima sirove nafte.

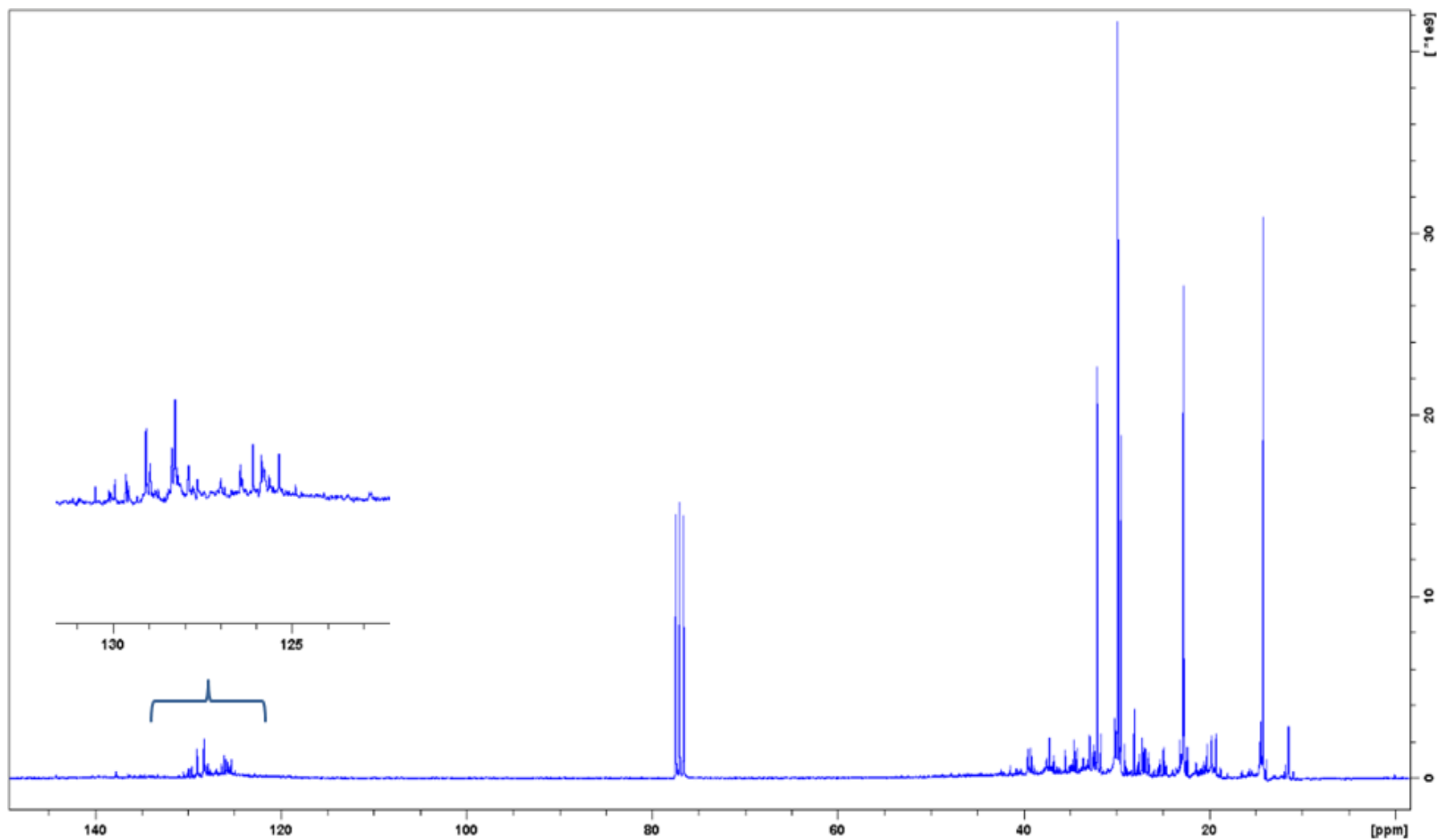
Tablica 4.3. Asignacija kemijskih pomaka ^{13}C NMR u uzorcima sirove nafte

Vrsta ugljika (^{13}C NMR)	NMR područje
Alifatski ugljik (Czas)	5–60 ppm
Aromatski ugljik (Car)	100–160 ppm
n-parafinski α ugljik (Cnp α)	14,1 ppm
n-parafinski β ugljik (Cnp β)	22,7 ppm
n-parafinski γ ugljik (Cnp γ)	32,0 ppm
n-parafinski δ ugljik i viši (Cnp δ)	29,4–29,9 ppm
Normalni parafini (Cnp)	Cnp α + Cnp β + Cnp γ + Cnp δ
Prosječna duljina lanca (ACL)	2xCnp / Cnp α
Omjer C/H	(Czas + Car) / (2xCzas + Car)

Uz odvajanje signala aromatskih od alifatskih ugljika, u spektrima je moguće odvojiti signale koji pripadaju normalnim parafinskim ugljicima, Cnp α , Cnp β , Cnp γ i Cnp δ . Cnp α označava ugljik smješten odmah do terminalnog ugljika, Cnp β ugljik smješten dva mjesta dalje od

terminalnog ugljika, Cnp γ ugljik tri mjesta dalje od terminalnog ugljika te Cnp δ ugljik koji se nalazi četiri mjesta ili dalje od terminalnog ugljika. Na temelju dobivenih integriranih vrijednosti signala izračunati se mogu ukupni normalni parafini, prosječna duljina lanca (ACL) i omjer C/H. Rezultati uzoraka snimljenih “*inverse gated*” spektroskopijom ^{13}C NMR prikazani su u tablici 4.4.

U svim uzorcima sirove nafte prevladavaju alifatski ugljici. Udio alifatskih ugljika kreće se od 57,81–92,77 %, dok su aromatski ugljici prisutni u rasponu od 7,23–42,19 %. Najveći udio alifatskih ugljika prisutan je kod uzorka S5. Unutar područja alifatskih ugljikovodika vidljivo je kako ima najviše n-parafinskih δ ugljika, a najmanji je udio n-parafinskih γ ugljika. Izuzetak je uzorak S7 kod kojeg je najveći sadržaj n-parafinskih γ ugljika dok je najmanji sadržaj n-parafinskih β ugljika. Udio n-parafinskih α ugljika kreće se u rasponu od 4,22–9,23 %, β ugljika od 3,38–12,87 %, γ ugljika od 3,90–7,89 % te δ i viših ugljika u rasponu od 5,06–29,21 %. Sadržaj ukupnih normalnih parafina također se mijenja između uzoraka, od 19,41–58,66 %, a najveći je u uzorku S2. Vrijednosti prosječne duljine lanca kreću se u rasponu od 9,20–13,50 %. Uzorak S2 pokazuje najveću prosječnu duljinu lanca, dok uzorak S7 ima najkraći ugljikovodični lanac. Omjer sadržaja ukupnog ugljika i vodika mijenja se u rasponu od 0,52–0,54 %, dok je kod uzorka S7 zabilježen najveći omjer od 0,63 %.



Slika 4.2. Reprezentativni spektar ^{13}C NMR uzorka sirove nafte S1 snimljen u deuteriranom otapalu kloroformu, CDCl_3 , pri 300 MHz i 25°C

Tablica 4.4. Udio (%) različitih ugljika u uzorcima sirove nafte S1–S7

Strukturni parametri spektara ^{13}C NMR	S1 %	S2 %	S3 %	S4 %	S5 %	S6 %	S7 %
Alifatski ugljici (Czas) 5–60 ppm	88,62	89,67	88,55	86,81	92,77	83,53	57,81
Aromatski ugljici (Car) 100–160 ppm	11,38	10,33	11,45	13,19	7,23	16,47	42,19
n-parafinski α ugljici (Cnp α) 14,1 ppm	7,11	8,69	6,45	6,99	8,20	9,23	4,22
n-parafinski β ugljici (Cnp β) 22,7 ppm	8,86	12,87	6,70	9,89	8,91	10,87	3,38
n-parafinski γ ugljici (Cnp γ) 32,0 ppm	4,89	7,89	3,90	5,54	4,99	5,60	6,75
n-parafinski δ ugljici i viši (Cnp δ) 29,4–29,9 ppm	19,80	29,21	17,15	24,14	26,44	26,69	5,06
Normalni parafini (Cnp) Cnp α + Cnp β + Cnp γ + Cnp δ	40,66	58,66	34,20	46,56	48,54	52,39	19,41
Prosječna duljina lanca (ACL) $2xCnp / Cnp\alpha$	11,44	13,50	10,60	13,32	11,84	11,35	9,20
Omjer C/H (Czas + Car) / (2xCzas + Car)	0,53	0,53	0,53	0,54	0,52	0,54	0,63

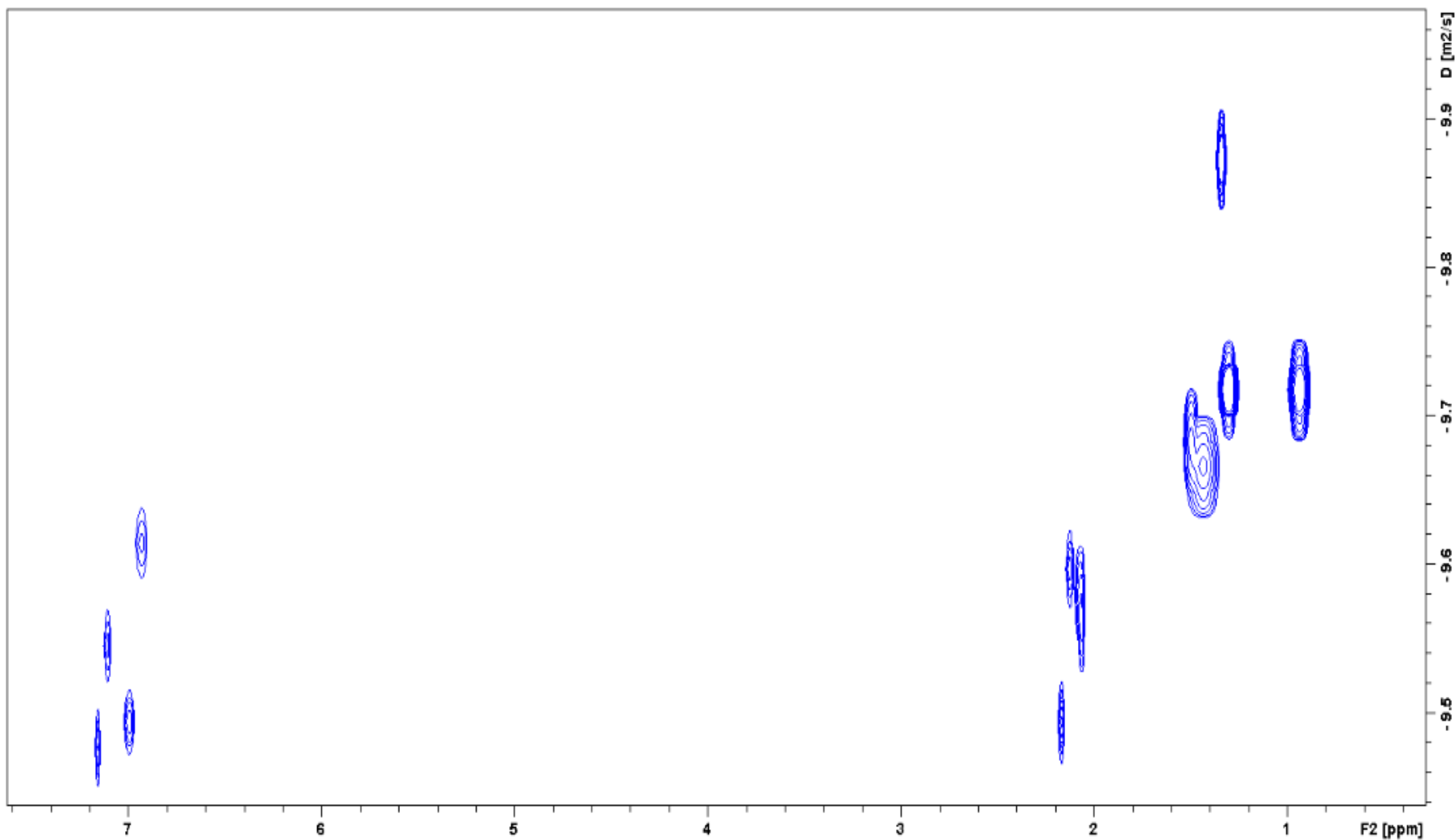
4.3. Analiza spektara DOSY NMR

Spektri DOSY NMR otopina uzoraka S1–S7 snimljeni su pojedinačno tri puta. Reprezentativan spektar DOSY NMR prikazan je na slici 4.3, dok se preostali snimljeni spektri uzoraka nalaze u dodatku.

Dvodimenzijски spektar DOSY NMR omogućuje odvajanje signala različitih molekula na temelju različitih veličina, odnosno različitih vrijednosti difuzijskih koeficijenata. Mjerenjem difuzijskih koeficijenata mjeri se pokretljivost molekula u otapalu koja ovisi o veličini, obliku i masi molekule te o stupnju agregacije.

Analizom spektara DOSY može se zaključiti da u uzorcima sirove nafte postoji više različitih kemijskih vrsta s obzirom na veličinu i vrijednosti difuzijskih koeficijenata. Ovisno o veličini pojedinih specija, vrijednosti difuzijskih koeficijenata variraju. Veće molekule sporije se kreću u otapalu što se očituje smanjenom vrijednošću difuzijskih koeficijenata, dok će one manje karakterizirati veće vrijednosti difuzijskih koeficijenata. Ovakva su mjerenja vrlo osjetljiva na lokalne promjene u temperaturi i nehomogenosti magnetskog polja. U tablicama 4.5 i 4.6 prikazane su srednje vrijednosti difuzijskih koeficijenata uzoraka S1–S7 i standardna odstupanja izmjerenih difuzijskih koeficijenata triju mjerenja pri 25 °C.

