

Utjecaj aromatičnosti na oksidacijsku stabilnost nafte

Raljević, Dubravka

Doctoral thesis / Disertacija

2023

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:629727>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-28**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Dubravka Rajević

UTJECAJ AROMATIČNOSTI NA OKSIDACIJSKU STABILNOST NAFTE

DOKTORSKI RAD

Mentori: dr. sc. Jelena Parlov Vuković i dr.sc. Vilko Smrečki

Zagreb, 2023.



University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Dubravka Rajević

AROMATICITY INFLUENCE ON OXIDATION STABILITY OF CRUDE OIL

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisors: Dr. Jelena Parlov Vuković and Dr. Vilko Smrečki

Zagreb, 2023

Zahvale

Zahvaljujem se mentorima dr. sc. Jeleni Parlov Vuković i dr. sc. Vilku Smrečkom na podršci, izdvojenom vremenu i vođenju tijekom izrade doktorske disertacije.

Posebna hvala prof. dr. sc. Predragu Novaku na svim savjetima i podršci tijekom svih ovih godina.

Hvala doc. dr. sc. Tomislavu Jednačku, prof. dr. sc. Tomici Hrenaru, kolegici Ljiljani Marinić Pajc iz Centralnog ispitnog laboratorija, diplomantima Tonki Gašparović i Bruni Pineviću na pomoći pri obradi podataka.

Velika hvala Centralnom ispitnom laboratoriju u INA, d.d. na ustupljenoj opremi i materijalima koji su korišteni za izradu ovog rada.

Velika hvala mom suprugu na neizmjerljivoj podršci, ohrabriranju i strpljenju.

Velika hvala mojim roditeljima i obitelji što su me naučili upornosti i marljivom radu.

Naposljetku, hvala svim mojim prijateljima i kolegama koji su me pratili i bodrili tijekom studija. Nemoguće vas je sve nabrojati, no ako ste se prepoznali znači da se upravo smiješite.

Semper ad meliora!

Sadržaj

SAŽETAK.....	IX
ABSTRACT	XI
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	3
2.1. Nafta i naftni derivati	3
2.1.1. <i>Sastav sirove nafte</i>	<i>3</i>
2.1.2. <i>Kvaliteta sirove nafte</i>	<i>5</i>
2.1.3. <i>Asfalteni</i>	<i>6</i>
2.1.4. <i>Stabilnost sirove nafte i njezinih frakcija.....</i>	<i>8</i>
2.2. Spektroskopija NMR	10
2.2.1. <i>Jednodimenzijske tehnike NMR.....</i>	<i>14</i>
2.2.2. <i>Dvodimenzijske tehnike NMR</i>	<i>16</i>
2.2.3. <i>DOSY NMR.....</i>	<i>17</i>
2.2.4. <i>Izračun hidrodinamičkih radijusa i molekulskih masa</i>	<i>19</i>
2.2.5. <i>Primjena tehnike NMR u analizi nafte i naftnih derivata</i>	<i>20</i>
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	27
3.1. Materijali	27
3.2. Uzorci	27
3.3. Sadržaj asfaltena netopivih u <i>n</i>-heptanu	27
3.4. Intrinzična stabilnost nafte	27
3.5. Priprema uzoraka za mjerenja tehnikom NMR	28
3.6. Uvjeti snimanja NMR.....	28
3.7. Multivarijatna analiza	29
3.7.1. <i>Višefaktorska analiza varijance.....</i>	<i>29</i>
3.7.2. <i>Multivarijatna linearna regresija primjenom strojnog učenja</i>	<i>30</i>
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	32
4.1. Karakterizacija sirove nafte i asfaltena	32
4.2. Analiza spektara ¹H NMR.....	32
4.3. Analiza spektara ¹³C NMR.....	35
4.4. Analiza spektara DOSY NMR	37
4.5. Izračun hidrodinamičkih radijusa i procjena molekulskih masa.....	39
4.6. Klasifikacija naftnih uzoraka.....	41
4.7. Evaluacija svojstava sirove nafte primjenom standardnih metoda	42

4.8. Rezultati multivarijatne analize.....	43
4.9. Rezultati multivarijatne linearne regresije primjenom strojnog učenja	45
4.9.1. <i>Izrada modela stabilnosti u korelaciji sa spektrima DOSY NMR.....</i>	<i>45</i>
4.9.2. <i>Izrada modela stabilnosti u korelaciji s drugim veličinama</i>	<i>47</i>
§ 5. ZAKLJUČAK	50
§ 6. POPIS KRATICA I SIMBOLA	52
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	55
§ 8. DODATAK	XIII
§ 9. ŽIVOTOPIS	XXXI



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Doktorska disertacija

SAŽETAK

UTJECAJ AROMATIČNOSTI NA OKSIDACIJSKU STABILNOST NAFTE

Dubravka Raljević

Nafta se mogu vrednovati prema stabilnosti. Jedno od važnijih svojstava nafte je aromatičnost pojedinih komponenti u njezinom sastavu. Cilj ovog rada bio je istražiti međuovisnost aromatičnosti i stabilnosti uzoraka sirovih nafte.

U ovom su radu primjenom spektroskopije NMR okarakterizirane sirove nafte različitog geografskog podrijetla te klasificirane prema vrijednostima relativne gustoće °API. Utvrđeno je da nafte s većim sadržajem asfaltena imaju manje vrijednosti °API. Istraživanjem povezanosti intrinzične stabilnosti nafte i udjela aromatskih vodikova (aromatičnosti) iz spektara ¹H NMR, utvrđeno je da uzorci manje aromatičnosti pokazuju veću intrinzičnu stabilnost. Određeni su maseni udjeli asfaltena te difuzijski koeficijenti, koji su poslužili za procjenu hidrodinamičkih radijusa i molekulskih masa komponenti u uzorku. Rezultati dobiveni taložnom titracijom i spektroskopskim metodama kombinirani su sa statističkim metodama, multivarijatnom linearnom regresijom i strojnim učenjem te je razvijen potpuno novi model za predviđanje stabilnosti nafte s iznimno dobrim faktorom korelacije za ovakve smjese.

(58 stranica, 20 slika, 11 tablica, 93 literaturna navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici, Horvatovac 102a, Zagreb i Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb.

Ključne riječi: aromatičnost / DOSY NMR / multivarijatna analiza / nafta / relativna difuzivnost / stabilnost nafte / strojno učenje

Mentori:

dr. sc. Jelena Parlov Vuković, znanstvena suradnica, IRB
dr. sc. Vilko Smrečki, viši znanstveni suradnik, IRB

Rad prihvaćen:

Ocjenitelji:

prof. dr. sc. Ines Primožič, PMF
prof. dr. sc. Aleksandra Sander, FKIT
dr. sc. Tatjana Tomić, znanstveni suradnik, INA-industrija nafte, d.d.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Doctoral Thesis

ABSTRACT

AROMATICITY INFLUENCE ON OXIDATION STABILITY OF CRUDE OIL

Dubravka Raljević

Faculty of Science, Department of Chemistry, Horvatovac 102A, Zagreb

Crude oils can be classified according to their stability. The aromaticity of crude oil is one of the most important properties of oil samples. The aim of this dissertation was to investigate the correlation between the aromaticity of crude oil and the stability of crude oil samples.

In this work, crude oils from different geographical origins were characterized using NMR spectroscopy and classified according to °API values. It has been shown that crude oils with a higher percentage of asphaltene have lower °API values. When investigating the correlation between the intrinsic stability of crude oil and the content of aromatic hydrogens (aromaticity) using ¹H NMR, it was found that samples with lower crude oil aromaticity have higher intrinsic stability. The mass content of asphaltene and the diffusion coefficients were determined and used to estimate the hydrodynamic radii and the molecular masses. The results obtained by precipitation titration and spectroscopic methods were combined with statistical methods, multivariate linear regression and machine learning to develop a completely new model for predicting oxidation stability with an extremely good correlation factor for such mixtures.

(58 pages, 20 figures, 11 tables, 93 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Horvatovac 102A, Zagreb, Croatia and National and University Library, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb, Croatia.

Keywords: aromaticity / crude oil / crude oil stability / DOSY NMR / machine learning / multivariate analysis / relative diffusivity

Supervisors:

Dr. Jelena Parlov Vuković, Research Associate
Dr. Vilko Smrečki, Senior Research Associate

Thesis accepted:

Reviewers:

Prof. Dr. Ines Primožič, Full Professor, PMF
Prof. Dr. Aleksandra Sander, Full Professor, FKIT
Dr. Tatjana Tomić, Research Associate, INA-industrija nafte, Plc.

§ 1. UVOD

Nafta i njezine frakcije imaju složen kemijski sastav po kojem se razlikuju. Nafta se mogu vrednovati na različite načine, a jedan od načina vrednovanja je prema njihovoj stabilnosti. Detaljno razumijevanje sastava sirove nafte te njenih fizikalnih i kemijskih svojstava ključni su za preradu i kontrolu kvalitete sirove nafte i njenih frakcija te optimizaciju rafinerijskih procesa. Nezaobilazni sastojci nafte asfalteni kompleksne su organske makromolekule koje sadrže kondenzirane aromatske i cikloalkanske prstene, alifatske skupine, različite heteroatome te tragove metala. Skloni su agregaciji, što utječe na kvalitetu i stabilnost nafte.

Spektroskopija NMR, kao jedna od najučinkovitijih metoda za analizu strukture molekula u tekućinama i otopinama, intenzivno se koristi i za analizu sastava i strukture naftnih frakcija. Tako se primjerice prisutnost nekih fragmenata i funkcijskih skupina može utvrditi temeljem položaja i intenziteta signala u spektrima ^1H i ^{13}C NMR. Budući da tehnika DOSY NMR koristi translacijsku difuziju molekula za razlikovanje signala NMR pojedinih komponenti u smjesi bez prethodnog razdvajanja tih komponenti, pokazala se korisnom za analizu nafte, uključujući strukture asfaltena te procese agregacije.

Određivanje stabilnosti sirovine titrimetrijskom metodom ukazuje na intrinzična svojstva sirove nafte. Stabilnost, izražena kao S vrijednost, iskazuje se kao stabilnost asfaltena, stabilnost smola i ukupna stabilnost. Zbog prisutnosti aromatskih prstena i polarnih heteroatoma dolazi do stvaranja međumolekulskih interakcija i time do agregacije asfaltena u micela, koje formiraju koloidni sustav. Izborom medija moguće je utjecati na te procese, pa tako u mediju u kojem su prisutni *n*-alkani dolazi do flokulacije i taloženja asfaltena, a dodatkom toluena smanjuje se tendencija taloženja, što se koristi za procjenu stabilnosti uzorka.

Cilj je ovog rada utvrditi utjecaj aromatičnosti na stabilnost nafte te isprobati različite eksperimentalne i statističke metode i tehnike koje omogućavaju korisne informacije o sastavu, aromatičnosti, gustoći, mobilnosti i veličini komponenti uzoraka sirovih nafte, kao i korelacijama među tim informacijama. U tu svrhu korištene su tehnike ^1H i ^{13}C NMR za procjenu aromatičnosti, tehnika DOSY NMR za mjerenje difuzijskih koeficijenata, standardna gravimetrijska metoda za određivanje sadržaja asfaltena, a standardna titracijska metoda za analizu stabilnosti uzorka nafte. Nafta su klasificirane prema vrijednostima gustoće izražene u $^{\circ}\text{API}$. Iz eksperimentalno dobivenih difuzijskih koeficijenata uzoraka nafte izračunati su

hidrodinamički radijusi komponenti u uzorku te procijenjena njihova molekulska masa. Temeljem dobivenih rezultata te uz primjenu kombiniranih statističkih metoda, višefaktorske analize varijance i strojnog učenja, razvijen je potpuno novi model za predviđanje stabilnosti nafti. Tako je vezanje tehnike DOSY NMR s ove dvije statističke metode, temeljem svojstava stabilnosti, sadržaja, gustoće i difuzije nafti, iskorišteno za identifikaciju i klasifikaciju sirovih nafti različitog podrijetla.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Nafta i naftni derivati

Nafta je prirodna smjesa ugljikovodika, pretežito alkana (parafina) i cikloalkana (naftena), kao i raznih aromata. Obično sadrži kisikove, sumporove i dušikove spojeve u niskom postotku te tragove metala. Nafta se međusobno razlikuju po svom sastavu, fizikalno-kemijskim svojstvima, raspodjeli ugljikovodika i sadržaju sumpora, gustoći i stabilnosti, što je povezano s geografskim podrijetlom same sirove nafte.¹ Detaljno razumijevanje sastava sirove nafte te njenih fizikalnih i kemijskih svojstava ključni su za preradu i kontrolu kvalitete sirove nafte i njezinih frakcija te optimizaciju rafinerijskih procesa.^{2,3,4,5,6}

2.1.1. Sastav sirove nafte

Parafinske sirove nafte bogate su razgranatim i nerazgranatim alifatskim ugljikovodicima (između C1 do C35, u manjem udjelu C60 i više), dok naftenske sirove nafte sadrže uglavnom naftenske i aromatske ugljikovodike. Sirovine koje sadrže pretežito izoalkane i metilcikloalkane (više od C17) viskozne su tekućine s visokom vrijednosti točke tečenja i točke zamućenja. Sadržaj naftena varira između 30 i 60 % ovisno o podrijetlu, a u sirovoj su nafti najzastupljeniji metilni derivati (do 50 % udjela), dok su aromatski spojevi, kao benzen (0,01 %m/m - 1 %m/m), alkilni derivati benzena (toluen i ksilen), diaromati (naftalen), triaromati (fenantren, antracen) te 1,2-benzopiren, prisutni u udjelu do 15 %.⁷ U većoj pak koncentraciji aromati mogu biti prisutni u srednjim i teškim naftnim destilatima, kao što su plinska i vakuum plinska ulja te vakuum ostaci. U tablici 2.1.1. prikazan je sastav nafti prema masi, odnosno sadržaju ugljikovodika te odgovarajućoj klasifikaciji nafte u parafinske, naftenske i miješane baze.⁸

Tablica 2.1.1. Sastav nafte prema skupinama ugljikovodika.⁸

Ugljikovodici	Prosjek [%m/m]	Raspon [%m/m]
Parafini	30	15 do 60
Nafteni	49	30 do 60
Aromati	15	3 do 30
Asfalteni	6	ostatak

Udio spojeva sumpora u naftama varira od $< 0,1$ %m/m do 10 %m/m. Od najzastupljenijih sumpornih spojeva tioli su najčešće prisutni u frakcijama s područjem destilacije do 150 °C, a tiofeni u frakcijama s područjem destilacije od 150 °C do 250 °C. Prema sadržaju sumpora razlikujemo slatke (0,1 %m/m - 0,5 %m/m), poluslatke (0,5 %m/m - 0,8 %m/m) i kisele (0,8 %m/m - 5 %m/m) nafte. Spojevi sumpora su nepoželjni u naftama jer u proizvodnji mogu uzrokovati smanjenje aktivnosti i trovanje katalizatora, kao i koroziju opreme i cjevovoda, a smatraju se onečišćivačima zraka.