Izmjerene vrijednosti difuzijskih koeficijenata variraju između uzoraka, a kreću se u rasponu od $2,930 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ do $10,833 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Najveća vrijednost od $10,833 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ zabilježena je kod uzorka S1 pri kemijskom pomaku $\approx 7,10$ ppm što ukazuje da su u navedenom uzorku prisutne specije koje se najbrže kreću kroz otapalo, odnosno najmanje molekule. S druge strane, vrijednost od $2,930 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ izmjerena kod uzorka S7 pri $\approx 1,33$ ppm pokazuje prisutnost velikih molekula koje se puno sporije kreću.



Slika 4.3. Reprezentativni spektar DOSY NMR uzorka sirove nafte S2 snimljen u deuteriranom otapalu toluen-d₈ pri 400 MHz i 25°C

Tablica 4.5. Srednje vrijednosti difuzijskih koeficijenata (D) uzoraka sirove nafte S1–S7

	δ / ppm	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
	7,15	9,807	9,077	7,697	4,863	8,630	5,760	5,467
	7,10	10,833	7,723	7,430	5,087	8,360	6,120	5,687
	6,99	10,433	8,867	9,280	6,780	9,023	7,993	7,420
	2,49	7,153	5,363	5,423	4,503	6,107	5,040	4,023
$D / 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	2,16	10,767	8,893	8,283	5,340	8,430	8,290	5,007
	1,49	6,027	5,140	5,270	3,720	4,833	3,903	3,890
	1,43	6,073	5,603	5,920	3,800	4,803	3,943	4,020
	1,33	4,743	3,630	3,880	3,383	4,063	3,777	2,930
	1,30	6,650	4,947	5,060	4,377	5,620	5,183	3,960
	0,93	6,887	5,227	5,333	4,510	5,710	5,313	4,087

Tablica 4.6. Standardna odstupanja (σ) izmjerenih difuzijskih koeficijenata triju mjerenja uzoraka sirove nafte S1–S7

	δ / ppm	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
$\sigma / 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	7,15	$3,623 \times 10^{-11}$	$4,221 \times 10^{-10}$	$4,028 \times 10^{-12}$	$1,994 \times 10^{-11}$	$6,249 \times 10^{-11}$	$1,417 \times 10^{-11}$	$2,353 \times 10^{-10}$
	7,10	$1,247 \times 10^{-11}$	$3,573 \times 10^{-10}$	$7,483 \times 10^{-12}$	$1,008 \times 10^{-11}$	$9,900 \times 10^{-12}$	$6,976 \times 10^{-12}$	$2,501 \times 10^{-10}$
	6,99	$4,714 \times 10^{-12}$	$4,078 \times 10^{-10}$	$5,716 \times 10^{-12}$	$2,054 \times 10^{-11}$	$9,428 \times 10^{-12}$	$5,793 \times 10^{-12}$	$3,373 \times 10^{-10}$
	2,49	$3,771 \times 10^{-12}$	$2,428 \times 10^{-10}$	$4,110 \times 10^{-12}$	$5,558 \times 10^{-12}$	$3,091 \times 10^{-12}$	$3,742 \times 10^{-12}$	$1,798 \times 10^{-10}$
	2,16	$1,247 \times 10^{-11}$	$4,114 \times 10^{-10}$	$3,300 \times 10^{-12}$	$1,530 \times 10^{-11}$	$1,711 \times 10^{-11}$	$1,728 \times 10^{-11}$	$2,211 \times 10^{-10}$
	1,49	$3,091 \times 10^{-12}$	$2,282 \times 10^{-10}$	$2,944 \times 10^{-12}$	$7,257 \times 10^{-12}$	$6,799 \times 10^{-12}$	$1,247 \times 10^{-12}$	$1,655 \times 10^{-10}$
	1,43	$7,930 \times 10^{-12}$	$2,552 \times 10^{-10}$	$4,083 \times 10^{-12}$	$3,742 \times 10^{-12}$	$8,055 \times 10^{-12}$	$1,886 \times 10^{-12}$	$1,725 \times 10^{-10}$
	1,33	$4,989 \times 10^{-12}$	$1,669 \times 10^{-10}$	$1,414 \times 10^{-12}$	$4,643 \times 10^{-12}$	$1,247 \times 10^{-12}$	$3,771 \times 10^{-12}$	$1,301 \times 10^{-10}$
	1,30	$3,266 \times 10^{-12}$	$2,246 \times 10^{-10}$	$8,165 \times 10^{-13}$	$2,867 \times 10^{-12}$	$8,165 \times 10^{-13}$	$2,625 \times 10^{-12}$	$1,768 \times 10^{-10}$
	0,93	$1,053 \times 10^{-11}$	$2,423 \times 10^{-10}$	$4,028 \times 10^{-12}$	$6,164 \times 10^{-12}$	$4,967 \times 10^{-12}$	$5,437 \times 10^{-12}$	$1,829 \times 10^{-10}$

4.4. Izračun hidrodinamičkih radijusa i molekulskih masa

Pomoću izmjerenih vrijednosti difuzijskih koeficijenata izračunati su hidrodinamički radijusi (R_H) prema Stokes-Einsteinovoj jednadžbi za molekule sfernog oblika (6), kao i u nekim dosadašnjim istraživanjima.^{13,30} U jednadžbu su uvrštene eksperimentalne vrijednosti difuzijskih koeficijenata te Boltzmannova konstanta ($k_B = 1,3806 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$), viskoznost otapala ($\eta = 5,497 \times 10^{-4} \text{ Pa s}$) i termodinamička temperatura ($T = 298,15 \text{ K}$)

Molekulske mase različitih vrsta prisutnih u sirovoj nafti izračunate su pomoću modela kojeg su predložili Evans i suradnici.^{39,40} U jednadžbu (10) uvrštene su vrijednosti k_B , η i T te molekulska masa toluena ($M_{WS} = 100,19 \text{ g mol}^{-1}$), Avogadrova konstanta ($N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) i efektivna gustoća ($\rho_{eff} = 619 \text{ kg m}^{-3}$).

Izračunate vrijednosti hidrodinamičkih radijusa i molekulskih masa za signale uzorka S2 nalaze se u tablici 4.7, a vrijednosti navedenih veličina za ostale uzorke nalaze se u dodatku.

Tablica 4.7. Hidrodinamički radijusi (R_H) i molekulske mase (M_W) specija prisutnih u uzorku sirove nafte S2 uz pripadne vrijednosti difuzijskih koeficijenata (D)

δ / ppm	D / $10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	R_H / 10^{-10} m	M_W / g mol^{-1}
7,154	9,077	4,377	383,7
7,105	7,723	5,144	537,3
6,992	8,867	4,480	402,7
6,928	6,760	5,877	714,5
2,475	5,363	7,407	1192,0
2,165	8,893	4,467	400,2
2,120	6,980	5,691	666,8
2,060	7,537	5,271	565,8
1,493	5,140	7,729	1312,3
1,431	5,603	7,090	1080,2
1,336	3,630	10,944	2966,6
1,300	4,947	8,030	1432,1
0,933	5,227	7,600	1263,3

Izračunate vrijednosti hidrodinamičkih radijusa molekula prisutnih u uzorcima sirove nafte variraju pri različitim kemijskim pomacima, a kod svih uzoraka kreću se u rasponu od $3,667 \times 10^{-10} \text{ m}$ do $13,558 \times 10^{-10} \text{ m}$. Raspon molekulskih masa kod svih uzoraka kreće se od $268,2 \text{ g mol}^{-1}$ (uzorak S1, tablica D1) do $5022,7 \text{ g mol}^{-1}$ (uzorak S7, tablica D6). Molekule koje imaju malu molekulsku brže će se kretati u otapalu u odnosu na one s većom molekulskom masom pa time i posjedovati pripadajuće veće vrijednosti difuzijskih koeficijenata.

Različitim analitičkim tehnikama primjenjenim u dosadašnjim istraživanjima ustanovljene su vrijednosti molekulskih masa i hidrodinamičkih radijusa molekula asfaltena. Yen-Mullinsov modelom pretpostavljene su molekulske mase monomera asfaltena u rasponu od 500–1000 Da.⁴⁵ Ovisno o podrijetlu nafte, molekulske mase monomera asfaltena određene različitim analitičkim tehnikama kretale su se između 500 i 2000 Da.⁴⁶ Rezultati različitih analitičkih tehnika korištenih za karakterizaciju asfaltena pokazali su kako 3–8 monomera tvore nanoagregate hidrodinamičkog radijusa u rasponu $R_H \approx 2\text{--}2,5 \text{ nm}$.^{11,47} Tehnikom TRFD ustanovljen je radijus monomera $R_H = 1 \text{ nm}$, a sličnu su vrijednost, $R_H = 1,2 \text{ nm}$, dobili i

Lisitz i suradnici⁴⁸ koristeći spektroskopiju DOSY NMR. Vrijednost hidrodinamičkog radijusa agregata $R_H = 3,3$ nm izračunali su Durand i suradnici,³⁰ što je kasnije potvrđeno SAXS i SANS mjerenjima. Isto tako, Yen-Mullinsov modelom pretpostavljen je hidrodinamički radijus klastera $R_H \approx 5$ nm, dok su tehnikama raspršenja neutronske i rentgenske zračenja pod malim kutom određene nešto veće veličine klastera.⁴⁹ Jasno je kako se primjenom različitih tehnika dobivaju različite vrijednosti, ovisno o parametrima i uvjetima na koji je određena tehnika osjetljiva.

Analizom spektara DOSY NMR može se zaključiti da u uzorcima nafte postoji više različitih specija s obzirom na različita translacijska svojstva. Za sve prisutne specije, odnosno različite difuzijske koeficijente, izračunate su vrijednosti hidrodinamičkih radijusa i molekularnih masa (tablica 4.7, tablice D1–D6). Na temelju izmjerenih vrijednosti difuzijskih koeficijenata te izračunatih vrijednosti hidrodinamičkih radijusa i molekularnih masa pretpostaviti se može kako su u analiziranim uzorcima nafte prisutni asfalteni.

Kao što je pokazano u prijašnjim istraživanjima asfaltena,^{4,50} signali pri kemijskim pomacima $\approx 0,9$ ppm i $\approx 1,3$ ppm odgovaraju asfaltenima dok oni pri $\approx 7,1$ ppm i $\approx 2,1$ ppm odgovaraju toluenu. Za određivanje difuzijskih koeficijenata asfaltena korišteni su signali pri kemijskim pomacima $\approx 0,9$ ppm i $\approx 1,3$ ppm, dok je za toluen poslužio aromatski signal pri $\approx 7,1$ ppm (tablica 4.8).

Tablica 4.8. Hidrodinamički radijusi (R_H) i molekulske mase (M_W) uzoraka sirove nafte S1–S7 uz pripadne vrijednosti difuzijskih koeficijenata (D) pri kemijskim pomacima 0,9 ppm, 1,3 ppm i 7,1 ppm

	δ / ppm	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
$D / 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	0,9	6,887	5,227	5,333	4,510	5,710	5,313	4,087
	1,3	6,650	4,947	5,060	4,377	5,620	5,183	3,960
	7,1	10,833	7,723	7,430	5,087	8,360	6,120	5,687
$R_H / 10^{-10} \text{ m}$	0,9	5,768	7,600	7,449	8,808	6,957	7,477	9,720
	1,3	5,974	8,030	7,851	9,076	7,069	7,665	10,032
	7,1	3,667	5,144	5,347	7,809	4,752	6,491	6,985
$M_W / \text{g mol}^{-1}$	0,9	686,3	1263,3	1207,2	1773,0	1035,5	1217,4	2234,1
	1,3	740,4	1432,1	1360,1	1901,2	1072,9	1287,7	2408,0
	7,1	268,2	537,3	583,3	1343,7	455,0	887,9	1044,9

S obzirom na izmjerene vrijednosti difuzijskih koeficijenata i molekulskih masa, specije koje se nalaze u uzorcima su prisutne ili u monomernom ili u polimernom obliku. Uz pretpostavku da se signali za asfaltene nalaze pri $\approx 0,9$ ppm i $\approx 1,3$ ppm, izračunate molekulske mase ukazuju da se asfalteni nalaze u obliku agregata s nekoliko monomernih jedinica. Budući da je standardno odstupanje manje pri kemijskom pomaku 1,3 ppm, za usporedbu dobivenih rezultata s prijašnjim istraživanjima uzete su vrijednosti hidrodinamičkih radijusa i molekulskih masa pri navedenom pomaku. Kako je ustanovljeno da se molekulske mase monomera asfaltena kreću u rasponu od 500–1000 Da,⁴⁵ a izračunate vrijednosti molekulskih masa uzoraka kreću se od 740,4–2408,0 g mol⁻¹, vidljivo je kako su asfalteni prisutni u agregiranom obliku s manjim brojem monomernih jedinica.

Izračunate vrijednosti hidrodinamičkih radijusa variraju između $5,974 \times 10^{-10}$ m i $10,032 \times 10^{-10}$ m. Ukoliko se dobivene vrijednosti usporede sa vrijednostima hidrodinamičkih radijusa izračunatim za asfaltene za koja su napravljena koncentracijska mjerenja^{4,50} može se procijeniti koja bi koncentracija asfaltena bila prisutna u analiziranim uzorcima nafte s obzirom na veličinu čestica. Usporedbom sa provedenim istraživanjima zaključiti se može kako su asfalteni koji se nalaze u uzorcima sirove nafte prisutni u rasponu masenih koncentracija 0,03–0,50 g L⁻¹.