Spojevi dušika u naftama su prisutni u masenom udjelu do 0,9 %m/m, a najzastupljeniji su piridini, kinolini, indoli, pirol i karbazoli. Dušikovi su spojevi također nepoželjni u naftama jer mogu uzrokovati trovanje katalizatora i stvaranje taloga u lož uljima.^{7,8}

Kisik se u naftama najčešće nalazi u organskim kiselinama, koje u svojoj izoprenskoj strukturi veličine od C1 do C30 imaju karboksilne, fenolne i krezolne anhidridne funkcijske skupine.^{9,10}

U sirovoj su nafti u različitim udjelima prisutni i neki kemijski elementi: poput kalcija, aluminijska, magnezija, stroncija, cinka, klora, žive, natrija, kobalta, molibdena, bakra, kroma, olova i drugih. Metali poput nikla i vanadija prisutni su u porfirinskim kompleksima, koji su stabilni i destiliraju na temperaturama iznad 500 °C. Međutim, željezo, nikel i vanadij u rafinerijskim procesima (primjerice katalitičkom krekiranju) utječu na aktivnost katalizatora te tako na povećanje plinovitih frakcija i koksa, a smanjenje prinosa benzina. S druge strane, izgaranjem teškog loživog ulja u rafinerijskim pećima i kotlovima mogu nastati naslage vanadijevog i niklovog oksida.

Budući da se sirova nafta crpi iz Zemljine kore, ona u svom sastavu sadrži i nečistoće, kao što su voda, blato, razne soli te kiseli plinovi, poput sumporovodika i ugljikovog(IV) oksida. Elementni sastav nafte prikazan je u Tablici 2.1.2.

Tablica 2.1.2. Elementni sastav nafte.¹¹

Element	Raspon [%]
Ugljik	83 - 87
Vodik	10 - 14
Dušik	0,1 - 2
Kisik	0,05 - 1,5
Sumpor	0,05 - 6,0
Metali	< 0,1

2.1.2. Kvaliteta sirove nafte

Gustoća sirove nafte i njenih frakcija iskazuje se kao relativna gustoća d , odnosno kao omjer gustoće tvari na temperaturi t_1 i gustoće standardne tvari (vode) na nekoj standardnoj (referentnoj) temperaturi t_0 (vrijednost t_0 u naftnoj industriji prihvaćena je kao 15,6 °C, odnosno 60 °F) (1).

$$d = \frac{\rho_1 t_1}{\rho_0 t_0} \quad (1)$$

Izražavanje relativne gustoće u stupnjevima API (skraćeno od engl. *American Petroleum Institute*) (2) opće je prihvaćeno u naftnoj industriji.

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{d(60/60^{\circ}\text{F})} - 131,5 \quad (2)$$

Pri tome je referentna temperatura uzorka i standarda 60 °F (15,6 °C) te relativna gustoća d (15,6/15,6 °C) iznosi 0,8805, odnosno 29,2 °API. Izračun se primjenjuje za procjenu broja proizvedenih barela sirove nafte po metričkoj toni, kao i pri utvrđivanju tržišne cijene sirove nafte.

Prosječna se vrijednost relativne gustoće sirove nafte pri 15,6 °C kreće u rasponu od 0,8000 do 1,000, a nafte parafinske baze od 0,78000 do 0,8300 ili u °API od 50,0 do 39,0.¹¹

Temeljem vrijednosti °API gustoće razlikujemo lake (°API > 31,1; $\rho < 870 \text{ kg m}^{-3}$), srednje (°API između 22,3 i 31,1; $\rho = 870\text{--}920 \text{ kg m}^{-3}$) i teške nafte (°API < 22,3; $\rho = 920\text{--}1000 \text{ kg m}^{-3}$) te ekstra teška sirova ulja (°API < 10,0; $\rho > 1000 \text{ kg m}^{-3}$), primjerice bitumen. Tržišno su najvrijednije nafte °API gustoće od 40 do 45.

Ostale značajke kvalitete korištene za procjenu kvalitete sirove nafte obuhvaćaju viskoznost, raspodjelu destilacijske krivulje, molekulsku masu, indeks refrakcije, točku tečenja, kiselinski i bromni broj, anilinsku točku, ostatni koks, količinu pepela i plamište.

Karakteristična informacija o nafti i naftnim proizvodima je destilacijsko područje, zbog činjenice da je za svaku frakciju specifičan interval temperature početnog vrelišta (IBP, engl. *initial boiling point*) ili temperature početka ključanja i završnog vrelišta (FBP, engl. *final boiling point*) ili krajnje temperature destilacije. Za kvantitativno određivanje područja vrelišta lakih i srednjih destilata, (motornih goriva za automobilske motore s iskrom paljenja, zrakoplovnih goriva, dizelskih goriva, mješavine biodizela do 20 % te brodskih goriva) u primjeni su standardne metode, u koje ubrajamo destilaciju pri atmosferskom tlaku (ASTM D 86),¹² te metode plinske kromatografije (ASTM D 2887 sa završnom točkom vrelišta do 538 °C za analizu tekućih ugljikovodika sastava C1-C40¹³, ASTM D 3710 sa završnom točkom vrelišta do 260 °C za tekuće ugljikovodike sa sastavom C1-C15,¹⁴ ASTM D 5307 sa završnom točkom vrelišta do 538 °C za naftne proizvode sastava C44 ili ekvivalenta¹⁵ te ASTM D 6352 s rasponom vrelišta od 174 °C do 700 °C za tekuće naftne proizvode sastava C10-C90).¹⁶ Za analizu naftnih frakcija vrelišta višeg od 600 °C primjenjuje se vakumska destilacija bez kolone za frakcioniranje (ASTM D1160).¹⁷

Još jedna značajka kvalitete nafte je točka tečenja (engl. *pour point*) kojom je definirana najniža temperatura pri kojoj tekućina teče pri uvjetima ispitivanja uzorka. Time se u promatranom uzorku sirove nafte može procijeniti prisutna količina dugolančanih parafina. Informacija o točki tečenja značajna je zbog činjenice da je transport nafte s velikim udjelom dugolančanih parafina otežan pri temperaturama koje su ispod točke tečenja. Tako primjerice do skrućivanja uzoraka srednjih destilata može doći već pri sadržaju smola od oko 1 %.^{11,18}

2.1.3. Asfalteni

Dispergiranu fazu koloidnih sustava sirove nafte i njezinih derivata čine asfalteni i smole. Asfalteni u svojoj strukturi sadrže polikondenzirane cikloalkanske i aromatske prstene, kraće alifatske lance te heteroatome sumpora, dušika i kisika. Metale poput nikla, vanadija i željeza mogu sadržavati u tragovima. Ovisno o podrijetlu sirove nafte mogu se razlikovati svojstva i sastav asfaltena.^{1,2,3,5,6}

Izolirani, asfalteni su crne, sjajne i prhke čvrste tvari, dok su smole tamno smeđe, sjajne i viskozne. Poznato je da su asfalteni topivi u aromatskim otapalima (primjerice benzenu i toluenu), a netopivi u *n*-alkanima.^{9,19,20,21} O stabilnosti koloidnog sustava ovisi taloženje asfaltena pri čemu, s asfaltenima mogu taložiti voskovi i teške smole (razlikuju se od asfaltena u teksturi i boji). Asfalteni stvaraju agregate različitih vrsta i veličina, što je proces koji ovisi o podrijetlu sirove nafte, uvjetima (tlak, temperatura) i procesima rafinerijske obrade. Tako se molekulska masa asfaltena procjenjuje između 500 i 1500 g mol⁻¹, a molekulskom je strukturom ograničen broj molekula asfaltena u agregatima.

S obzirom na kompleksnost molekulske strukture, asfalteni nemaju egzaktnu kemijsku strukturu. U literaturi je opisano više različitih modela koji opisuju strukturu asfaltena, a najčešće se opisuju i citiraju dva modela asfaltenskih struktura: Yen-Mullinsov „model kontinenta“ ili „model otoka“^{22,23} i „model otočja“.²³

Budući da su asfalteni složene strukture aromatskih i alifatskih spojeva te heteroatoma uz tragove metala, međusobno povezane različitim međumolekulskim interakcijama, poseban izazov predstavlja određivanje njihove veličine i molekulske mase. Za određivanje prosječne veličine molekula asfaltena primjenjuju se sofisticirane analitičke metode, kao spektroskopija NMR, rendgenska difrakcija (XRD, engl. *X-ray diffraction*), rendgenska difrakcija uz raspršivanje pod malim kutom (SAXS, engl. *small-angle X-ray scattering*), dinamičko raspršenje (DLS, engl. *dynamic light scattering*), membranska difuzija, Rayleighovo raspršenje (engl. *Rayleigh scattering*) i nanofiltracija, dok se za određivanje molekulske mase asfaltena koristi spektroskopija masa (MS, engl. *mass spectrometry*), osmometrija para-tlak (VPO, engl. *vapor pressure osmometry*) i kromatografija isključenja veličinom (SEC, engl. *size exclusion chromatography*).^{24,25,26,27,28,29} Raspon veličina asfaltenskih agregata procjenjuje se na 2 – 20 nm.²⁴

Preciznim mjerenjima tehnikama raspršenja pod malim kutom, rendgenskog (SAXS) i neutronske zračenja (SANS, engl. *small-angle neutron scattering*) te usporedbom spektara neutrona i rendgenskih zraka pronađeni su agregati asfaltena od 16 kDa. Daljnjom primjenom neutronske kontrasta potvrđeno je da nanoagregati imaju oblik diska ukupnog radijusa 32 Å s 30 % polidisperznosti i visinom od 6,7 Å.²²

2.1.4. Stabilnost sirove nafte i njezinih frakcija

Stabilnost sirove nafte i njezinih frakcija u užem smislu predstavlja njihovu sposobnost zadržavanja molekula asfaltena u stabilnoj koloidnoj disperziji. U ležištima i proizvodnim procesima prilikom promjene termodinamičkih uvjeta, poput tlaka i temperature, kao i promjene kemijskog sastava sirove nafte (te time uvjetovane promjene viskoziteta i °API gustoće) dolazi do taloženja, flokulacije, odlaganja i disocijacije asfaltena, što je čest uzrok problema pri proizvodnji, transportu i preradi nafte. Asfalteni se najviše talože u ležišnim stijenama zbog pada tlaka pri povećanju proizvodnje.^{30,31} To predstavlja značajan problem pri cikličkom utiskivanju ugljikovog (IV) oksida i vode u djelomično iscrpljena naftna ležišta (EOR, engl. *enhanced oil recovery*). Navedenom se tehnikom povećava proizvodnja nafte i produženo iscrpljivanje ležišta, što dodatno pridonosi smanjenju emisije ugljikovog (IV) oksida u zrak utiskivanjem i trajnim skladištenjem ugljikovog (IV) oksida (CCUS, engl. *carbon capture, utilisation, storage*).^{32,33,34,35} Asfalteni na visokim temperaturama pri preradi nafte u rafinerijama polimeriziraju i pretvaraju se u koks ili asfaltni ostatak. Tako zbog prisutnosti asfaltena pri obradi teških ostataka može doći do formiranja koksa, razvoja korozije, deaktivacije i trovanja katalizatora te velikih gubitaka u proizvodnji.^{19,20,21}

U primjeni su različite metode određivanja stabilnosti nafte, poput indeksa koloidne nestabilnosti (CII, engl. *colloidal instability index*), indeksa koloidne stabilnosti, trenda asfaltenske nestabilnosti (ASIST, engl. *asphaltene instability trend*), ekvivalenta toluena, Stankiewiczovog dijagrama, analize sadržaja zasićenih i aromatskih ugljikovodika, smola i asfaltena (SARA, engl. *saturates, aromatics, resins, asphaltene*), određivanje točke flokulacije asfaltena, kvalitativno-kvantitativne analize, P-vrijednosti, S-vrijednosti, Spot testa, testa stabilnosti na stacionarnoj fazi, testa kompatibilnosti (OCM, engl. *oil compatibility model*),³⁶ difrakcije X-zraka i analize elementnog sastava.^{37,38,39,40}

Stabilnost sirove nafte i njenih frakcija (uključujući asfaltene i ostale komponente) izražava se kao S vrijednost te ukazuje na intrinzična svojstva sirove nafte i njenih frakcija. Najčešće se u praksi određuje standardnom titrimetrijskom metodom ASTM D7157-12,⁴¹ koristeći pritom aromatičnost asfaltena i aromatičnost ostalih sastojaka. Aromatičnost je svojstvo nekih cikličkih organskih spojeva s naizmjeničnim jednostrukim i dvostrukim vezama s delokaliziranim elektronima kojim je osigurana dodatna stabilnost u odnosu na takvu strukturu bez delokalizacije elektrona. Uzorci sirove nafte različitog sadržaja toluena titriraju se

n-heptanom do početka flokulacije i taloženja asfaltena. Što je više toluena manja je tendencija taloženja asfaltena.⁴²

Potencijal taloženja asfaltena može se prikazati kao indeks koloidne nestabilnosti sustava, *CII*, definiran jednačbom (3):

$$CII = \frac{\text{zasićeni ugljikovodici+asfalteni}}{\text{aromati+smole}} \quad (3)$$

Asfalteni i smole čine dispergiranu fazu koloidnog sustava nafte, dok zasićene i aromatske tvari čine kontinuiranu fazu. Koloidni sustav je stabilan ako je *CII* vrijednost u uzorku nafte manja od 0,7. Sustavi pak kojima je *CII* veći od 0,9 smatraju se nestabilnim sustavima. U odnosu na sirove nafte s visokim udjelom asfaltena one s nižim sadržajem asfaltena mogu imati veću sklonost taloženju, jer smole stabiliziraju agregaciju asfaltena. Do taloženja dolazi zbog narušavanja ravnotežnih sila privlačenja između apsorbiranih molekula smola i asfaltena.⁴³

Kromatografska tehnika za određivanje sadržaja zasićenih i aromatskih ugljikovodika, smola i asfaltena, SARA analiza, provodi se pomoću adsorpcijske kromatografije prema standardnoj metodi ASTM D2007, tankoslojne kromatografije (TLC, engl. *thin layer chromatography*) i tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti (HPLC, engl. *high performance liquid chromatography*).⁴⁴ U naftnoj se industriji koristi automatizirana TLC tehnika s plameno ionizacijskim detektorom (TLC-FID, eng. *thin-layer chromatography with flame ionization detector*). Yen i sur.,⁴⁵ su određivali SARA sastav različitih nafti HPLC-om te zaključili da su nafte s *CII* vrijednosti većom od 0,9 nestabilne, a one s *CII* vrijednosti manjom od 0,7 stabilne. Xiong i sur.³⁶ su modificirali ovu metodu koristeći tehniku tankoslojne kromatografije te pokazali da se *CII* ne može smatrati determinističkom vrijednošću i utvrdili da je stabilnost nafte postojana sve dok sastav asfaltena nije jednak ili približno jednak točki zasićenja. Stoga su definirali novu vrijednost *CII* - kritičnu *CII*. Tako su nafte s vrijednosti *CII* manjom od kritične stabilne, a nafte s vrijednosti *CII* većom od kritične nestabilne.

Stabilnost asfaltena u uzorcima nafte pri različitom razrjeđenju u toluenu uz standardne uvjete može se povezati s neželjenim taloženjem netopivih naslaga (engl. *fouling*) na stjenkama peći postrojenja za odgođeno koksiranje (engl. *delayed coking*) pri temperaturi od 450 °C.⁴⁶ Pri tome je utvrđeno da najviše naslaga nastaje kod uzoraka s najnižom stabilnosti, dok se SEM mikroskopijom pokazalo da su strukture taložnih naslaga poroznije što je uzorak manje stabilan. Uklanjanjem ovakvih naslaga pomoću visokotlačne pare može pak doći do oštećenja površine

stjenke. Od drugih metoda uklanjanja naslaga u primjeni je uklanjanje pomoću kemijskih aditiva, antifoulanata za smanjenje ili zaustavljanje fizikalno-kemijskih procesa stvaranja naslaga, kao i disperzanata za povećanje stabilnosti asfaltna u ugljikovodičnom mediju.⁴⁷

Dodatno je istražen utjecaj sintetičkih i prirodnih površinski aktivnih tvari na stabilnost asfaltna u sirovoj nafti, utjecaj tlaka, temperature te elektrokinetički učinak. Također je razvijena metoda za predviđanje stabilnosti asfaltna pod utjecajem različitih uvjeta, primjerice tlaka na topljivost i kohezivnu energiju smjese i njezinih komponenti.^{48,49}

2.2. Spektroskopija NMR

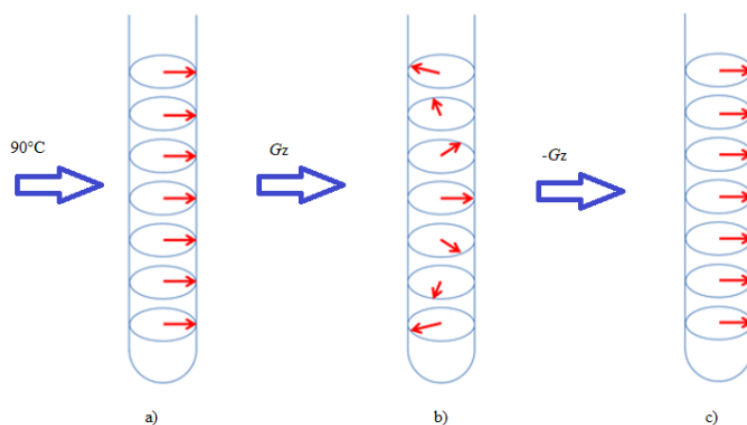
Spektroskopija nuklearne magnetske rezonancije (NMR, engl. *nuclear magnetic resonance*) vrlo je učinkovita analitička metoda za analizu strukture organskih, anorganskih i bioloških molekula.^{50,51}

Metoda koristi magnetsko svojstvo jezgre atoma koje se naziva spin, a posjeduju ga sve atomske jezgre koje nemaju paran i maseni i atomski broj (takve nisu aktivne u spektroskopiji NMR jer ne posjeduju magnetski moment). Za spinove je karakteristična energija njihovih osnovnih i pobuđenih stanja. Do pobude spinova jezgri dolazi u slučaju kad je energija fotona (kojim se ozračuje promatrana jezgra) jednaka razlici energije između dvaju spinskih stanja.

Suvremene tehnike spektroskopije NMR temelje se na pobudi spinova kratkim pulsovima u radiovalnom (radiofrekvencijskom, RF) području te gradijentnim pulsovima (PFG, engl. *pulse field gradients*).

Gradijentni pulsovi primjenjuju se za ubrzavanje i pojednostavljenje snimanja spektara NMR, čime se smanjuje šum, poboljšava supresija signala otapala (ako zbog prevelikog intenziteta ometa detekciju ostalih signala u spektru) te poboljšava eliminacija signala jezgri ^1H vezanih na jezgre ^{12}C (poželjno kod nekih tehnika za uklanjanje viška intenzivnih signala).

Primjenom gradijentnih pulsova dolazi do defokusiranja ili defaziranja ukupne magnetizacije, spinovi nemaju faznu koherenciju te nema signala u spektru. Uslijedi li primjena jednakog gradijenta, ali suprotnog smjera, magnetizacija će se refokusirati (Slika 2.2.1.). Na slici je jednostavnim vektorskim modelom prikazano ponašanje grupe spinova, odnosno ukupne magnetizacije.



Slika 2.2.1. a) Ekvivalentni spinovi u cjevčici NMR precesiraju u homogenom polju nakon primjene pulsa RF; b) primjenom gradijenta snage G uzduž osi z (uzduž cjevčice NMR) dolazi do defokusiranja magnetizacije; c) primjenom istog gradijenta suprotnog smjera magnetizacija se refokusira.⁵⁰

U spektrima NMR možemo pratiti sljedeće osnovne parametre NMR:

- kemijski pomak
- konstantu sprege spin-spin
- vrijeme opuštanja ili relaksacije.

Elektroni koji okružuju jezgre podvrgnute vanjskom magnetskom polju zasjenjuju te jezgre zbog činjenice da stvaraju lokalna magnetska polja. Tako se zbog povećane elektronske gustoće smanjuje utjecaj vanjskog magnetskog polja na promatranu jezgru. Stoga je za postizanje rezonancije potrebno primijeniti jače magnetsko polje.

U izotropnom mediju dolazi do interakcija spin-spin ili skalarnih interakcija. Tako na energijske razine promatrane jezgre može utjecati spinsko stanje susjedne jezgre te se one preko jedne ili više kemijskih veza međusobno sprežu. Homonuklearnom spregom nazivamo spregu spin-spin između istovrsnih jezgri, a heteronuklearnom spregu između različitih jezgri. Signal NMR promatrane jezgre simetrično se cijepa na odgovarajući multiplet uslijed sprežanja sa susjednom jezgrom. Tako razlikujemo sprege prema multiplernosti: *singlet* (s), *dublet* (d), *triplet* (t), *kvaritet* (q) itd. Prema dosegu pak razlikujemo sprege kroz jednu vezu, geminalne (kroz dvije veze), vicinalne (kroz tri veze) i sprege dugog doseg (kroz četiri ili više veza).

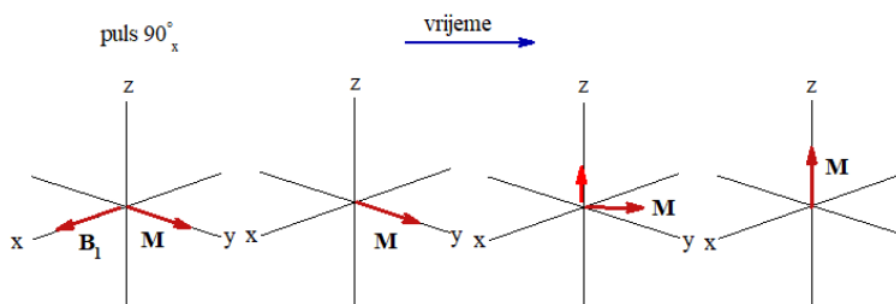
Spinski sustav čine svi spinovi u međusobnoj sprezi. Pojedine molekule mogu imati više spinskih sustava, a obično ih dijeli heteroatom ili kvarterni ugljikov atom (koji prekidaju spregu). U odnosu na omjer razlike frekvencija precesije dvaju spinova i konstante sprege

između tih spinova, razlikujemo sprezanja prvog reda (slaba sprezanja) gdje je taj omjer veći od 10 te sprezanja višeg reda (jaka sprezanja), gdje je omjer manji.

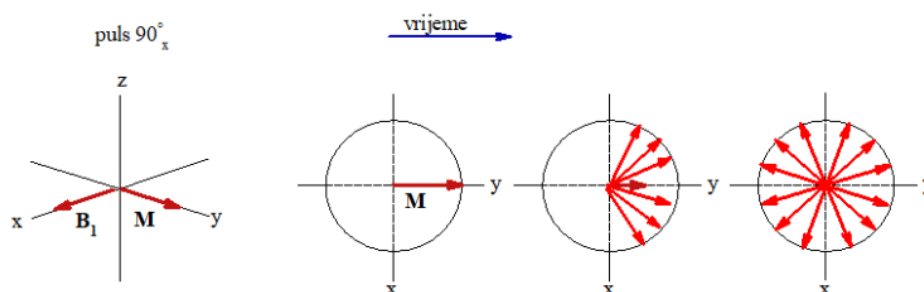
Vrijeme opuštanja ili relaksacije je vrijeme potrebno spinovima za prijelaz iz pobuđenog u osnovno stanje. Razlikujemo longitudinalni (T_1 , relaksacija spin-rešetka) i transverzalni (T_2 , relaksacija spin-spin) proces relaksacije spinova. Intenzitet pojedinih signala u spektru ovisi o longitudinalnoj relaksaciji, gdje se energija prenosi s pobuđenih jezgara na okolinu (Slika 2.2.2.). S druge strane, širina signala u spektru ovisi obrnuto proporcionalno o transverzalnoj relaksaciji, gdje dolazi do prijenosa energije između spinova u precesiji (Slika 2.2.3.).

Svi pulsovi RF korišteni za pobudu spinova jezgri u nekoj tehnici NMR čine pulsni slijed. Jedan od osnovnih pulsni slijedova je spinska jeka, a primjenjuje se za određivanje relaksacijskog vremena T_2 te niz drugih jedno- i višedimenzijских pulsni tehnika NMR.