4.5. Klasifikacija nafte

Sirova nafta najčešće se klasificira prema gustoći, sadržaju sumpora ili ugljikovodičnoj raspodjeli. S obzirom na gustoću razlikovati se mogu lagana nafta (gustoća < 870 kg m⁻³), srednje teška nafta (870–920 kg m⁻³) i teška nafta (920–1000 kg m⁻³). Sirova nafta gustoće veće od 1000 kg m⁻³ klasificira se kao ekstra teška nafta. Klasifikacijska granična vrijednost je određena prema gustoći vode kod 4°C, koja je jednaka 1000 kg/m³ (10 °API). Navedena se podjela temelji na dogovorenom označavanju gustoće u stupnjevima °API prema kojima lagana nafta ima gustoću > 31,1 °API, srednje teška u rasponu od 22,3–31,1 °API i teška nafta od 10–22,3 °API. Klasifikacija sirove nafte u skladu s njenom gustoćom izraženom u vrijednostima °API danas je jedna od najčešće korištenih. Budući da je gustoća nafte funkcija njezina sastava, ova klasifikacija razlikuje tri temeljne skupine: nafta parafinske baze (30 do > 40 °API), nafta naftenske baze (33 do < 20 °API i nafta miješane baze (20–40 °API).^{9,51} U tablici 4.9 prikazane su vrijednosti relativnih gustoća analiziranih uzoraka nafte izraženih u stupnjevima °API te odgovarajuća klasifikacija s obzirom na navedene vrijednosti.

Tablica 4.9. Vrijednosti relativnih gustoća uzoraka sirove nafte S1–S7 izaženih u stupnjevima °API uz pripadnu klasifikaciju

Uzorak	Relativna gustoća / °API	Vrsta nafte
S1	35,24	lagana nafta
S2	29,58	srednje teška nafta
S3	33,51	lagana nafta
S4	29,58	srednje teška nafta
S5	29,93	srednje teška nafta
S6	29,94	srednje teška nafta
S7	29,59	srednje teška nafta

Prema tablici 4.9 vidljivo je kako većina analiziranih uzoraka nafte pripada u skupinu srednje teških nafte. Njihove vrijednosti relativnih gustoća kreću se u rasponu od 29,58–29,94 °API. Veću vrijednost imaju nafte s manjim sadržajem sumpora te većom gustoćom izraženom u stupnjevima °API, odnosno manjom gustoćom izraženom u kg m^{-3} . Uzorci S1 i S3 s vrijednostima relativnih gustoća $>31,1$ °API (<870 kg m^{-3}) ubrajaju se u lagane nafte. Navedeni su uzorci manje gustoće (kg m^{-3}) od ostalih. U uzorku S1 utvrđena je najmanja molekulska masa ($268,2$ g mol^{-1} , tablica D1) što je u skladu s njenom klasifikacijom u skupinu laganih nafte. Uzorak S1 pokazuje najveću vrijednosti relativne gustoće izražene u vrijednostima °API što ukazuje da je to najlakša analizirana nafta. Lagane sirove nafte sadržavaju visok udio laganih ugljikovodičnih frakcija te ih je puno lakše dobiti i prerađivati u odnosu na teže nafte. Postupcima obrade lagane sirove nafte u rafinerijama pretežito se dobivaju dizelsko gorivo i motorni benzin. Ostali uzorci sirove nafte klasificiraju se u skupinu srednje teških nafte (870 – 920 kg m^{-3}) i imaju manje vrijednosti relativnih gustoća izraženih u stupnjevima °API u odnosu na uzorke lagane nafte S1 i S3. Specije u uzorcima srednje teških nafte imaju odgovarajuće veće vrijednosti molekulskih masa i hidrodinamičkih radijusa. S obzirom na relativne gustoće uzoraka nafte pretpostaviti se može kako je u uzorcima S2, S4–S7, koji pripadaju u srednje teške nafte, pristuno više asfaltena budući da su ti uzorci većih gustoća (kg m^{-3}). U uzorcima S1 i S3 očekivan je manji udio asfaltena s obzirom na manje vrijednosti gustoća (kg m^{-3}).

Bez obzira što većina analiziranih nafti pripada u istu kategoriju, one se razlikuju po sastavu. Kemijski sastav mijenja se ovisno o podrijetlu nafte, a vrlo često se događa i da se nafte sa istog područja, a različitog ležišta znatno razlikuju.

§ 5. ZAKLJUČAK

Istraživanja u sklopu ovog diplomskog rada pokazala su da je spektroskopija NMR prikladna metoda za analizu sastava kompleksnih ugljikovodičnih smjesa poput sirove nafte. Spektroskopijom ^1H , ^{13}C i DOSY NMR analizirano je sedam uzoraka sirove nafte različitog podrijetla i različitih gustoća izraženih u vrijednostima $^{\circ}\text{API}$.

Analizom spektara ^1H NMR asignirani su protoni funkcijskih skupina u aromatskim te alifatskim dijelovima molekula, dok su spektri ^{13}C NMR dali podatke o vrstama ugljika prisutnih u uzorcima. Navedeni su podaci korišteni u karakterizaciji uzoraka sirove nafte i određivanju prosječnih strukturnih parametara. Pomoću podataka dobivenih analizom spektara ^{13}C NMR izračunati su udjeli aromatskih i alifatskih ugljika, udio normalnih parafina, prosječna duljina lanca (ACL) te omjer C/H. Navedene vrijednosti variraju između uzoraka, ovisno o njihovom kemijskom sastavu. Međutim, u svim analiziranim uzorcima dominiraju signali alifatskih skupina. Signali u aromatskom području su slabo vidljivi te puno manjeg intenziteta. U spektrima ^1H NMR najintenzivniji signali su prisutni pri kemijskim pomacima $\approx 0,9$ ppm i $\approx 1,3$ ppm koji odgovaraju skupinama CH_3 , odnosno CH_2 , koje ukazuju na prisutnost dugih bočnih alifatskih lanaca. Na temelju vrijednosti difuzijskih koeficijenata izmjerenih korištenjem tehnike DOSY NMR izračunati su hidrodinamički radijusi i molekulske mase različitih vrsta prisutnih u sirovoj nafti. Usporedbom dobivenih vrijednosti sa vrijednostima hidrodinamičkih radijusa i molekulskih masa u prijašnjim istraživanjima, utvrđena je prisutnost asfaltena u agregiranom obliku s manjim brojem monomernih jedinica. Nadalje, s obzirom na vrijednosti relativnih gustoća izraženih u vrijednostima $^{\circ}\text{API}$ ustanovljeno je kako većina analiziranih uzoraka pripada u srednje teške nafte relativnih gustoća 29,58–29,94 $^{\circ}\text{API}$. Usporedbom vrijednosti relativnih gustoća i difuzijskih koeficijenata zaključiti se može da nafte manje relativne gustoće ($^{\circ}\text{API}$) sadrže veći udio asfaltena. Bez obzira što većina nafte pripada u istu kategoriju, razlikuju se po svom sastavu. Kemijski se sastav mijenja ovisno o podrijetlu nafte što ukazuje na to da, iako se nafte mogu klasificirati u istu skupinu, to ne mora nužno značiti i da su istog podrijetla ili istog kemijskog sastava.

§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

ACL	– prosječna duljina lanca – engl. <i>average chain length</i>
ANNs	– umjetne neuronske mreže – engl. <i>artificial neural networks</i>
°API	– veličina u kojoj se iskazuje relativna gustoća nafte – engl. <i>American Petroleum Institute</i>
APT	– <i>J</i> -modulirana spinska jeka – engl. <i>attached proton test</i>
BBO	– krio proba NMR – engl. <i>broadband</i>
Car	– aromatski ugljik – engl. <i>aromatic carbon</i>
CDCl ₃	– deuterirani kloroform – engl. <i>deuterated chloroform</i>
Cn	– naftenski ugljik – engl. <i>naphthenic carbon</i>
Cp	– parafinski ugljik – engl. <i>paraffinic carbon</i>
Cpi	– izoparafinski ugljik – engl. <i>isoparaffinic carbon</i>
Cpn	– normalni parafinski ugljik – engl. <i>normal paraffinic carbon</i>
Cpn α	– n-parafinski α -ugljik – engl. <i>n-paraffinic α-carbon</i>
Cpn β	– n-parafinski β -ugljik – engl. <i>n-paraffinic β-carbon</i>

Cnp γ	– n-parafinski γ -ugljik – engl. <i>n-paraffinic γ-carbon</i>
Cnp δ	– n-parafinski δ -ugljik – engl. <i>n-paraffinic δ-carbon</i>
COSY	– korelacijska spektroskopija – engl. <i>correlation spectroscopy</i>
Czas	– alifatski ugljik – engl. <i>alifatic carbon</i>
DEPT	– tehnika povećanja intenziteta signala zbog prijenosa polarizacije – engl. <i>distortionless enhancement by polarization transfer</i>
DOSY	– tehnika temeljena na translacijskoj difuziji – engl. <i>diffusion ordered spectroscopy</i>
FID	– engl. <i>free induction decay</i>
GASPE	– tehnika koja koristi spinsku jeku – engl. <i>gated spin echo</i>
GC	– plinska kromatografija – engl. <i>gas chromatography</i>
HETCOR	– heteronuklearna korelacijska spektroskopija – engl. <i>heteronuclear correlation</i>
HMBC	– heteronuklearna korelacijska spektroskopija NMR kroz više kemijskih veza – engl. <i>heteronuclear multiple bond correlation</i>
HMQC	– heteronuklearna korelacijska spektroskopija NMR koja koristi koherenciju od više kvanta – engl. <i>heteronuclear multiple quantum coherence</i>
HPLC	– tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti – engl. <i>high-performance liquid chromatography</i>
HSQC	– heteronuklearna korelacijska spektroskopija NMR koja koristi koherenciju od jednog kvanta – engl. <i>heteronuclear single quantum coherence</i>

INADEQUATE	– tehnika prijenosa koherencije od dva kvanta za jezgre male prirodne zastupljenosti
	– engl. <i>incredible natural abundance double quantum transfer experiment</i>
INEPT	– engl. <i>insensitive nuclei enhanced by polarization transfer</i>
IR	– infracrvena spektroskopija
	– engl. <i>infrared spectroscopy</i>
MLR	– višestruka linearna regresija
	– engl. <i>multiple linear regression</i>
NMR	– nuklearna magnetska rezonancija
	– engl. <i>nuclear magnetic resonance</i>
NOE	– Nuklearni Overhauserov efekt
	– engl. <i>nuclear Overhauser effect</i>
PAH	– policiklički aromatski prsten
	– engl. <i>polycyclic aromatic hydrocarbon</i>
PFG	– engl. <i>pulse-field gradients</i>
PGDSTE	– engl. <i>pulsedfield-gradient double stimulated echo</i>
PGDSTE-BPP	– engl. <i>pulse gradient double stimulated echo with bipolar pulse pair</i>
PGSTE	– engl. <i>pulse gradient stimulated echo</i>
PLSR	– metoda najmanjih kvadrata
	– engl. <i>partial least squares regression</i>
ppm	– mjerna jedinica za kemijski pomak
	– engl. <i>parts per million</i>
SANS	– tehnika raspršenja neutronskega zračenja pod malim kutom
	– engl. <i>small-angle neutron scattering</i>
SAXS	– tehnika raspršenja rendgenskega zračenja pod malim kutom
	– engl. <i>small-angle X-ray scattering</i>
TMS	– tetrametilsilan
	– engl. <i>tetramethylsilane</i>
TOCSY	– engl. <i>total correlation spectroscopy</i>
TRFD	– vremenski razlučena fluorescencijska depolarizacija
	– engl. <i>time-resolved fluorescence depolarization</i>