Nuklearnim Overhauserovim efektom (NOE) nazivamo prijenos polarizacije dipolno spregnutih spinova u pobuđenom stanju križnom relaksacijom, tj. kad spin jedne jezgre



Slika 2.2.2. Promjene vektora ukupne magnetizacije M za vrijeme procesa longitudinalne relaksacije (spin-rešetka).⁵⁰



Slika 2.2.3. Promjene vektora ukupne magnetizacije M za vrijeme transverzalne relaksacije (spin-spin).⁵⁰

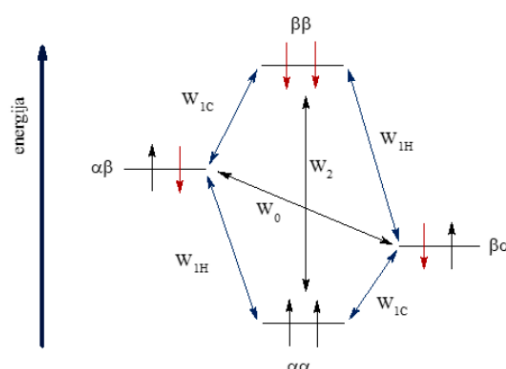
izmjenjuje spinska stanja energije i relaksira prema ravnotežnom stanju preko spina druge jezgre. To se u odgovarajućim spektrima NMR očituje kao promjena intenziteta signala određenog spina izazvana promjenom ravnotežne napučenosti spinova druge jezgre, pod uvjetom da su te jezgre u neposrednoj blizini u prostoru (do oko 5 Å). Praćenjem NOE možemo dobiti dodatne informacije o strukturi molekule, a zbog povećanja intenziteta signala u tehnikama koje koriste NOE skraćuje se vrijeme snimanja heteronuklearnih spektara.⁵²

Jednadžbom (4) prikazana je odgovarajuća promjena intenziteta signala promatrane jezgre (S):

$$I_{NOE} = I_0 \left(1 + \frac{\gamma_I}{2\gamma_S} \right) \quad (4)$$

pri tome je γ_I magnetožirni omjer jezgre koja je promijenila ravnotežnu napučenost spinova, a I i S su spinovi susjednih jezgara u dipolnoj sprezi.

U slučaju da jezgra I (npr. ^1H) posjeduje veliki magnetožirni omjer, a jezgra S (primjerice ^{13}C) značajno manji, energija prijelaza spinova jezgre ^{13}C bit će manja zbog razlike u magnetožirnim omjerima od energije prijelaza odgovarajućih spinova jezgre ^1H (Slika 2.2.4.). U spektroskopiji NMR mehanizmom longitudinalne relaksacije dozvoljeni su isključivo prijelazi jednog kvanta energije, gdje se mijenja spinsko stanje (orijentacija) samo jednog spina (prijelazi W_{1H} i/ili W_{1C}). NOE pak nastaje mehanizmom križne relaksacije, odnosno prijelazima nultog i dvostrukog kvanta energije gdje dolazi do prijelaza sa istovremenom promjenom spinskih stanja oba spina (prijelazi W_0 i W_2).^{50,51}



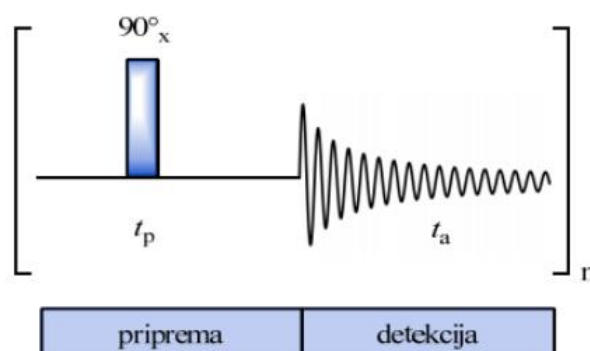
Slika 2.2.4. Mogući prijelazi energija (W) spinskih stanja (α , β) jezgri ^1H i ^{13}C .⁵⁰

2.2.1. Jednodimenzijske tehnike NMR

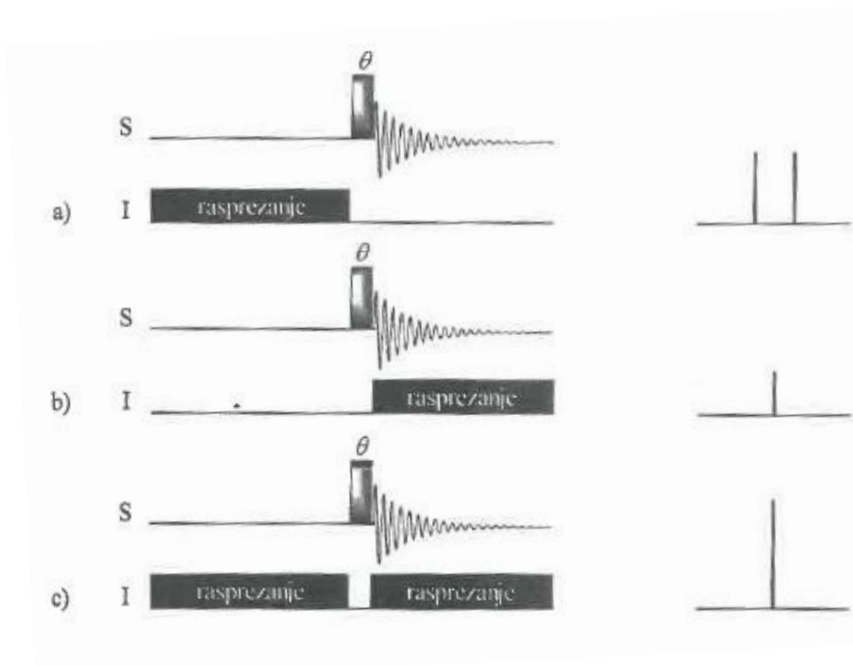
Primjenom konstantnog magnetskog polja na jezgre s magnetskim momentom dolazi do poravnavanja, odnosno polarizacije magnetskih spinova. Korištenjem slabog oscilirajućeg magnetskog polja (puls RF) postiže se perturbacija navedene polarizacije, što izaziva jezgre na emitiranje elektromagnetskih valova, a detekcijom kojih dobivamo spektre NMR. U jednodimenzijskim spektrima NMR prikazuje se ovisnost intenziteta signala o kemijskom pomaku. Tako se prisutnost funkcijskih skupina ili određenih fragmenata u spoju može utvrditi temeljem intenziteta i položaja signala.

Prve informacije o strukturi analizirane molekule obično se dobiju tehnikom ^1H NMR promatranjem kemijskih pomaka i konstanti sprege spin-spin u jednodimenzijskom spektru. Ovdje korišteni pulsni slijed (Slika 2.2.5.) sastoji se od dva perioda (pripreme i detekcije) odvojena pulsom od 90° (trajanja t_p) po osi x (okomito na smjer magnetskog polja koje je po konvenciji u pozitivnom smjeru osi z). Signal koji detektor prima tijekom vremena akvizicije (t_a) bilježi se kao slobodno opadanje magnetizacije (FID, engl. *free induction decay*) u vremenskoj domeni. Fourierovom transformacijom signala u frekvencijsku domenu dobije se spektar NMR. Korisno je slijed ponoviti n puta u svrhu poboljšanja intenziteta signala i njihovog odnosa prema šumu (budući da ponavljanjem signal raste s n , a šum s \sqrt{n}).⁵⁰

Korištenjem dodatnog raspresazućeg polja (pulsa) u tehnikama dvostruke rezonancije opažaju se različiti učinci na spektre (Slika 2.2.6.), što ovisi o pulsnom slijedu. Tako ovisno o



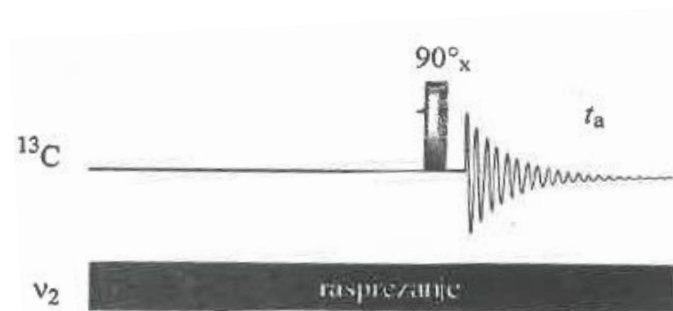
Slika 2.2.5. Shema pulsnog slijeda u jednodimenzijskoj tehnici ^1H NMR.⁵⁰



Slika 2.2.6. Osnovni pulsni sljedovi u tehnici dvostruke rezonancije te pripadajući signali NMR za spinove spinskog kvantnog broja $I = 1/2$: a) spregnuti spektar s NOE; b) raspregnuti spektar bez NOE; c) *power gated* raspregnuti spektar s NOE.⁵⁰

redosljed u primjeni pobudnog i rasprezajućeg pulsa opažamo spektre s pojačanim intenzitetom signala zbog NOE (u pulsnom se slijedu rasprezajući puls primjenjuje prije pobudnog i vremena akvizicije – Slika 2.2.6.a), raspregnute spektre (rasprezajući puls samo tijekom vremena akvizicije – Slika 2.2.6.b) te raspregnute spektre pojačanog intenziteta signala (dva sukcesivna rasprezajuća pulsa između kojih se primjenjuje pobudni puls – Slika 2.2.6.c), čiji pulsni slijed nazivamo *power gated* (engl.). Razlikujemo homonuklearne (spinovi istovrsnih jezgri) i heteronuklearne tehnike dvostruke rezonancije.⁵⁰

Tehnika „*off-resonance*“ ^{13}C NMR koristila se do razvoja višepulsnih tehnika za analizu broja atoma H vezanih na atom C (Slika 2.2.7.). Ovom se tehnikom pomiče centar rasprežućeg pulsa 1-3 kHz od frekvencije rezonancije jezgre koju promatramo. Time se međusobno rasprežu sve jezgre ^1H i ^{13}C koje nisu izravnoj vezi, a zadržava se samo sprega duž jedne veze. Tehnika je korisna samo za molekule s manjim brojem atoma gdje nema velikog preklapanja linija u spektru.⁵⁰



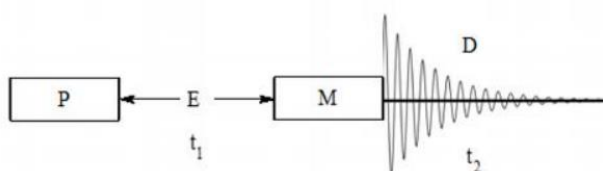
Slika 2.2.7. Pulsni slijed tehnike „off-resonance“ ^{13}C NMR.⁵⁰

Zbog manje prirodne zastupljenosti i relativne osjetljivosti jezgre ^{13}C u spektrima NMR intenzitet signala ^{13}C je četiri reda veličine manji od intenziteta signala ^1H . Stoga se u svrhu pojačanje intenziteta signala ^{13}C najčešće koriste višepulsne tehnike, poput DEPT (engl. *distortionless enhancement by polarisation transfer*), INEPT (engl. *insensitive nuclei enhanced by polarisation transfer*), PENDANT (engl. *polarisation enhancement nurtured during attached nucleus testing*) i APT (engl. *attached proton test*).⁵⁰

2.2.2. Dvodimenzijske tehnike NMR

Periodi pripreme (P), evolucije (E), miješanja (M) i detekcije (D) karakteriziraju pulsne slijedove dvodimenzijskih tehnika NMR (Slika 2.2.8.). Prvi i treći period (P i M) većinom obuhvaća pulseve ili klastere pulsova konstantne širine pulsa, dok je period detekcije analogan odgovarajućem periodu u jednodimenzijskim tehnikama.

Ključna razlika jedno- i dvodimenzijskih tehnika je u vremenu evolucije t_1 , koje se tijekom dvodimenzijskog eksperimenta sukcesivno povećava svakim sljedećim ponavljanjem pulsno slijeda, čime nastaje druga frekvencijska dimenzija.



Slika 2.2.8. Shematski prikaz osnovnih elemenata dvodimenzijskog eksperimenta NMR.⁵⁰

Od dvodimenzijskih tehnika NMR temeljenih na skalarnom sprezanju (interakcije kroz kemijske veze) najčešće su korištene: COSY (engl. *correlation spectroscopy*) te njena inačica s dvostrukim kvantnim filterom DQF-COSY (engl. *double quantum filtered COSY*), HSQC (engl. *heteronuclear single quantum coherence*), HMQC (engl. *heteronuclear multiple quantum coherence*), HMBC (engl. *heteronuclear multiple bond correlation*), TOCSY (engl. *total correlation spectroscopy*) i HETCOR (engl. *heteronuclear correlation*). S druge strane, također su u širokoj primjeni tehnike ROESY (engl. *rotating frame Overhauser effect spectroscopy*) i NOESY (engl. *nuclear Overhauser effect spectroscopy*), koje se temelje na dipolnoj sprezi među spinovima (interakcije kroz prostor).⁵⁰

2.2.3. DOSY NMR

Spektroskopija NMR s poredanom difuzijom (DOSY, engl. *diffusion-ordered spectroscopy*) u širokoj je upotrebi pri analizi kompleksnih, složenih i heterogenih smjesa, a temelji se na razdvajanju signala NMR pojedinih komponenti u smjesi prema njihovim difuzijskim koeficijentima. Tako ova analitička metoda omogućuje informacije o veličini, obliku, masi, agregaciji, kompleksiranju i strukturi molekula te sastavu smjese. Koristi se u istraživanju molekulskih interakcija, proučavanju interakcija protein-ligand te karakterizaciji reaktivnih međuprodukata.⁴²

DOSY je pseudo-dvodimenzijska tehnika, jer je u jednoj dimenziji kemijski pomak, a u drugoj difuzijski koeficijent. Temeljem difuzijskih koeficijenata komponenti smjese moguće je, osim razdvajanja signala pojedinih komponenti, izračunati hidrodinamički radijus i volumen molekula, kao i procijeniti molekulsku masu monomera i agregata.¹

Za mjerenje difuzijskih koeficijenata (D) koriste se pulsni sljedovi koji sadrže gradijente magnetskog polja. Snaga gradijenta ovisi o duljini trajanja gradijenta (δ), amplitudi gradijenta (g) i magnetožirnom omjeru (γ) promatrane jezgre.

Tijekom eksperimenta DOSY NMR, u nizu jednodimenzijskih eksperimenata sukcesivno se povećava snaga primijenjenog gradijenta, čime se intenzitet detektiranog signala eksponencijalno smanjuje. Dobiveni eksperimentalni podaci DOSY najčešće se analiziraju pomoću Stejskal-Tannerove jednadžbe (5)⁵³ koja opisuje odnos intenziteta signala s primijenjenim gradijentom (I_G) i intenziteta signala bez gradijenta ($I_{G=0}$):

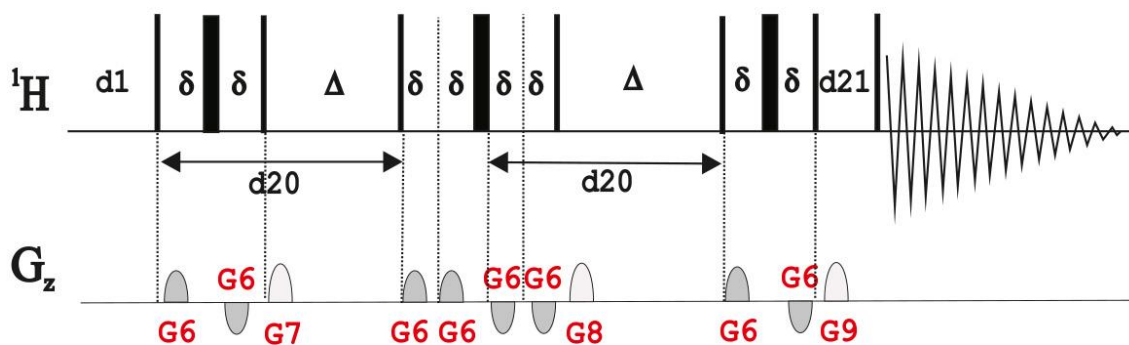
$$I_G = I_{G=0} e^{[-(\gamma\delta G)^2 D (\Delta - \frac{\delta}{3})]} \quad (5)$$

gdje je G snaga gradijentnog pulsa, γ magnetožirni omjer promatrane jezgre, δ vrijeme trajanja gradijentnog pulsa, D difuzijski koeficijent, a Δ eksperimentalno vrijeme difuzije.

Difuzija molekula u otopini nastaje uslijed nasumičnog translacijskog (Brownovog) gibanja molekula izazvanog toplinskom energijom sustava te ovisi o temperaturi i viskoznosti otapala te veličini i obliku molekula, a kvantitativno se može karakterizirati difuzijskim koeficijentom (D). Budući da je difuzijski koeficijent obrnuto proporcionalan veličini molekula, manje će molekule imati veće difuzijske koeficijente. Tako difuzijski koeficijenti malih molekula (<1000 g/mol) obično zauzimaju raspon od 10^{-8} do 10^{-10} m² s⁻¹.

Prepreku pouzdanom određivanju difuzijskih koeficijenata u eksperimentima DOSY mogu predstavljati pogreške mjerenja izazvane toplinskom konvekcijom u uzorku u cjevčici NMR. Najčešće će uslijed temperaturnog gradijenta u uzorku nastati toplinsko strujanje (konvekcija) uzduž cjevčice NMR – strujanje prema gore toplije tekućine manje gustoće. Konvekciju u cjevčici NMR može izazvati i manji horizontalni gradijent temperature. U svrhu prevladavanja problema konvekcije, u primjeni je tehnika DOSY s pulsni slijedom PFGDSTE-BPP (engl. *pulsed field gradient double stimulated echo with bipolar pulse pair*) uz tri tzv. kvareća (engl. *spoil*) gradijenta (Slika 2.2.9.).

Oznake na Slici 2.2.9. predstavljaju: G_6 - gradijent, G_7 , G_8 , G_9 - kvareći gradijenti, δ - vrijeme trajanja gradijenta, π - puls od 180°, $\pi/2$ - puls od 90°, Δ - vrijeme odgode između dva pulsa od 90°, d_1 - vrijeme čekanja između dva pulsna slijeda, d_{21} - vrijeme čekanja za kompenzaciju vrtložnih struja i d_{20} - eksperimentalno vrijeme difuzije.⁵⁴



Slika 2.2.9. Pulsni slijed PFGDSTE-BPP (dstebpgp3s).⁵⁴

2.2.4. Izračun hidrodinamičkih radijusa i molekulskih masa

Budući da difuzijski koeficijenti opisuju translacijsku difuziju molekula, moguće je temeljem eksperimentalno opaženih difuzijskih koeficijenata izračunati hidrodinamičke radijuse (R_H) molekula pomoću Stokes-Einsteinove jednadžbe (6):

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

gdje je k_B Boltzmannova konstanta, T termodinamička temperatura, a η dinamička viskoznost otapala. Jednadžba (5) vrijedi za aproksimaciju sfernog oblika molekule, a faktor 6 u nazivniku primjenjiv je u slučaju kada je veličina molekule otopljene tvari najmanje pet puta veća od veličine molekule otapala ($R_{H(\text{otopljena tvar})} > 5 R_{H(\text{otapalo})}$).⁵⁵

Pri izračunu veličine molekula asfaltena (koje nisu sferne) u obzir treba uzeti veličinu i oblik molekule. Stoga se uvodi funkcije f_s ovisna o obliku molekule (oblik može varirati između dvije krajnosti – oblika diska i oblika cigare), a koja varira veliku (a) i malu poluos (b) elipsoidne molekule. Tako nastaje modificirana Stokes-Einsteinova jednadžba (7):

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

Budući da su asfalteni, kao i nafta kompleksnog sastava, nije moguće točno procijeniti f_s vrijednosti Stoga se ipak zadržava sferna aproksimacija molekule za koju vrijedi da je $f_s = 1$, ali se uvodi korekcijski faktor c , koji ovisi o omjeru radijusa otapala ($R_{H(\text{otapalo})}$) i otopljene tvari $R_{H(\text{otopljena tvar})}$ (8):

$$c = \frac{6}{(R_{H(\text{otapalo})}/R_{H(\text{otopljena tvar})})^{2,234}} \quad (8)$$

Procjena molekulske mase iz difuzijskih mjerenja provodi se prema jednadžbi (9):

$$D \propto K \times M_W^{-\alpha} \quad (9)$$

gdje konstanta K ovisi o prirodi molekule, a koeficijent α o obliku molekule. Budući da je iznimno teško odrediti parametre K i α , predložen je drugi model procjene molekulske mase M_W (10, 11, 12):^{56,57}

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

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

$$\alpha = \sqrt[3]{\frac{M_{ws}}{M_W}} \quad (12)$$

gdje je k_B - Boltzmannova konstanta, T - termodinamička temperatura, η - viskoznost otapala, M_{ws} - molekulska masa otapala, M_W - molekulska masa asfaltena, N_A - Avogadrova konstanta, a ρ_{eff} - efektivna gustoća molekula asfaltena.⁵⁷

Model Evansa i sur. prikazan u jednadžbi (9) primjenjiv je u različitim otapalima na veliki broj molekula male i srednje veličine ($M < 1$ kDa). Pod pretpostavkom da sve promatrane molekule imaju istu efektivnu gustoću kao i molekule otapala može se zanemariti utjecaj oblika molekule i sastava otopine. U svojim su mjerenjima koristeći kombinaciju 44 različite molekule i 5 različitih otapala, Evans i sur. za vrijednost efektivne gustoće dobili $\rho_{eff} = 619 \text{ kg m}^{-3}$.⁵⁶

2.2.5. Primjena tehnike NMR u analizi nafte i naftnih derivata

Strukturna karakterizacija sirove nafte i njenih derivata važna je za određivanje kvalitete rafiniranih proizvoda te pruža saznanja potrebna za razumijevanje promjena koje se događaju na molekulskoj razini pri rafinerijskim procesima kao što su termičko krekiranje i katalitičko hidrogeniranje. Uključuje primjenu različitih spektroskopskih tehnika, a posebna važnost se pridaje tehnikama ^1H i ^{13}C NMR. Prvotno se spektroskopija NMR koristila za karakterizaciju lakših naftnih frakcija (mlaznog goriva (JET) i plinskih ulja) te teških frakcija (vakuum ostatka, katranskih smola, parafina i asfaltena), koje nije moguće karakterizirati standardnim analitičkim tehnikama.⁵⁴ Kemijski pomaci u ^1H NMR spektrima ukazuju na raspodjelu jezgri ^1H po skupinama te time omogućuju informaciju o sastavu i strukturi sirove nafte, naftnih frakcija, kao i prisutnih asfaltena. Točnu strukturu nije moguće odrediti zbog preklapanja signala u spektrima, no moguće je kvantificirati dobivene podatke o različitim vrstama prisutnih protona i ugljika, osobito kombinacijom s podacima dobivenim elementnom analizom i

podacima o prosječnoj molekularnoj težini. Količinu aromatskih i alifatskih vodika određuje se integriranjem pripadajućih skupina signala u kvantitativnom spektru ^1H NMR.

Iz intenziteta signala u spektrima ^{13}C NMR može se dobiti informacija o količini aromatskih i nezasićenih ugljika te o prirodi CH_n grananja i prosječnoj duljini lanca u parafinskim molekulama. Tehnika ^{13}C NMR prikladna je i za pružanje informacije o strukturi srednje teških i teških derivata, koje se ne mogu dobiti primjenom tehnike ^1H NMR.^{1,54} Signali aromatskih ugljika nalaze se u spektralnom području između 100 i 160 ppm, dok su signali zasićenih ugljika u području od 0 do 70 ppm. Iz dijela spektra ^{13}C gdje se nalaze signali karakteristični za aromatske spojeve primjenom tehnike spinske jeke moguće je izračunati sadržaj prisutnih nesupstituiranih $\text{CH}(\text{CH}_{\text{ar}})$ i kvarternih ugljika (C_q),⁵⁴ a pomoću tehnika spinske jeke i ^{13}C APT, iz signala specifičnih za zasićene ugljike, sadržaj CH_3 , CH_2 , CH i kvarternog ugljika (C_q) u alifatskim ugljikovodicima. Nadalje, prema podacima iz spektara NMR može se izračunati indeks supstitucije, koji predstavlja omjer između supstituiranih i zamjenjivih aromatskih ugljika te indeks kondenzacije, koji predstavlja prosjek broja kondenziranih aromatskih prstena. Pokazalo se da je primjenom spektroskopije ^1H i ^{13}C NMR moguće dobiti uvid u strukturne promjene asfaltena tijekom procesa termičkog krekiranja vakuum ostatka.⁵⁸ Potvrđeno je da su promjene vezane za smanjenje prosječne molekulske mase molekula asfaltena posljedica pucanja zasićenih veza te da se učestalost povećava porastom sadržaja aromatskog ugljika i vodika vezanog za ugljik. Također, izučavana je struktura asfaltena primjenom tehnike ^{13}C NMR uz pulsni slijed pojačanja polarizacijskim prijenosom bez izobličenja (DEPT), pri čemu je bilo moguće procijeniti količinu neprotoniranog i protoniranog aromatskog ugljika (time i aromatičnost).⁵⁹ Spektroskopijom ^{13}C NMR istraživane su i veličine asfaltenskih molekula u ugljenu i sirovoj nafti, a proučavane su i konverzije frakcija asfaltena izoliranih iz vakuum ostatka u koks.¹