- UOP
- faktor karakterizacije nafti
 - engl. *universal oil products*

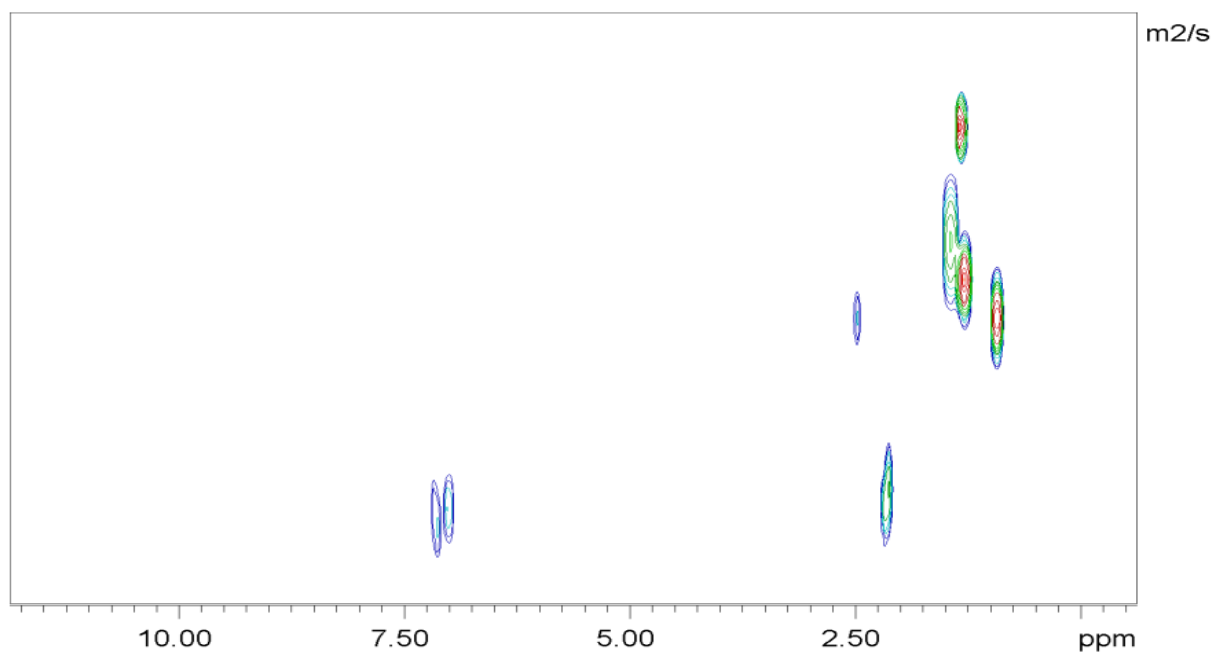
§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. E. Cerić, *Nafta, procesi i proizvodi*, IBC d.o.o., Sarajevo, 2012, str. 3–76.
2. J. Muhl, *Kem. Ind.* **44** (1995) 429–434.
3. J. P. Vuković, *Strukturna karakterizacija dizelskih i benzinskih goriva spektroskopijom NMR*, Doktorski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2011, str. 3–67.
4. J. P. Vuković, P. Novak, T. Jednačak, M. Kveštak, D. Kovačević, V. Smrečki, I. Mikulandra, M. D. Ibrahimpašić, S. Glanzer, K. Zangger, *J. Dispers. Sci. Technol.* **41** (2019) 1–9.
5. M. Fabulić Ruszkowski, Lj. Marinić Pajc, S. Telen, V. Rukavina, *Goriva i maziva* **53** (2014) 261–271.
6. S. H. Pine, J.B. Hendrickson, D.J. Cram, G.S. Hammond, *Organska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 1994, str. 49–52.
7. <https://www.e-education.psu.edu/fsc432/content/aromatic-hydrocarbons> (datum pristupa 14. listopada 2019.)
8. Z. Janović, *Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi*, Hrvatsko društvo za goriva i maziva, Zagreb, 2011, str. 49–79.
9. <https://www.ina.hr/press-centar/rjecnik/a-9604/9604> (datum pristupa 26. listopada 2019.)
10. A. M. McKenna, L. J. Donald, J. E. Fitzsimmons, P. Juyal, V. Spicer, K. G. Standing, A. G. Marshall, R.P. Rodgers, *Energy Fuels* **27** (2013) 1246–1256.
11. L. S. Chinelatto Júnior, S. M. C. Menzes, H. Angeli Honorato, M. C. K. Oliveira, L. C. C. Marques, *Energy Fuels* **32** (2018) 2793–2800.
12. E. C. da Silva Oliviera, A. C. Neto, V. L. Junior, E. V. Ribeiro de Castro, S. M. Cabral de Menezes, *Fuel* **117** (2014) 146–151.
13. E. Durand, M. Clemancey, J.-M. Lancelin, J. Verstraete, D. Espinat, A.-A. Quoineaud, *Energy Fuels* **24** (2010) 1051–1062.
14. D. Molina, V. E. Ariza, J. C. Poveda, *Energy Fuels* **31** (2017) 133–139.
15. P. M. Spiecker, K. L. Gawryls, C. B. Trail, P. K. Kilpatrick, *Coll. Surf. A: Physicochem* **220** (2003) 9–27.

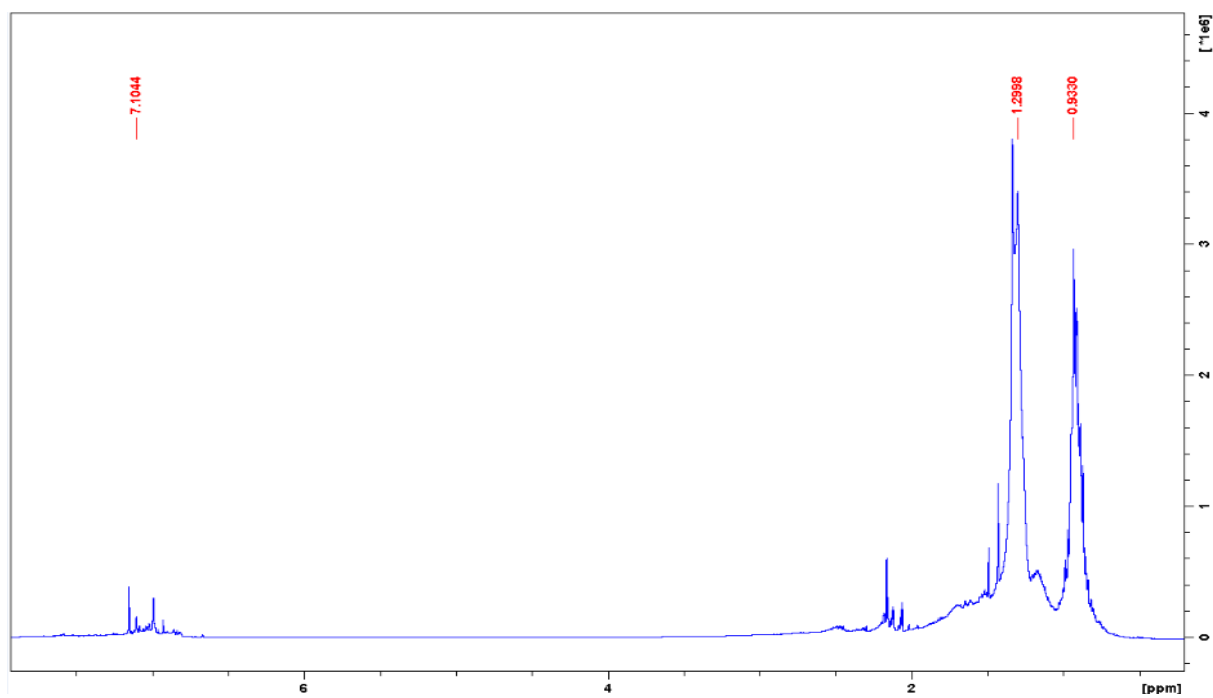
16. O. C. Mullins, H. Sabbah, J. Eyssautier, A. E. Pomerantz, L. Barré, A. B. Andrews, Y. Ruiz-Morales, F. Mostowfi, R. McFarlane, L. Goual, R. Lepkowicz, T. Cooper, J. Orbulescu, R. M. Leblanc, J. Edwards, R. N. Zare, *Energy Fuels* **26** (2012) 3986–4003.
17. O. C. Mullins, *Energy Fuels* **24** (2009) 2179–2207.
18. O. C. Mullins, *Annu Rev. Anal. Chem.* **4** (2011) 393–418.
19. J. M. Sheremata, M. R. Gray, H. D. Dettman, W. C. McCaffrey, *Energy Fuels* **18** (2004) 1377–1384.
20. J. Parlov Vuković, L. Magić, M. Mužić, T. Tomić, *Goriva i maziva* **55** (2016) 166–176.
21. S. L. Silva, A. M. S. Silva, J. C. Ribeiro, F. G. Martins, F. A. Da Silva, C. M. Silva, *Anal. Chem.* **707** (2011) 18–37.
22. M. Fabulić Ruszkowski, M. Radošević, Z. Marić, I. Čović Knezović, V. Rukavina, J. P. Vuković, S. Telen, Š. Podolski, *Nafta* **59** (2008) 77–81.
23. K. Gautam, X. Jin, M. Hanse, *Appl. Spectrosc. Rev.* **33** (1998) 427–443.
24. J. Burri, R. Crockett, R. Hany, D. Rentsch, *Fuel* **83** (2004) 23–33.
25. D. J. Cookson, P. Iliopoulos, B. E. Smith, *Fuel* **74** (1994) 70–78.
26. A. Adhvaryu, S. Z. Erhan, S. K. Sahoo, I. D. Singh, *Fuel* **81** (2002) 785–791.
27. D. J. Cookson, B. E. Smith, *Fuel* **62** (1983) 34–38.
28. J. Parlov Vuković, S. Telen, V. Srića, P. Novak, *Croat. Chem. Acta* **84** (2011) 537–541.
29. D. J. Cookson, B. E. Smith, *Anal. Chem.* **57** (1985) 864–871.
30. E. Durand, M. Clemancey, A. A. Quoineaud, J. Verstrete, D. Espinat, J. M. Lancelin, *Energy Fuels* **22** (2008) 2604–2610.
31. P. Novak, T. Jednačak, *Strukturna analiza spojeva spektroskopskim metodama*, TIVA, Varaždin, 2013, str. 5–50.
32. J. Parlov Vuković, V. Srića, P. Novak, *Kem. Ind.* **61** (2012) 513–522.
33. T. Jednačak, *Razvoj metodologije vibracijske spektroskopije in-line za praćenje kemijskih reakcija i kristalizacije biološki aktivnih molekula*, Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2013, str. 55.
34. A. Adhvaryu, Y. K. Sharma, I. D. Singh, *Fuel* **78** (1999) 1293–1302.
35. P. Tepeš, P. Novak, *Kem. Ind.* **57** (2008) 165–173.
36. C. S. Johnson, *Prog. Nucl. Mag. Res. Sp* **34** (1999) 203–256.

37. I. Mikulandra, T. Jednačak, J. P. Vuković, M. D. Ibrahimpašić, K. Zangger, V. Smrečki, P. Novak, *Concentration dependence of asphaltene aggregation monitored by DOSY NMR*, Adriatic NMR, Mali Ston, 2018, Book of abstracts, str 57.
38. A. Macchioni, G. Ciancaleoni, C. Zuccacia, D. Zuccacia, *Chem. Soc. Rev.* **37** (2008) 479–489.
39. R. Evans, Z. Deng, A. K. Rogerson, A. S. McLachlan, J. J. Richards, M. Nilsson, G. A. Morris, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** (2013) 3199–3202.
40. R. Evans, G. D. Poggetto, M. Nilsson, G. A. Morris, *Anal. Chem.* **90** (2018) 3987–3994.
41. C. A. Crutchfield, D. J. Harris, *J. Magn. Reson.* **185** (2007) 179–182.
42. J. Muhl, V. Srića, *Fuel* **66** (1987) 1146–1149.
43. J. Muhl, V. Srića, M. Jednačak, *Fuel* **68** (1989) 201–203.
44. G.W. Mushrush, E.J. Beal, E. Slone, D.R. Hardy, *Energy Fuels* **10** (1996) 504–508.
45. P. Painter, B. Veytsman, J. Youtcheff, *Energy Fuels* **29** (2015) 2120–2133.
46. A. M. McKenna, A. G. Marshall, R. P. Rodgers, *Energy Fuels* **27** (2013) 1257–1267.
47. R. P. Rodgers, A. M. McKenna, *Anal. Chem.* **83** (2011) 4665–4687.
48. N. V. Lisitza, Denise E. Freed, P. N. Sen, Y. Song, *Energy Fuels* **23** (2009) 1189–1193.
49. P. Qiao, D. Harbottle, P. Tchoukov, J. Masliyah, J. Sjoblom, Q. Liu, Z. Xu, *Energy Fuels* **31** (2017) 3330–3337.
50. I. Mikulandra, *Praćenje utjecaja koncentracije i magnetnog polja na agregaciju asfaltena pomoću spektroskopije NMR*, Magistarski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2018, str. 39.
51. <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=42761> (datum pristupa 12. siječnja 2020.)

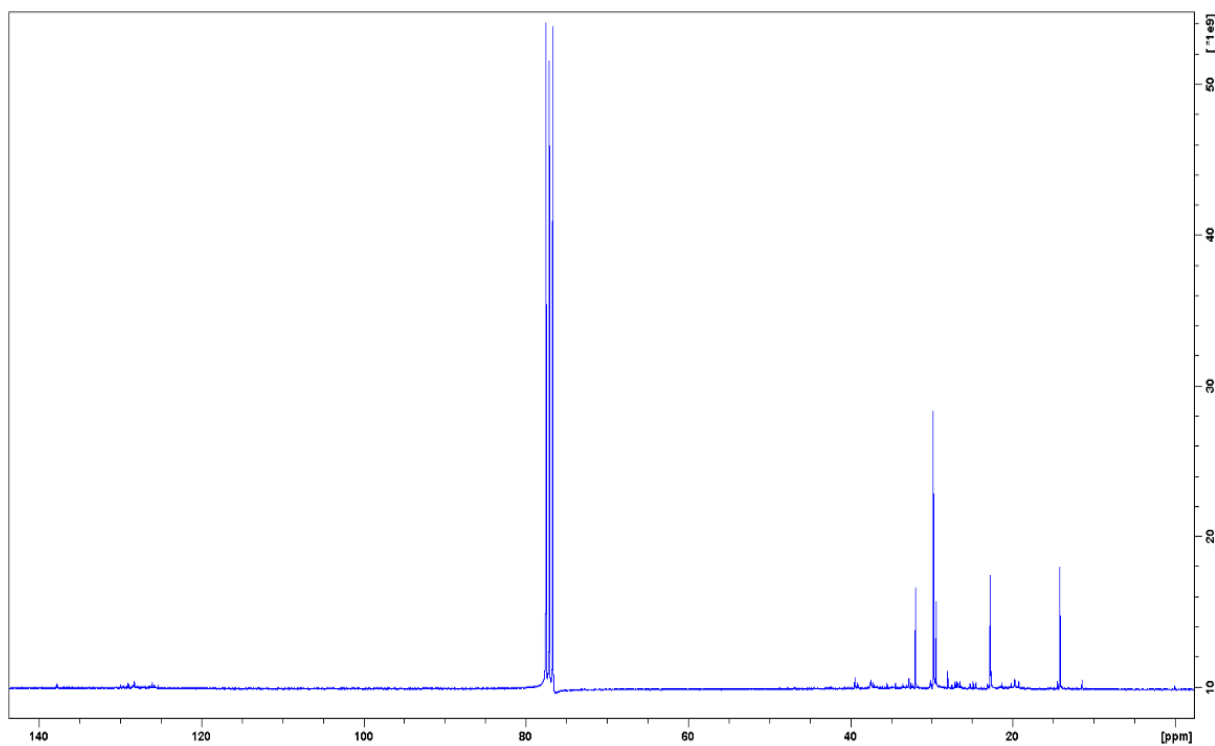
§ 8. DODATAK



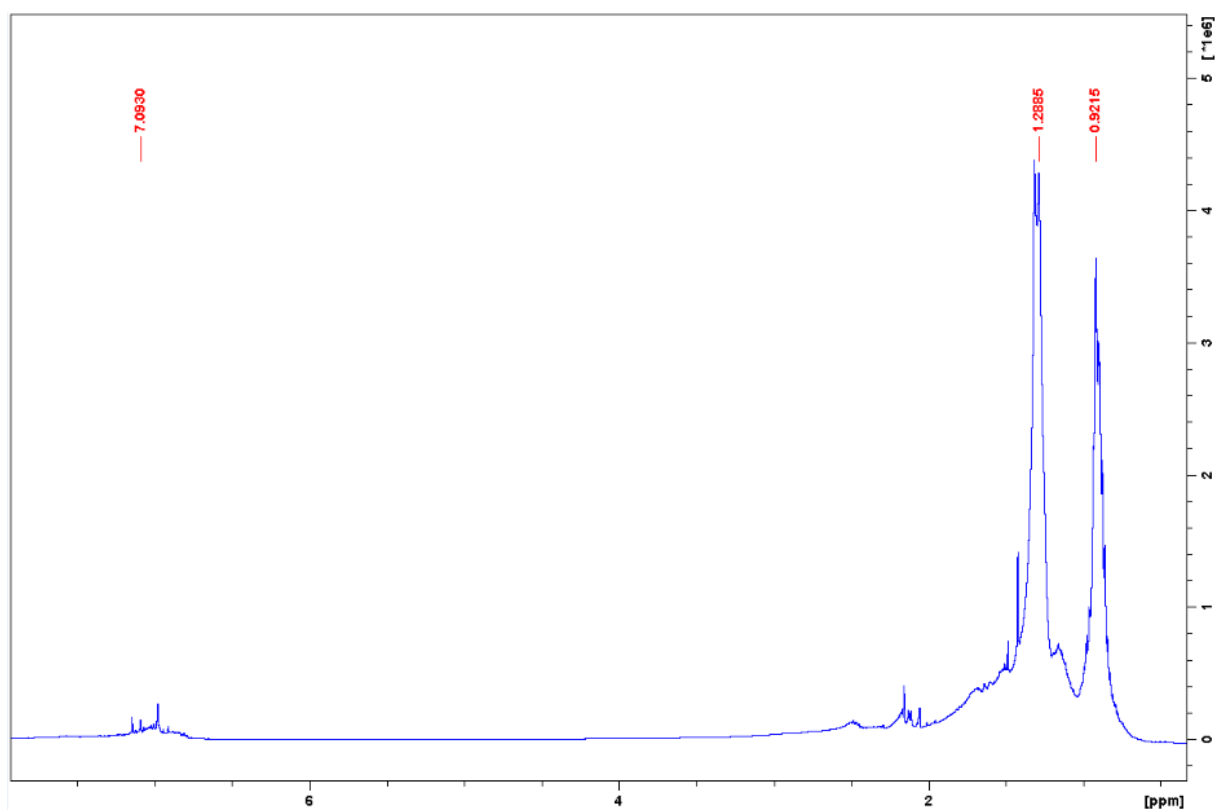
Slika D1. Spektar DOSY NMR uzorka sirove nafte S1 snimljen u deuteriranom otapalu toluen- d_8 pri 400 MHz i 25°C



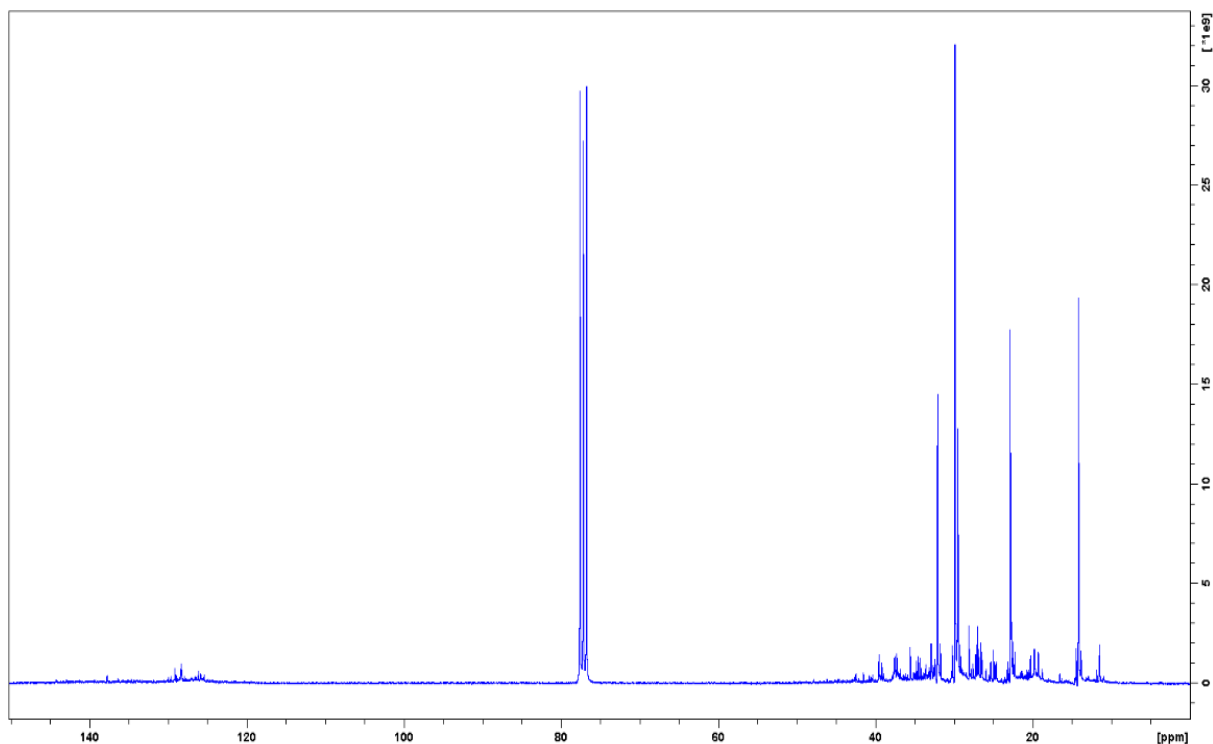
Slika D2. Spektar ^1H NMR uzorka sirove nafte S2 snimljen u deuteriranom otapalu kloroformu, CDCl_3 , pri 300 MHz i 25°C



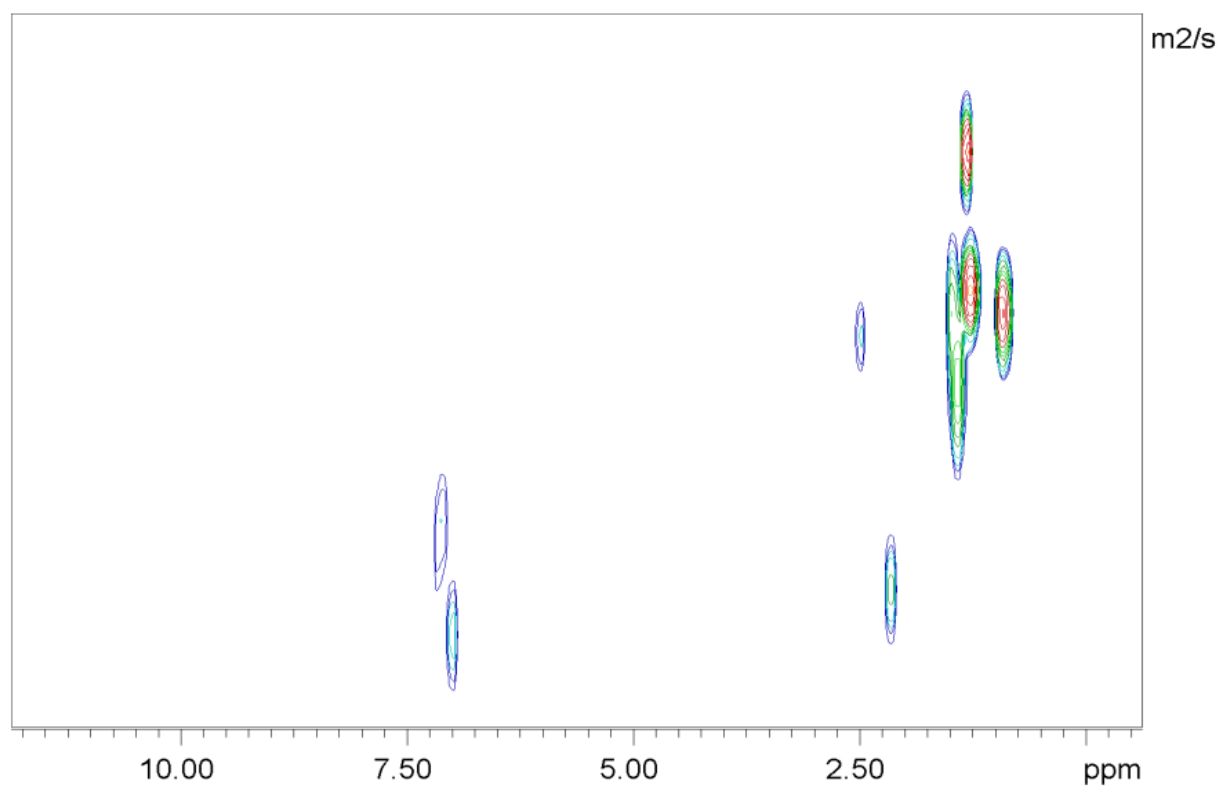
Slika D3. Spektar ^{13}C NMR uzorka sirove nafte S2 snimljen u deuteriranom otapalu kloroformu, CDCl_3 , pri 300 MHz i 25°C



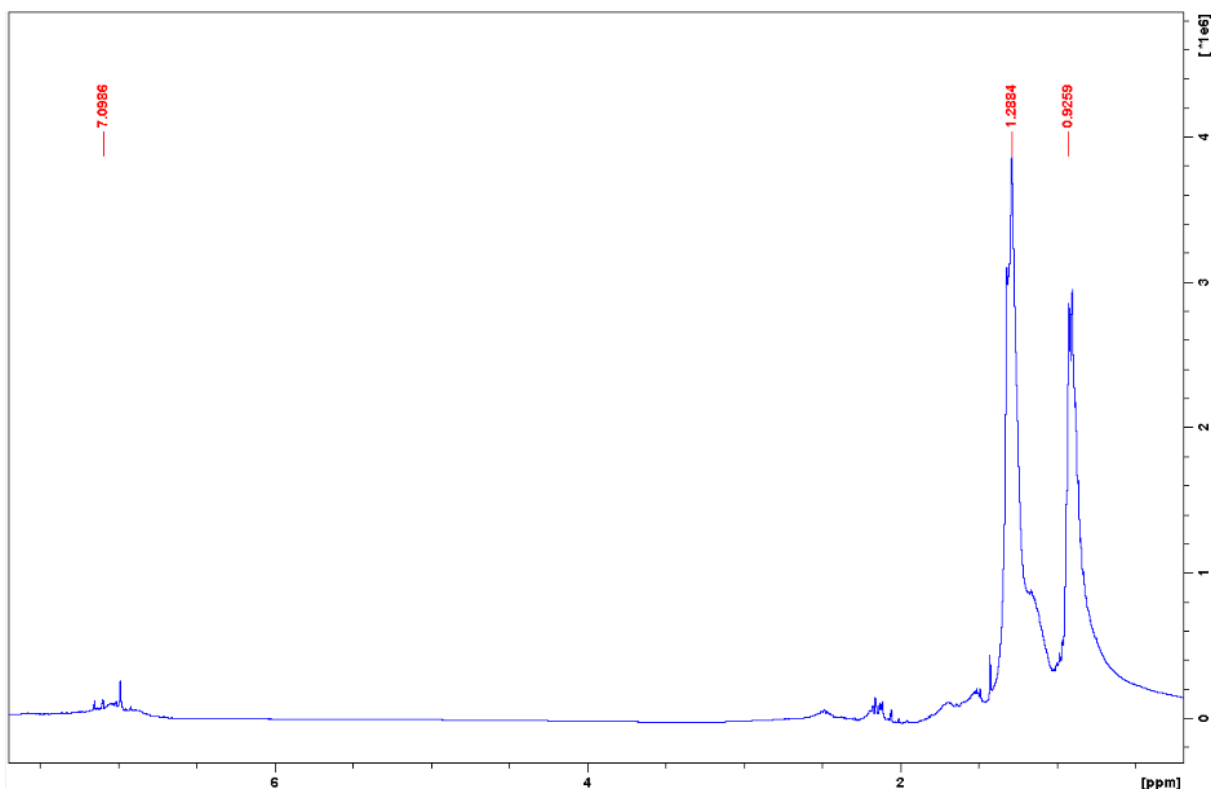
Slika D4. Spektar ^1H NMR uzorka sirove nafte S3 snimljen u deuteriranom otapalu kloroformu, CDCl_3 , pri 300 MHz i 25°C