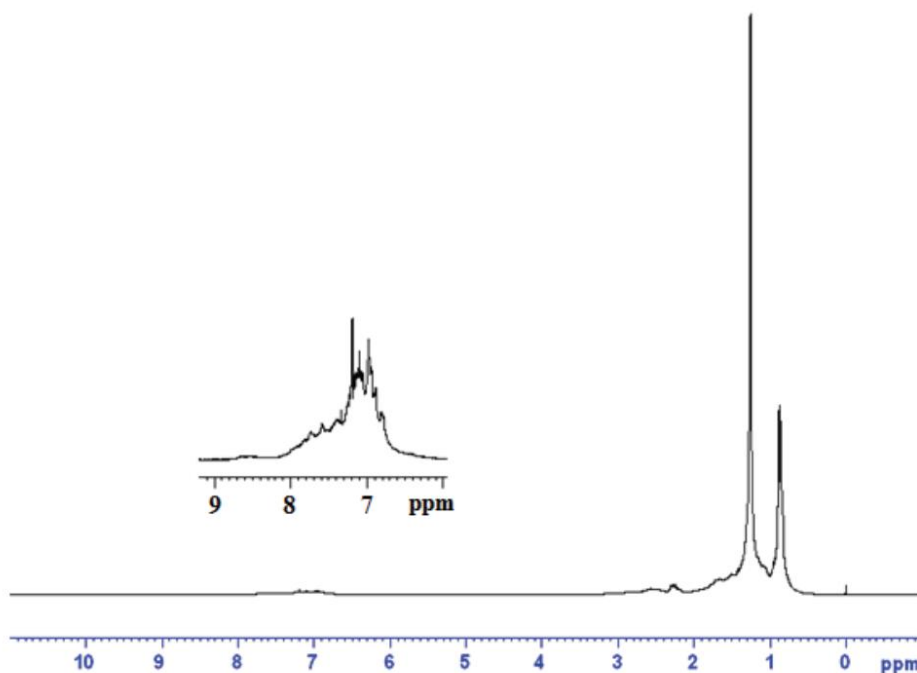
Dutta Majumdar i sur.⁶⁰ u svojim su istraživanjima strukturnih parametara i veličina aromatskih spojeva sličnih asfaltenima, broja supstitucija po klasteru i prosječne duljine alifatskih lanaca koristeći tehniku HSQC NMR pronašli da svaki poliaromatski klaster čini 6-7 aromatičnih prstena, što je u skladu Yen-Mullinsovim modelom. Mjerenjem vremena relaksacije T_1 i T_2 jezgre ^1H procijenjena je veličina nanoagregata klastera asfaltena. Također, izračunata je prosječna molekulska masa asfaltena od približno 720 g mol^{-1} .

Ruiz-Morales i sur.⁶¹ pomoću tehnike ^{13}C NMR istraživali su i utvrdili raspone kemijskih pomaka različitih struktura policikličkih aromatskih jezgri asfaltena, aromatskih atoma ugljika

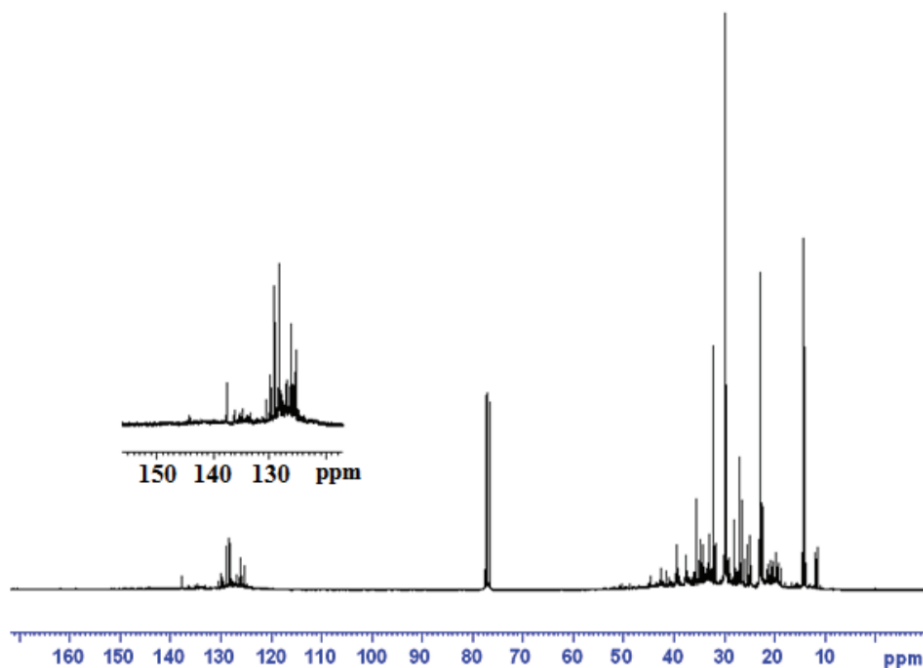
vezanih za atome vodika, atoma ugljika vezanih na heteroatome i atoma ugljika vezanih na vodik u β položaju u odnosu na heteroatom.

Molina i sur.⁶² su istraživali utjecaj različitog podrijetla uzoraka nafte na udio aromatskih i alifatskih atoma ugljika, elementni sastav, broj aromatskih prstena, molekulsku masu i veličinu klastera. U svojim istraživanjima primijenili su spektroskopiju ^1H i ^{13}C NMR za proučavanje strukture asfaltena i maltena, a kombiniranom primjenom spektroskopije masa (MS, engl. *mass spectrometry*), Ramanove spektroskopije i rendgenske difrakcije (XRD, engl. *X-ray diffraction*) zaključili da asfalteni različitog podrijetla uzoraka imaju različitu strukturu i različit kemijski sastav.

Istraživanja su pokazala da su različite tehnike spektroskopije NMR, uz primjenu statističkih metoda pri obradi podataka, prikladna kvantitativna metodologija za istraživanje kompleksnih sastava sirove nafte i asfaltena.^{54,63} U spektrima ^1H i ^{13}C NMR mogu se diferencirati uzorci i definirati područja spektra karakteristična za pojedine skupine, a analizom spektara i integracijom intenziteta signala dobivaju se informacije o kemijskom sastavu. Primjeri spektara NMR uzorka sirove nafte prikazani su na slikama 2.2.10. (^1H NMR) i 2.2.11. (^{13}C NMR). Iz ^1H NMR spektra vidljivo je da dolazi do preklapanja signala koji



Slika 2.2.10. Primjer spektra ^1H NMR uzorka sirove nafte.⁵⁴

Slika 2.2.11. Primjer spektra ^{13}C NMR uzorka sirove nafte.⁵⁴

pripadaju različitim vrstama ugljikovodika, kao i da se u području kemijskog pomaka 7,20 - 9,00 ppm nalaze aromatski ^1H , u području 2,10-3,80 ppm ^1H jezgre vezane na aromatski prsten te skupine $-\text{CH}$ i $-\text{CH}_2$ vezane na aromatski prsten, (koje se u alifatskim ugljikovodicima nalaze u području 1,00-2,10 ppm), dok se u području 0,50-1,00 ppm nalaze $-\text{CH}_3$ skupine alifatskih ugljikovodika, kao i one vezane na aromatski prsten. U spektru ^{13}C NMR aromatski su ugljici raspoređeni u spektralnom području kemijskog pomaka između 100 i 160 ppm, zasićeni ugljici u području između 0 i 70 ppm, signali naftenskih spojeva nalaze se u području između 24 i 60 ppm, dok se alifatski vezani ugljici nalaze u području karakterističnom za zasićene i naftenske ugljike, izo-parafinski vezani ugljici u području karakterističnom za alifatske spojeve te kvarterni aromatski vezani ugljici u području 160-130 ppm.¹

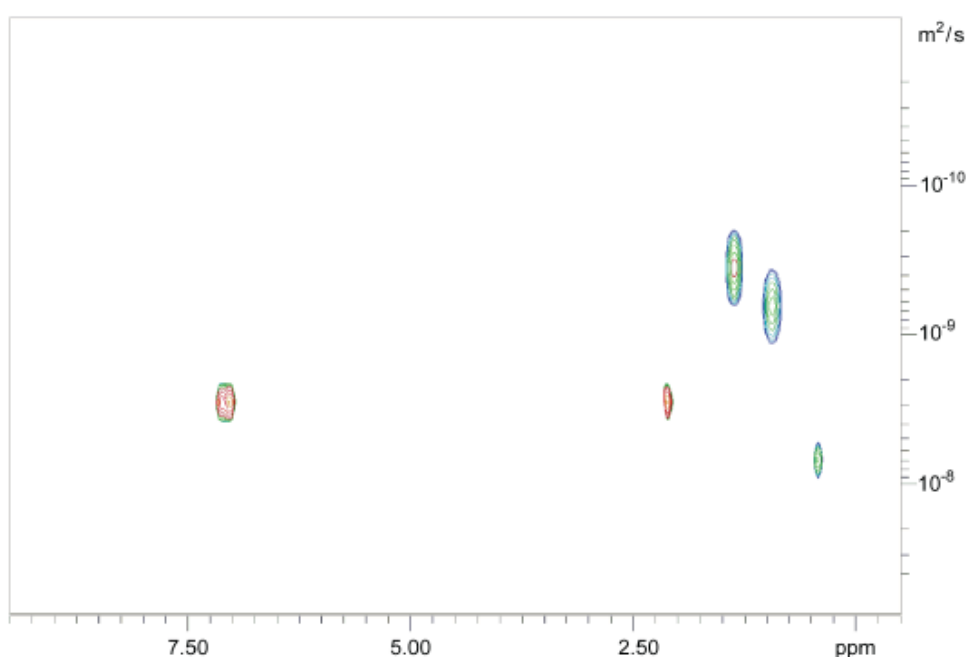
Usprkos značajnom razvoju, ne samo spektrometara, već i odgovarajućih tehnika NMR, još uvijek nije moguće samo temeljem analize spektara NMR u potpunosti razlikovati uzorke sirove nafte. Stoga je pri obradi spektara NMR korisno zatražiti dodatnu pomoć statističkih metoda u pronalaženju korelacije između podrijetla i fizičkih svojstava sirove nafte. Istraživanja su pokazala da se uzorci nafte različitog podrijetla mogu grupirati, dobro razdvojiti i identificirati primjenom višefaktorske analize varijance (MWA, engl. *Multi-Way*) na spektre DOSY NMR.⁶³ Tako je u analizi snimljenih spektara DOSY NMR primijenjen statistički model

za precizno određivanje i razdvajanje uzoraka asfaltena prema podrijetlu sirovih nafti. MWA koristi dekompoziciju ukupne varijabilnosti analizirane multidimenzijske baze podataka predstavljene multidimenzijskim numeričkim nizovima (tenzorom višeg reda), a smatra se proširenjem metode analize glavnih komponenti (PCA, engl. *Principal Component Analysis*).⁶⁴

S druge strane, za kvantitativnu analizu asfaltena u uzorcima vakuum plinskih ulja i vakuum ostataka korišten je model regresije glavnih komponenti (PCR, engl. *principal component regression*).⁶⁵ Istraživanjima agregacije asfaltena molekularnim dinamičkim izračunima dokazana je tendencija agregacije. Iako nije bilo dokazano formiranje asfaltenskih agregata, ipak su istraživanja pomogla boljem razumijevanju izuzetno složene strukture asfaltena i fenomena agregacije.^{66,67,68,69}

Tehnikama ^1H , ^{13}C i DOSY NMR proučavani su odnosi između tipa strukture (kontinentalni ili otočje) i agregacijskih svojstava triju uzoraka asfaltena različitog podrijetla. Kako je prikazano na Slici 2.2.12., dobiveni rezultati upućuju na prisutnost pretežno kontinentalnog strukturnog tipa i potvrđuju stvaranje nano-, mikro- i makroagregata, prema različitim koeficijentima difuzije.¹

Ovisno o kemijskom sastavu, pokazalo se da se agregacija događa u dva koraka. Također je na temelju udjela ugljikovih i vodikovih atoma utvrđena prisutnost asfaltena u odabranim uzorcima sirove nafte između 86 % i 96 %, a ostatak otpada na druge aromatične spojeve.⁵⁵

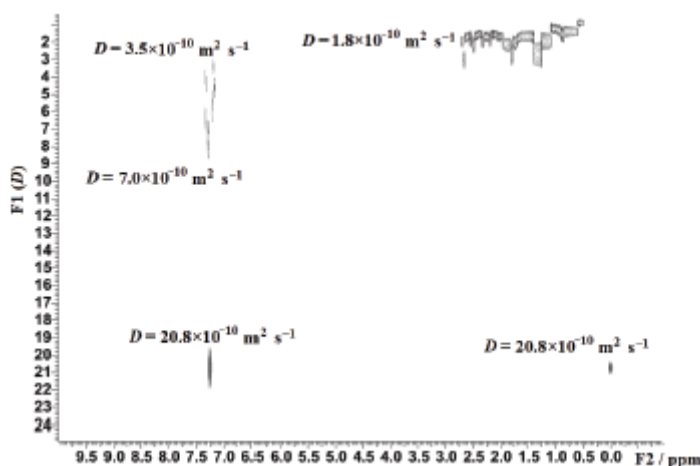


Slika 2.2.12. Primjer spektra ^1H DOSY NMR uzorka asfaltena.¹

Povećani omjer C i H atoma ukazuje na veći sadržaj aromatskih prstena. Za makroagregate je uočen najniži difuzijski koeficijent, a najviši za nanoagregate. Tako su difuzijski koeficijenti makroagregata u rasponu $1,7\text{--}1,8 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, mikroagregata $2,7\text{--}3,5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, a nanoagregata, $5,7\text{--}7,0 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. (Slika 2.2.13.). Varijacije u koeficijentima difuzije za istu skupinu agregata mogu se objasniti malo drugačijim sastavom i međumolekulskim interakcijama, kao i različitim koncentracijama.⁵⁵

Rogerson je u svojoj doktorskoj disertaciji istraživala mogućnost korištenja tehnike DOSY NMR za analizu strukture komercijalne smjese monoacetina.⁷⁰ Dobivene rezultate kombinirala je s rezultatima dobivenim tekućinskom i plinskom kromatografijom za identifikaciju prisutnih komponenti, no bez identifikacije svih signala. Zaključila je da tehnika DOSY NMR nije najbolji izbor u slučaju sličnih vrijednosti difuzijskih koeficijenta.