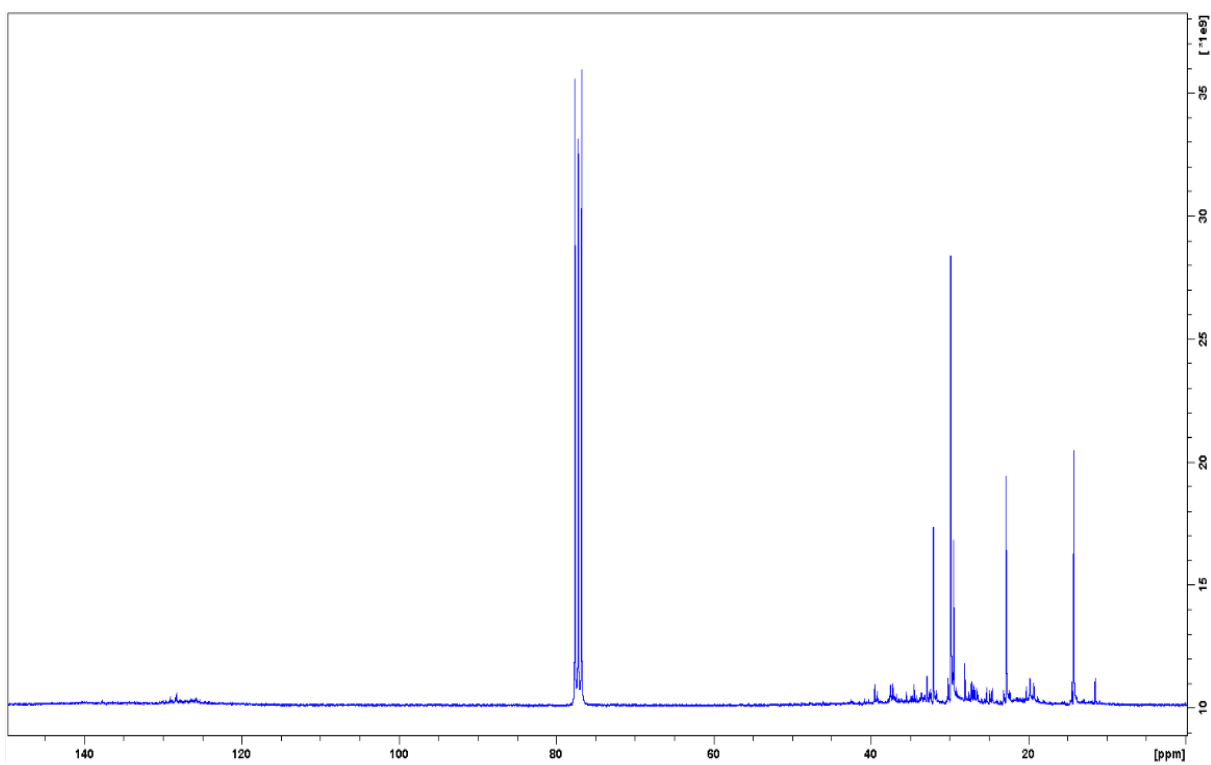
Slika D5. Spektar ^{13}C NMR uzorka sirove nafte S3 snimljen u deuteriranom otapalu kloroformu, CDCl_3 , pri 300 MHz i 25°C



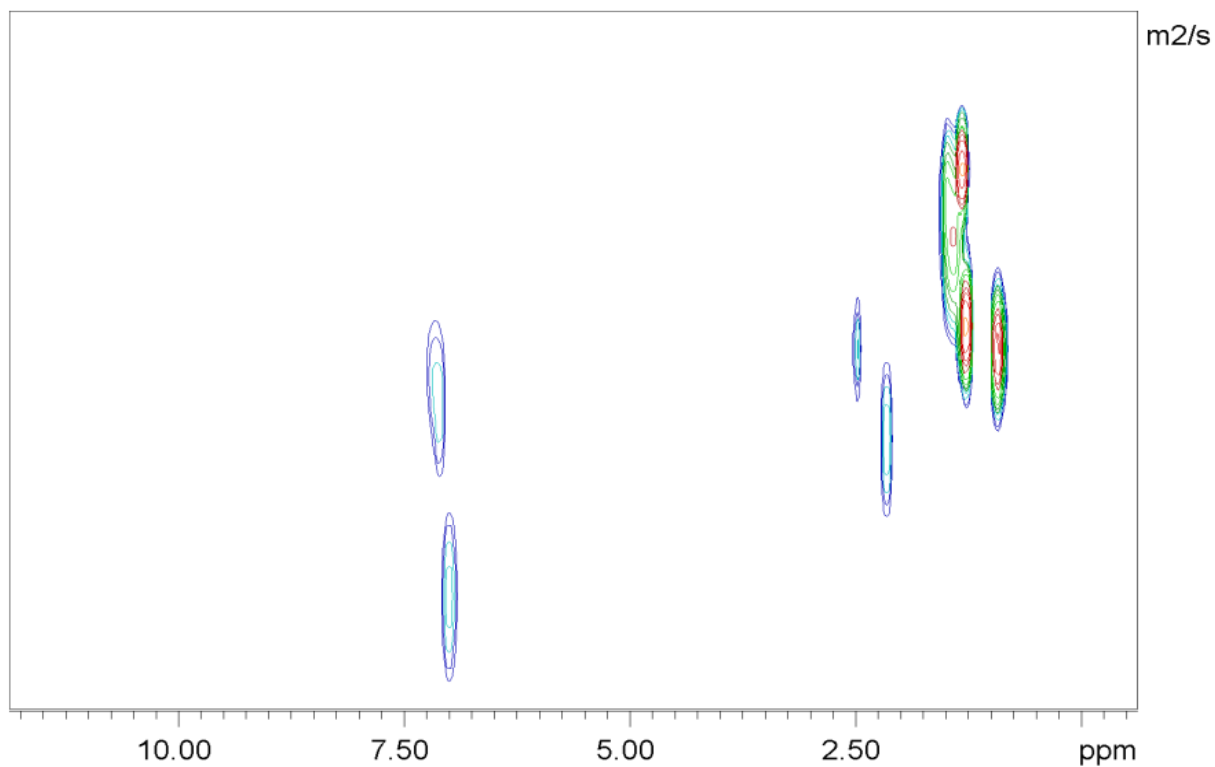
Slika D6. Spektar DOSY NMR uzorka sirove nafte S3 snimljen u deuteriranom otapalu toluen- d_8 pri 400 MHz i 25°C



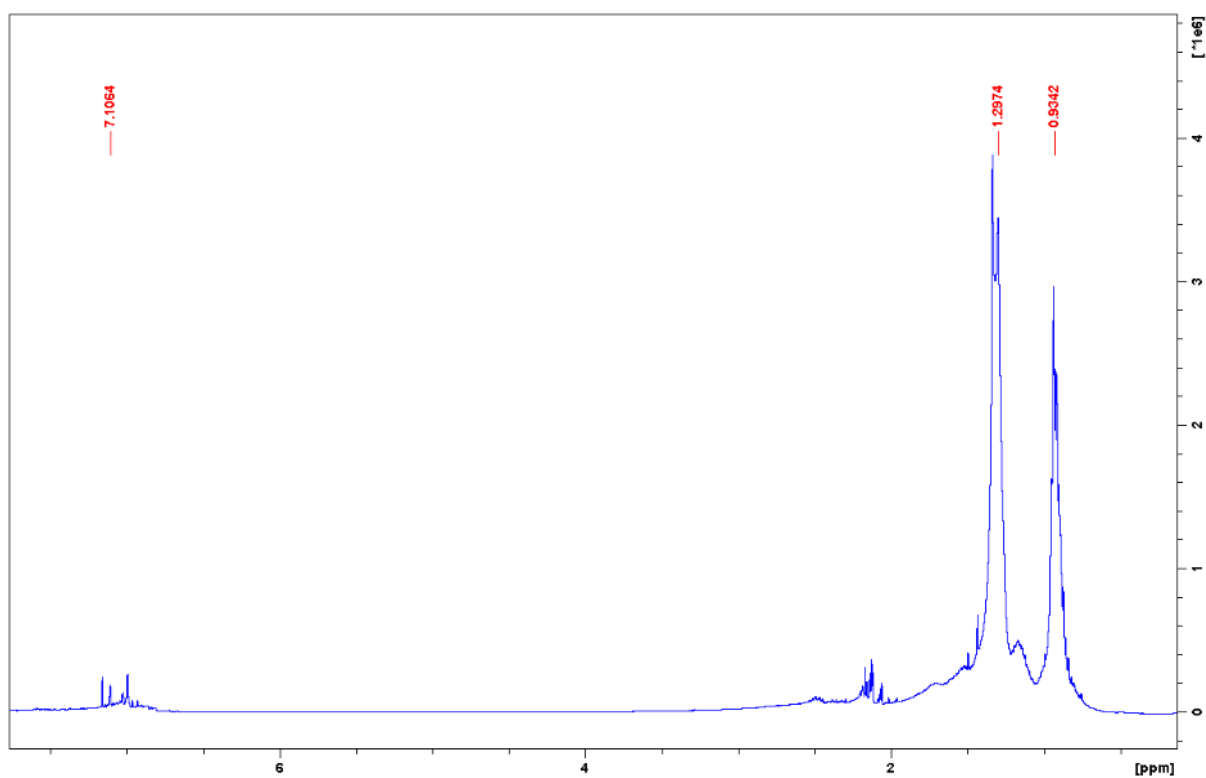
Slika D7. Spektar ^1H NMR uzorka sirove nafte S4 snimljen u deuteriranom otapalu kloroformu, CDCl_3 , pri 300 MHz i 25°C



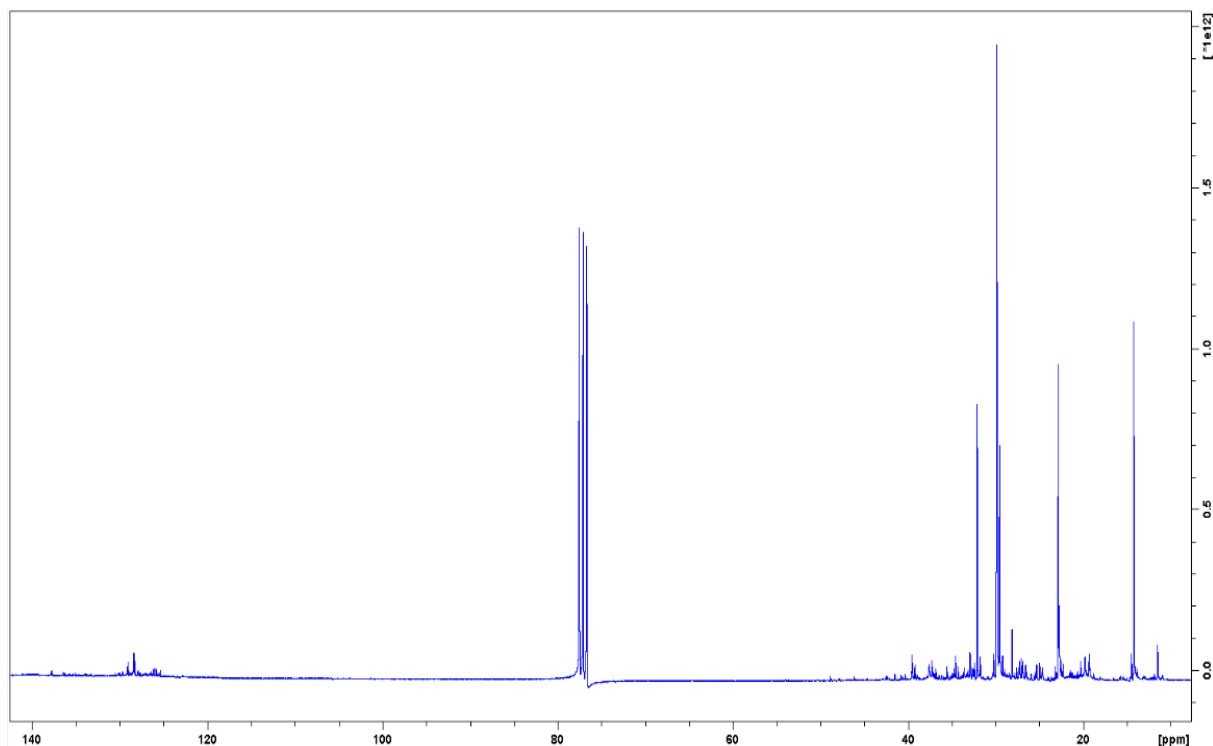
Slika D8. Spektar ^{13}C NMR uzorka sirove nafte S4 snimljen u deuteriranom otapalu kloroformu, CDCl_3 , pri 300 MHz i 25°C