Durand i sur.^{22,42} proveli su istraživanja na različitim vrstama uzoraka teške sirove nafte kako bi dobili bolji uvid u fizikalno-kemijska svojstva uzoraka nafte. Pokazano je da difuzijski koeficijenti otopljene tvari i otapala opadaju s povećanjem koncentracije otopljene tvari. U uzorcima nafte uočene su različite vrste međumolekulskih interakcija ovisno o koncentraciji uzorka. Spektri ^1H DOSY primijenjeni na uzorke dizela i asfaltena u toluenu prikazani su i interpretirani kako bi se demonstrirao potencijal tehnika DOSY za analizu heterogenih uzoraka nafte. Podaci dobiveni za uzorak dizela pokazali su da su monoaromati povezani na duge alkilne lance, dok su di- ili tri-aromatske molekule vezane za kraće ugljikovodične lance. Nekim analitičkim metodama utvrđene su molekulske mase monomera asfaltena pretežito u rasponu



Slika 2.2.13. ^1H NMR DOSY spektar uzorka sirove nafte i vakuum ostatka.⁶⁸

između 500 i 2000 Da, ovisno o podrijetlu nafte.⁷¹ S druge strane, Yen-Mullinsovim modelom pretpostavljene su molekulske mase monomera asfaltena u rasponu od 500–1000 Da.⁷²

Pri karakterizaciji asfaltena opaženo je da 3–8 monomera tvore nanoagregate hidrodinamičkog radijusa R_H u rasponu 2–2,5 nm.^{73,74} Tehnikom vremenski razlučene fluorescencijske depolarizacije (TRFD, engl. *time-resolved fluorescence depolarization*) ustanovljen je radijus monomera R_H od 1 nm, a blisku vrijednost dobili su Lisitza i suradnici pomoću spektroskopije DOSY NMR.⁷⁵ Durand i suradnici⁴² izračunali su da je vrijednost hidrodinamičkog radijusa R_H agregata 3,3 nm, što je dodatno potvrđeno tehnikama SAXS i SANS. Dodatno, Yen-Mullinsovim modelom pretpostavljen je hidrodinamički radijus klastera R_H 5 nm, a nešto veće veličine klastera određene su tehnikama SAXS i SANS.⁷⁶

U analizi sadržaja, strukture i agregacijskih svojstava asfaltena u primjeni su i druge analitičke metode: difrakcija X zraka (XRD), SAXS, skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM), spektroskopija masa (MS), plinska kromatografija (GC), fluorescencijska depolarizacija (FD), transmisijska elektronska mikroskopija (TEM), infracrvena spektroskopija s Furierovim transformacijama (FTIR), osmometrija para-tlak (VPO) i druge.¹

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

Uzorci nafte za potrebe izrade doktorske disertacije otopljeni su u kloroformu-d (Sigma Aldrich, 99,8 % D) te u toluenu-d₈ (Merck, 99,5 % D). Za ispitivanje sadržaja asfaltena i intrinzične stabilnosti titracijskom metodom korištena su otapala *n*-heptan i toluen (Merck).

3.2. Uzorci

Ovaj rad obuhvaća detaljnu karakterizaciju 17 uzoraka sirove nafte iz različitih geografskih regija s pet kontinenata. U Tablici 4.4.1. navedeni su svi uzorci sirove nafte.

3.3. Sadržaj asfaltena netopivih u *n*-heptanu

Asfalteni su ekstrahirani iz uzoraka sirove nafte primjenom standardne metode ASTM D6560-17 za izolaciju i određivanje sadržaja netopivih asfaltena u *n*-heptanu.⁷⁷

Prema standardnom postupku, uzorci su miješani s *n*-heptanom, a potom se smjesa zagrijavala pod refluksom. Istaloženi asfalteni, smole i anorganski materijal zaostali su na filter papiru. Smole su uklonjene ispiranjem vrućim *n*-heptanom u ekstraktoru, a asfalteni su od anorganskog materijala odvojeni otapanjem u vrućem toluenu. Nakon isparavanja otapala za ekstrakciju, na filter papiru su zaostali asfalteni.

3.4. Intrinzična stabilnost nafte

Za istraživanje stabilnosti uzoraka nafte primijenjena je standardna titracijska metoda ASTM D7157-18.⁷⁸

Prema postupku propisanom metodom, otopine uzoraka pripremljene su u toluenu u tri različite koncentracije i analizirane pomoću integriranog automatskog analizatora S-vrijednosti ROFA FRANCE Model SVA-42 (*Automated Fuels Stability Analyzer*) opremljenog optičkom sondom za detekciju flokulacije asfaltena, pri tome su automatski titrirani *n*-heptanom do taloženja asfaltena. Formiranje agregata asfaltena za vrijeme titracije prati se optičkim

senzorima. Početkom flokulacije smatra se trenutak u kojem senzor zabilježi značajan i konstantan pad intenziteta svjetlosti kroz uzorak.

Izračunati su parametri stabilnosti, S (ukupna stabilnost), S_a (stabilnost asfaltena ili sposobnost asfaltena da ostanu u disperznom stanju) i S_o (stabilnost smola ili njihova sposobnost održavanja asfaltena u otopini), kao i intrinzična stabilnost uzorka iz volumena dodanog n -heptana, volumena toluena i mase uzorka. Stabilnost nafte izražava se kao S -vrijednost i prikazuje kao $(1 + X_{\min})$, pri čemu X_{\min} predstavlja najmanji volumen parafinskog otapala (n -heptana) koji uzrokuje flokulaciju asfaltena pri dodavanju u 1 g uzorka (nafte).

3.5. Priprema uzoraka za mjerenja tehnikom NMR

Uzorci nafte korišteni za mjerenja ^1H NMR i DOSY NMR otopljeni su u deuterijem obilježenom otapalu toluenu- d_8 , a za potrebe mjerenja ^{13}C u deuterijem obilježenom otapalu kloroform- d (CDCl_3). Volumen od 100 μL uzorka otopljen je u 500 μL otapala.

3.6. Uvjeti snimanja NMR

Snimanja NMR izvedena su pri 298 K, a zabilježeni kemijski pomaci prikazani su u odnosu na interni standard tetrametilsilan (TMS). Snimanje svakog uzorka ponovljeno je tri puta pod istim uvjetima za procjenu reproducibilnosti mjerenja i standardnih odstupanja rezultata mjerenja.

Spektri ^{13}C NMR snimljeni su na spektrometru NMR Bruker Avance Neo 300 MHz u kloroformu- d (CDCl_3 99,8 %, Aldrich), opremljenom 5 mm inverznom probom BBI sa z -gradijentom. Za snimanje spektara ^{13}C NMR korištena je spektralna širina od 17.985,61 Hz, vrijeme akvizicije od 1,82 s i 1024 inkremenata.

Spektri ^1H NMR snimljeni su na spektrometru NMR Bruker Avance 600 MHz, u toluenu- d_8 (99,5 %, Merck), opremljenom 5 mm probom TBI sa z -gradijentom, uz 16 skenova, 10 s odgode (D1), duljinom pulsa (P1) od 7,6 μs te vremenskom domenom od 16 K.

^1H NMR DOSY spektri dobiveni su u toluenu- d_8 (99,5 %, CIL) na spektrometru NMR Bruker Avance 600 MHz opremljenom 5 mm inverznom probom TBI sa z -gradijentom. Mjerenja su provedena korištenjem pulsnog slijeda $d\text{stebpgp}3\text{s}$ s kompenzacijom konvekcije, 16 skenova, spektralne širine 6,0 kHz, maksimalne snage gradijenta od 5,35 $\text{G cm}^{-1} \text{A}^{-1}$, vremenskom domenom 16 K. Snaga gradijenta varirala je od 2 % do 95 % maksimalne snage u

16 koraka, dok su vrijeme trajanja gradijentnog pulsa ($\delta = 2,0$ m/s) i eksperimentalno vrijeme difuzije ($\Delta = 70,0$ ms) održavani konstantnima.

Svi spektri NMR snimljeni su pri 298 K, a kao unutarnji standard korišten je tetrametilsilan (TMS). Spektri DOSY obrađeni su programom Bruker Dynamic Center ver. 2.5.6.

3.7. Multivarijatna analiza

Kako bi se istražile mogućnosti predviđanja stabilnosti sirove nafte na eksperimentalnim podacima o stabilnosti uzoraka sirove nafte, kao i podacima dobivenim tehnikama ^1H i DOSY NMR primijenjene su statističke metode: višefaktorska analiza varijance (MWA) i strojno učenje (ML, engl. *machine learning*). Istražen je potencijal ovog pristupa za identifikaciju i klasifikaciju sirove nafte različitih vrsta i podrijetla, a time i sastava, stabilnosti i gustoće uzoraka nafte.

3.7.1. Višefaktorska analiza varijance

U analizi MWA tenzor skupa podataka sastoji se od slijeda brojeva koji su ovisni o različitim fizičkim dimenzijama. U ovom se slučaju tenzor 3. reda sastoji od dvodimenzijskih spektara DOSY NMR snimljenih na uzorcima sirove nafte različitog podrijetla. Svaki je spektar DOSY izveden sa 128×2192 zapisa, što osigurava ukupne dimenzije tenzora: $18 \times 128 \times 2192$. Podaci u tom tenzoru 3. reda ovise o tri neovisne varijable: kemijskom pomaku, amplitudi magnetskog gradijentnog pulsa i raznolikosti uzorka.⁶⁴ U svrhu kvantitativne klasifikacije uzoraka, analiza MWA je temeljem njihovih neobrađenih spektara DOSY omogućila detekciju varijabilnosti među svim analiziranim uzorcima. Nakon dekompozicije tenzora, svaki je spektar DOSY konačno reprezentiran s jednom točkom u reduciranom prostoru.

Trofaktorskim dekompozicijskim modelom TUCKER3⁷⁹ provedena je analiza MWA na 17 spektara DOSY NMR te su određene glavne komponente za model dimenzionalnosti (5, 5, 5) koji je protumačio 99,89 % ukupne varijance. Za klasifikaciju uzoraka iskorišten je reducirani prostor prve tri glavne komponente. Identificirani su slični uzorci, a dodatno je reduciran prostor za regresiju izmjerenih stabilnosti.

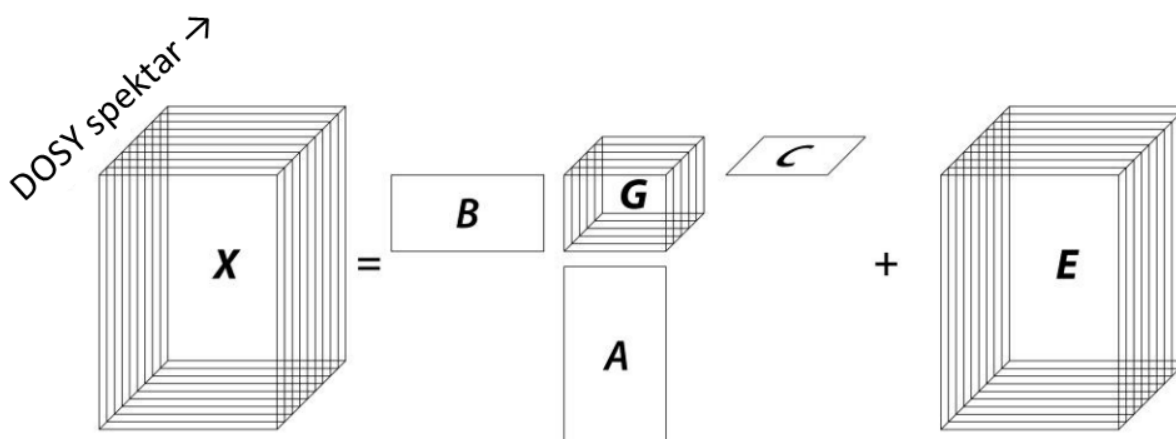
Korišteni model TUCKER3 može se opisati jednadžbom (13):

$$\mathbf{X} = \mathbf{A}\mathbf{G}(\mathbf{C} \otimes \mathbf{B})^{\top} + \mathbf{E} \quad (13)$$

gdje su \mathbf{A} , \mathbf{B} i \mathbf{C} matrice opterećenja (značajnosti utjecaja) 1., 2. i 3. faktora (kategorijalnih varijabli), \otimes je Kroneckerov produkt matrica, a matrica \mathbf{G} je središnji niz koji je pomoću faktorskih opterećenja u različitim načinima rada pridružen količini protumačene varijabilnosti. Za provođenje analize MWA korišten je ranije razvijeni kôd *moonee*.⁸⁰ Model je prikazan na Slici 3.1.