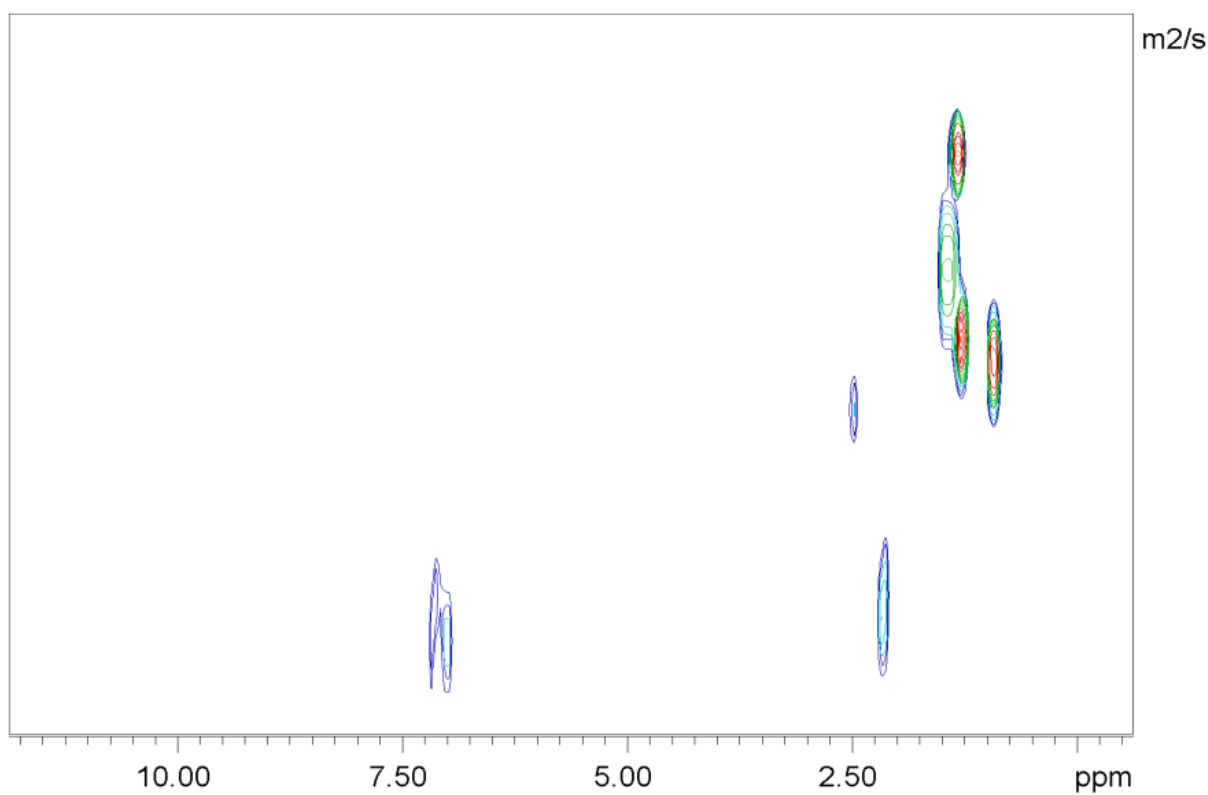
Slika D9. Spektar DOSY NMR uzorka sirove nafte S4 snimljen u deuteriranom otapalu toluen- d_8 pri 400 MHz i 25°C



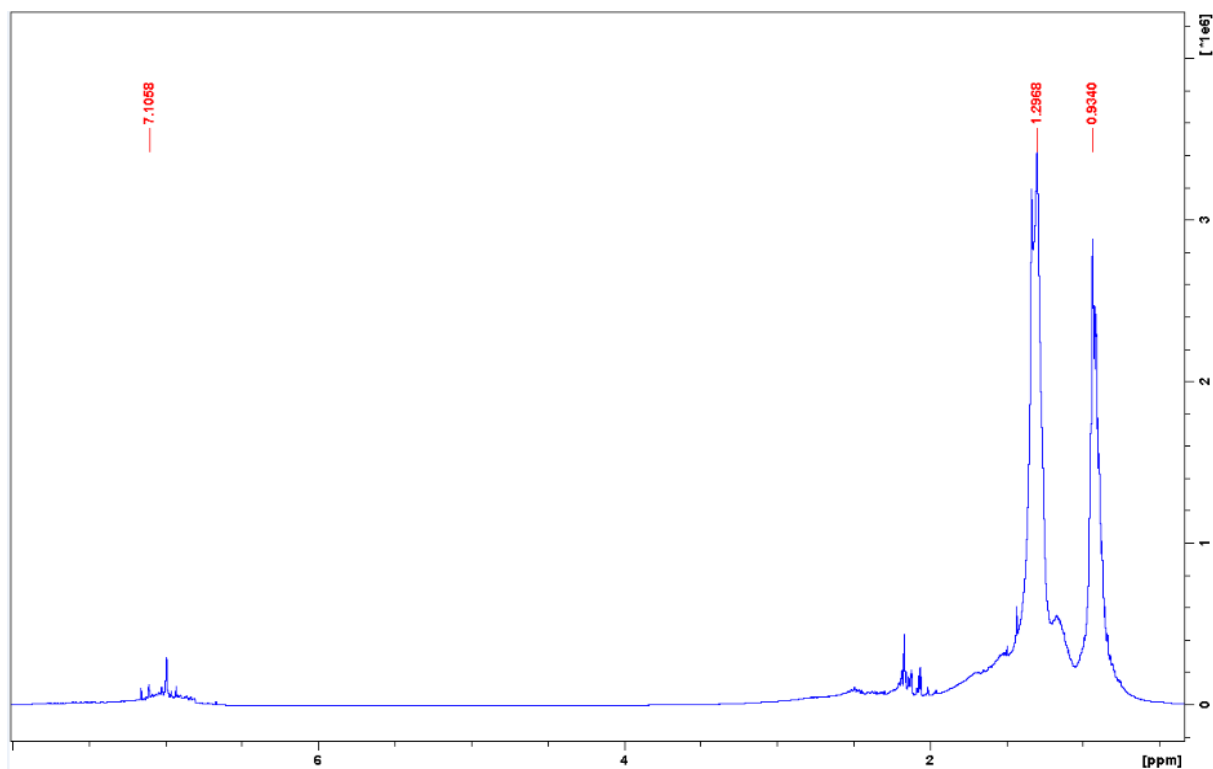
Slika D10. Spektar ^1H NMR uzorka sirove nafte S5 snimljen u deuteriranom otapalu kloroformu, CDCl_3 , pri 300 MHz i 25°C



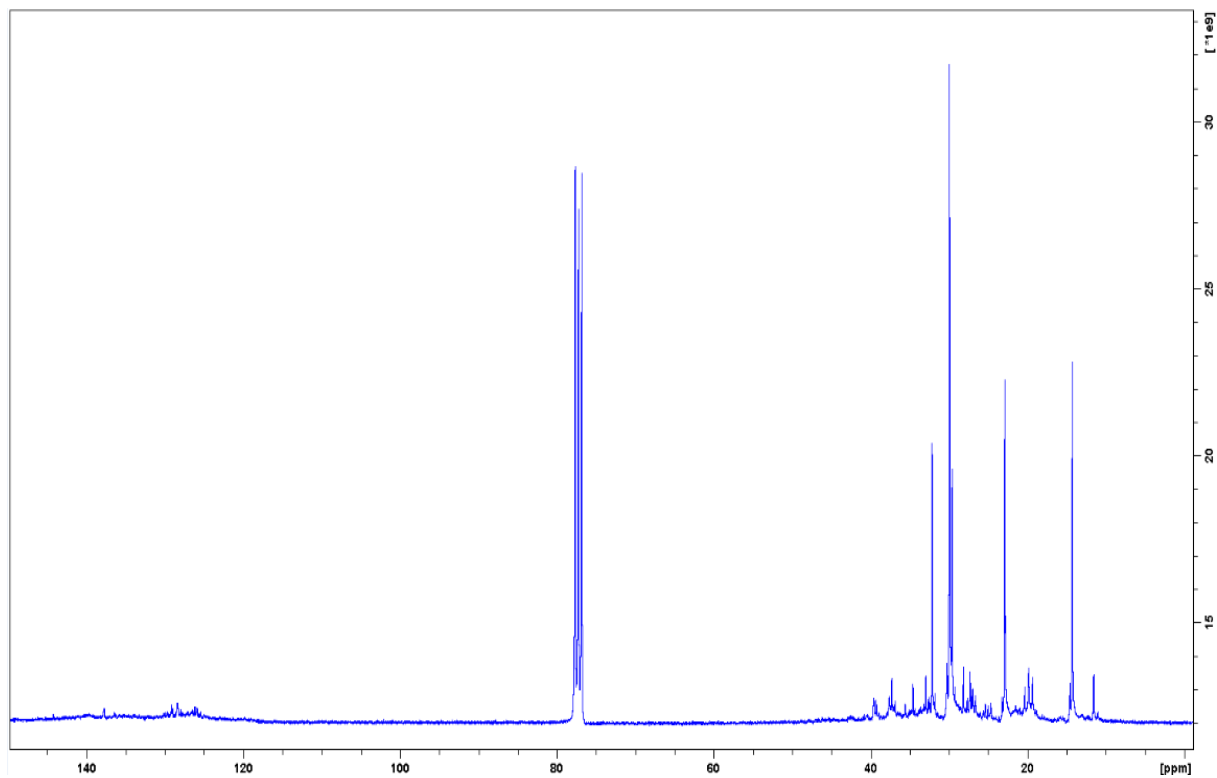
Slika D11. Spektar ^{13}C NMR uzorka sirove nafte S5 snimljen u deuteriranom otapalu kloroformu, CDCl_3 , pri 300 MHz i 25°C



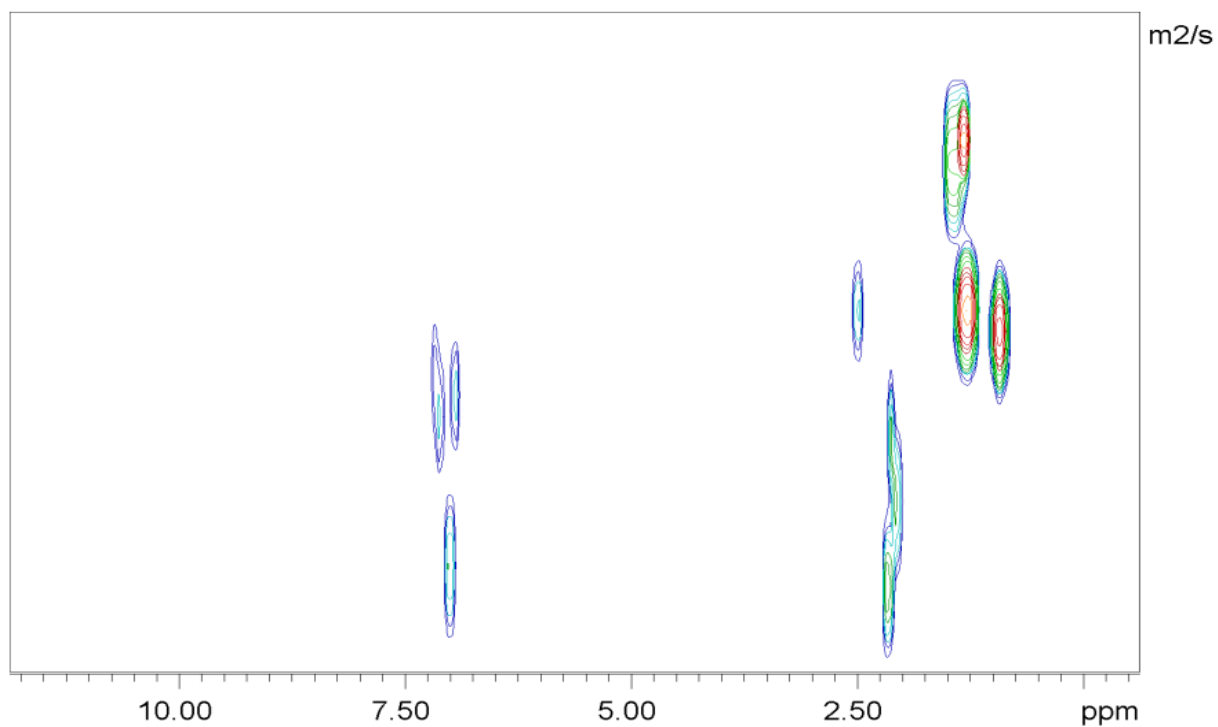
Slika D12. Spektar DOSY NMR uzorka sirove nafte S5 snimljen u deuteriranom otapalu toluen- d_8 pri 400 MHz i 25°C



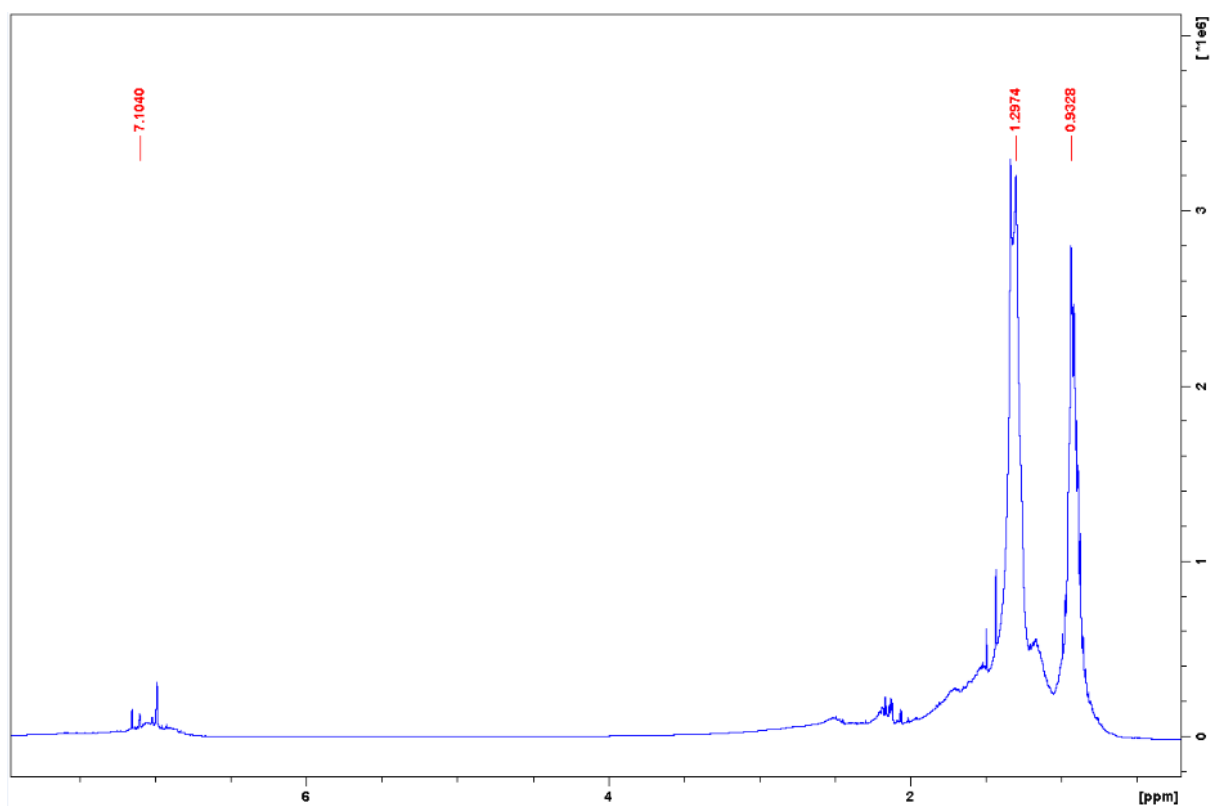
Slika D13. Spektar ^1H NMR uzorka sirove nafte S6 snimljen u deuteriranom otapalu kloroformu, CDCl_3 , pri 300 MHz i 25°C



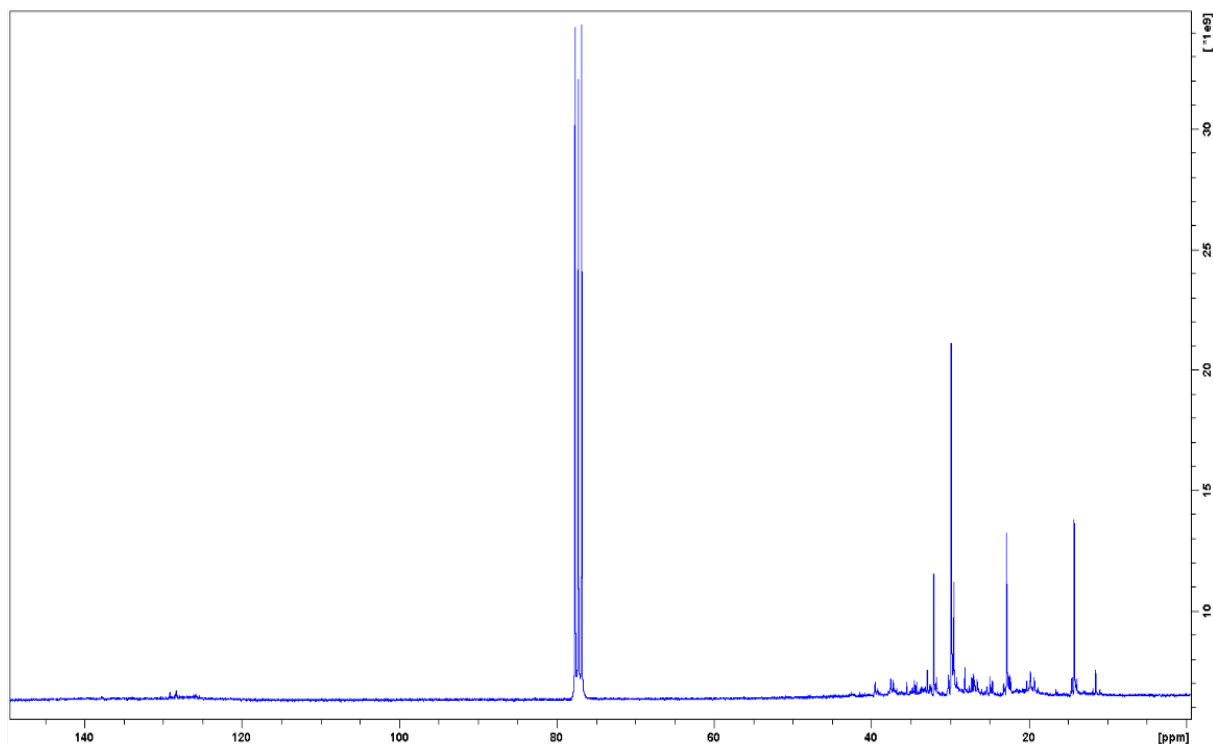
Slika D14. Spektar ^{13}C NMR uzorka sirove nafte S6 snimljen u deuteriranom otapalu kloroformu, CDCl_3 , pri 300 MHz i 25°C



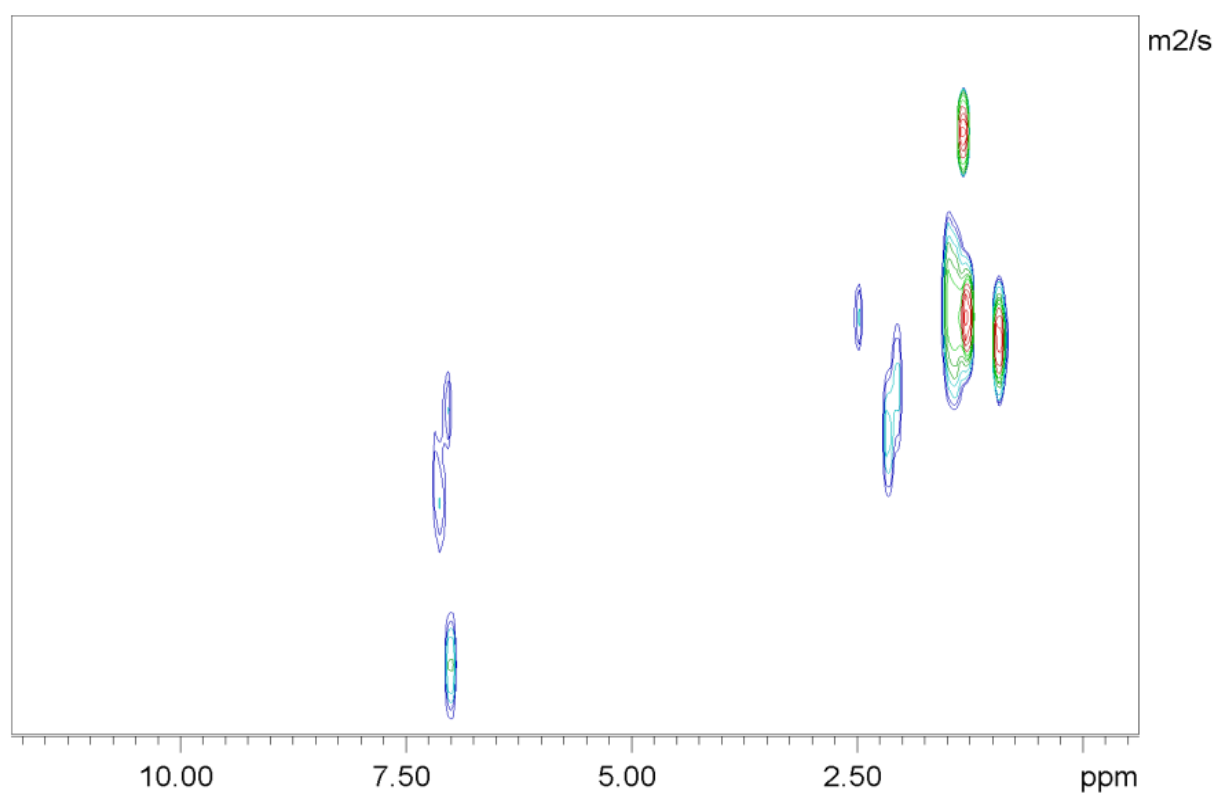
Slika D15. Spektar DOSY NMR uzorka sirove nafte S6 snimljen u deuteriranom otapalu toluen-d₈ pri 400 MHz i 25°C



Slika D16. Spektar ¹H NMR uzorka sirove nafte S7 snimljen u deuteriranom otapalu kloroformu, CDCl₃, pri 300 MHz i 25°C



Slika D17. Spektar ^{13}C NMR uzorka sirove nafte S7 snimljen u deuteriranom otapalu kloroformu, CDCl_3 , pri 300 MHz i 25°C



Slika D18. Spektar DOSY NMR uzorka sirove nafte S7 snimljen u deuteriranom otapalu toluen- d_8 pri 400 MHz i 25°C

Tablica D1. Hidrodinamički radijusi (R_H) i molekulske mase (M_W) specija prisutnih u uzorku S1 uz pripadne vrijednosti difuzijskih koeficijenata (D)

δ / ppm	$D / 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$R_H / 10^{-10} \text{ m}$	$M_W / \text{g mol}^{-1}$
7,157	9,807	4,051	327,6
7,108	10,833	3,667	268,2
6,996	10,433	3,808	289,2
2,490	7,153	5,554	632,6
2,165	10,767	3,690	271,5
2,126	10,337	3,843	294,6
2,120	10,200	3,895	302,6
1,494	6,027	6,591	918,4
1,433	6,073	6,541	903,1
1,339	4,743	8,376	1577,6
1,301	6,650	5,974	740,4
0,935	6,887	5,768	686,3

Tablica D2. Hidrodinamički radijusi (R_H) i molekulske mase (M_W) specija prisutnih u uzorku S3 uz pripadne vrijednosti difuzijskih koeficijenata (D)

δ / ppm	$D / 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$R_H / 10^{-10} \text{ m}$	$M_W / \text{g mol}^{-1}$
7,148	7,697	5,161	541,2
7,093	7,430	5,347	583,3
6,982	9,280	4,281	366,7
2,487	5,423	7,325	1162,4
2,160	8,283	4,796	463,8
1,488	5,270	7,538	1240,0
1,425	5,920	6,710	955,6
1,318	3,880	10,239	2528,1
1,288	5,060	7,851	1360,1
0,922	5,333	7,449	1207,2

Tablica D3. Hidrodinamički radijusi (R_H) i molekulske mase (M_W) specija prisutnih u uzorku S4 uz pripadne vrijednosti difuzijskih koeficijenata (D)

δ / ppm	$D / 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$R_H / 10^{-10} \text{ m}$	$M_W / \text{g mol}^{-1}$
7,152	4,863	8,169	1489,5
7,099	5,087	7,809	1343,7
6,986	6,780	5,859	709,9
2,487	4,503	8,822	1779,4
2,162	5,340	7,439	1203,6
1,491	3,720	10,679	2796,6
1,428	3,800	10,454	2657,3
1,323	3,383	11,743	3520,6
1,291	4,377	9,076	1901,2
0,927	4,510	8,808	1773,0

Tablica D4. Hidrodinamički radijusi (R_H) i molekulske mase (M_W) specija prisutnih u uzorku S5 uz pripadne vrijednosti difuzijskih koeficijenata (D)

δ / ppm	$D / 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$R_H / 10^{-10} \text{ m}$	$M_W / \text{g mol}^{-1}$
7,157	8,630	4,603	425,9
7,106	8,360	4,752	455,0
6,992	9,023	4,403	388,4
2,489	6,107	6,505	892,1
2,165	8,430	4,712	447,1
2,127	8,043	4,939	493,3
1,494	4,833	8,220	1510,8
1,433	4,803	8,271	1532,6
1,335	4,063	9,778	2265,5
1,298	5,620	7,069	1072,9
0,934	5,710	6,957	1035,5

Tablica D5. Hidrodinamički radijusi (R_H) i molekulske mase (M_W) specija prisutnih u uzorku S6 uz pripadne vrijednosti difuzijskih koeficijenata (D)

δ / ppm	D / $10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	R_H / 10^{-10} m	M_W / g mol^{-1}
7,157	5,760	6,897	1015,6
7,106	6,120	6,491	887,9
6,993	7,993	4,970	499,8
6,928	5,917	6,714	956,6
2,495	5,040	7,882	1372,4
2,165	8,290	4,792	463,0
2,120	6,403	6,204	804,0
2,068	7,033	5,649	656,0
1,494	3,903	10,178	2492,6
1,433	3,943	10,075	2432,8
1,334	3,777	10,518	2696,2
1,298	5,183	7,665	1287,7
0,934	5,313	7,477	1217,4

Tablica D6. Hidrodinamički radijusi (R_H) i molekulske mase (M_W) specija prisutnih u uzorku S7 uz pripadne vrijednosti difuzijskih koeficijenata (D)

δ / ppm	D / $10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	R_H / 10^{-10} m	M_W / g mol^{-1}
7,154	5,467	7,267	1141,5
7,104	5,687	6,985	1044,9
7,022	4,787	8,299	1544,4
6,989	7,420	5,354	585,0
2,489	4,023	9,875	2319,3
2,165	5,007	7,934	1393,2
2,126	4,937	8,047	1438,8
2,059	6,050	6,566	910,7
1,494	3,890	10,212	2512,6
1,431	4,020	9,882	2323,4
1,333	2,930	13,558	5022,7
1,297	3,960	10,032	2408,0
0,933	4,087	9,720	2234,1

§ 9. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Tonka Gašparac

Datum rođenja: 21. rujna 1995.

Mjesto rođenja: Bjelovar

Obrazovanje

2002.–2010. IV. osnovna škola Bjelovar, Bjelovar

2010.–2014. Gimnazija Bjelovar, Bjelovar

2014.–2017. Preddiplomski studij kemije, Odjel za kemiju, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Osijek

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2016. Smotra sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

2017. Festival znanosti Osijek