3.7.2. Multivarijatna linearna regresija primjenom strojnog učenja

Izmjereni podaci o stabilnosti korišteni su kao zavisna varijabla u dva slučaja. U prvom su slučaju podaci regresirani na prve tri glavne komponente reduciranog prostora spektara DOSY NMR, dok su u drugom slučaju podaci o stabilnosti regresirani na šest drugih izmjerenih svojstava. Opsežan postupak strojnog učenja primijenjen je za generiranje svih mogućih modela multivarijatne linearne regresije (MLR) s bilo kojom mogućom linearnom kombinacijom ulaznih varijabli. Ukupan broj generiranih različitih modela za svaku zavisnu varijablu u prvom je slučaju iznosio 1.717.869.184, a u drugom 134.217.728.



Slika 3.1. Grafički prikaz modela TUCKER3.

Regresija MLR izvedena je korištenjem izraza (14) za matrice koeficijenata B izračunate dekompozicijom singularne vrijednosti:

$$\mathbf{B} = (\mathbf{X}^t \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^t \mathbf{Y} \quad (14)$$

gdje X i Y predstavljaju matrice zavisnih, odnosno nezavisnih varijabli.

Za svaki je model provedena provjera metodom „unakrsne provjere izdvoji jednoga“ (LOO-CV, engl. *leave-one-out cross-validation*) i izračunati su različiti statistički parametri. Metodička provjera svakog modela pomoću provjere LOO-CV osigurala je optimalnu reprezentaciju analiziranih podataka odabranu na temelju prilagođene vrijednosti R^2 , predviđene vrijednosti R^2 te srednje kvadratne pogreške provjere LOO-CV.

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Karakterizacija sirove nafte i asfaltena

Za potrebe izrade ove disertacije različitim tehnikama spektroskopije ^1H , ^{13}C i DOSY NMR snimljeni su i analizirani spektri uzoraka nafte različitog podrijetla te su im određeni parametara stabilnosti taložnom titracijskom metodom (ASTM D 7157-18). Sadržaj asfaltena u uzorcima određen je standardnom metodom (ASTM D 6560–17). Analizom spektara ^1H i ^{13}C NMR određena je aromatičnost uzoraka, a tehnikom DOSY NMR izmjerene su difuzijski koeficijenti, iz kojih su izračunati pripadajući hidrodinamički radijusi i procijenjene molekulske mase komponenti (asfaltena). Nafte su klasificirane prema vrijednostima gustoće izražene u $^\circ\text{API}$.

4.2. Analiza spektara ^1H NMR

Reprezentativni spektri uzorka nafte prikazani su na Slici 4.2.1. Ostali spektri ^1H NMR obrađenih uzoraka prikazani su u poglavlju 8. Dodatak. Na temelju literaturnih podataka provedena je asignacija spektara NMR.^{55,81,82} Tako su u Tablici 4.2.1. navedeni kemijski pomaci karakteristični za signale ^1H funkcijskih skupina prisutnih u sirovoj nafti.

Malo detaljnija asignacija protonskog spektra naftnih uzoraka prikazana je u Tablici 4.2.2. uz navođenje karakterističnih funkcijskih skupina.^{55,83}

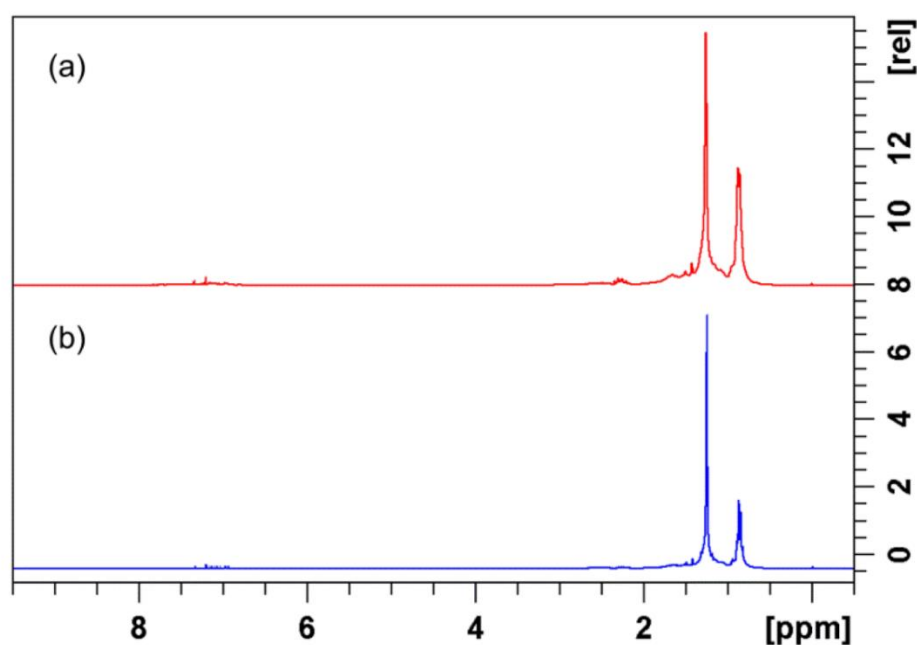
Tablica 4.2.1. Asignacija signala u ^1H NMR spektrima uzoraka sirove nafte.

δ / ppm	H atom
6,50–9,00	Mono-, di- i poliaromatski prsten
2,05–4,00	Parafinske i naftenske skupine $\alpha\text{-CH}$; $\alpha\text{-CH}_2$; $\alpha\text{-CH}_3$
1,50–2,05	Parafinska skupina CH, naftenske skupine $\beta\text{-CH}_2$; $\beta\text{-CH}$
1,05–1,50	Skupina $\beta\text{-CH}_3$; parafinska skupina CH_2 ; skupine $\beta\text{-CH}_2$; $\beta\text{-CH}$
0,50–1,05	Izolirana ili terminalna skupina CH_3 ; $\gamma\text{-CH}_3$; naftenske skupine CH i CH_2

Tablica 4.2.2. Asignacija kemijskih pomaka protona naftnih uzoraka.^{83,84}

δ /ppm	Asignacija protona
6,0 – 10,0	aromatski
7,05	toluen
0,0 – 4,5	alifatski
8,9 – 9,3	tetra-aromatski
8,3 – 8,9	tri- i tetra-aromatski
7,2 – 8,3	di-, tri- i tetra-aromatski
6,0 – 7,2	monoaromatski
3,5 – 4,5	CH ₂ skupina na premoštenju
2,4 – 3,5	α -CH, CH ₂ u aromatskom prstenu
2,1 – 2,4	α -CH ₃ aromatskog prstena
1,9 – 2,1	olefinski α -CH ₃
1,7 – 1,9	CH, CH ₂ na položaju β
1,0 – 1,7	β -CH, β -CH ₂
~1,3	CH i CH ₂ u naftenima, CH i CH ₂ parafinskih lanaca, protoni u položaju β u odnosu na aromatski prsten, γ -CH ₂
0,5 – 1,0	protoni terminalne ili izolirane CH ₃ skupine, naftenski γ -CH ₃ , CH i CH ₂

Iz snimljenih spektara ¹H NMR (Slika 4.2.1. i Dodatak) vidljiva je dominacija signala protona

Slika 4.2.1. Reprezentativni spektri ¹H NMR uzoraka sirove nafte (a) **2** i (b) **14**.

koji pripadaju alifatskim skupinama u dugim bočnim lancima. U Tablici 4.2.3. prikazana je aromatičnost uzoraka nafte. Aromatičnost se obično izražava kao sadržaj (u postocima) aromatskih vodikovih atoma, a može se izračunati kao omjer sume integrala svih aromatskih vodika (I_{Har}) i ukupnog iznosa svih vodikovih atoma (sastoji se od sume integrala svih alifatskih i svih aromatskih vodika), kao što je prikazano u jednadžbi (15).⁶⁵ Najčešće korištena metoda u primjeni za izračun aromatičnosti je standardna metoda IP 392.⁸⁵

$$H_{ar}[\%] = \frac{\Sigma I_{Har}}{\Sigma I_{H_{alif}} + \Sigma I_{Har}} \cdot 100 \quad (15)$$

Raspon vrijednosti opažene aromatičnosti u analiziranim uzorcima iznosi 2,10 – 7,29 %. Rezultati variraju u ovisnosti o podrijetlu i fizikalno-kemijskim svojstvima nafte. Važno je napomenuti da je zbog točnijeg izračuna aromatičnosti (manje preklapajućih signala otapala) uzorke poželjno otopiti u kloroformu-d.

Tablica 4.2.3. Aromatičnost sirovih nafte.

Broj uzorka	Podrijetlo	H _{ar} / % ^a
1	Sjeverna Afrika 1	5,70
2	Jugozapadna Azija 1	3,37
3	Jugozapadna Azija 2	4,24
4	Jugozapadna Azija 3	4,41
5	Centralna Europa 1	7,29
6	Istočna Europa 1	4,68
7	Istočna Europa 2	3,69
8	Centralna Europa 2	4,19
9	Zapadna Afrika	4,54
10	Jugozapadna Azija 4	5,53
11	Jugozapadna Azija 5	5,66
12	Istočna Europa 3	3,96
13	Sjeveroistočna Azija	4,84
14	Sjeverna Afrika 2	2,10
15	Sjeverna Azija	4,65
16	Centralna Europa 3	3,49
17	Centralna Amerika	2,82

^a aromatičnost je izračunata kao omjer između zbroja integrala koji odgovaraju svim aromatskim protonima i zbroja integrala svih signala u spektru

Na primjeru nafte iz područja Jugozapadne Azije možemo vidjeti da se nafte iz istog geografskog područja mogu razlikovati po kemijskom sastavu. Vrlo često se događa da se nafte s istog područja, ali crpljene iz različitog ležišta znatno razlikuju po kemijskom sastavu.

4.3. Analiza spektara ^{13}C NMR

Na Slici 4.3.1. prikazan je reprezentativni spektar ^{13}C NMR, a preostali snimljeni spektri priloženi su u Dodatku.

Integriranjem površina ispod pojedinih signala u kvantitativnim spektrima ^{13}C NMR, dobivene su vrijednosti pomoću kojih se određuju odnosi skupina ugljika prisutnih u uzorcima, pa se tako u spektrima može jasno odvojiti područje kemijskih pomaka alifatskih (5 - 60 ppm) od područja aromatskih ugljika (100 - 160 ppm).

Asignacija spektara ^{13}C NMR provedena je na temelju literaturnih podataka (Tablica 4.3.1.).^{86,87,88}

Na temelju izmjerenih integrala signala izračunati su ukupni normalni parafini, prosječna duljina lanca (ACL) i omjer C/H. U Tablici 4.3.2. prikazana je raspodjela karakterističnih atoma ugljika (u %) snimljenih spektroskopijom ^{13}C NMR i strukturni parametri uzoraka nafte.

Alifatski ugljici prevladavaju u svim uzorcima sirove nafte, a udio im je u rasponu od 83,53 % do 92,77 %. Udio pak aromatskih ugljika prisutan je u rasponu od 7,23 % do 16,47 %.

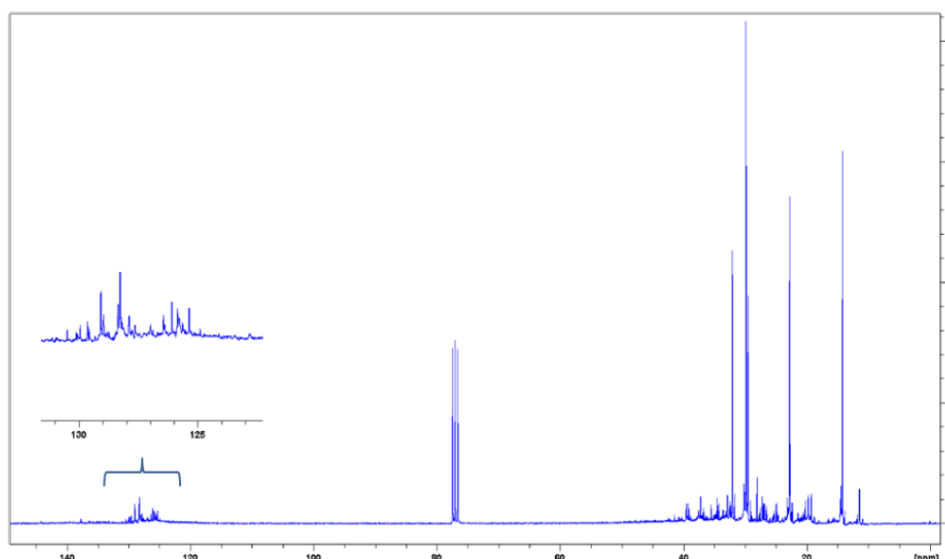
Tablica 4.3.1. Asignacija kemijskih pomaka ^{13}C NMR naftnih uzoraka.⁸⁹

Vrsta ugljika (^{13}C NMR)	NMR područje / ppm
Alifatski (C_{zas})	5–60
Aromatski (C_{ar})	100–160
<i>n</i> -parafinski α ($C_{np\alpha}$)	14,1
<i>n</i> -parafinski β ($C_{np\beta}$)	22,7
<i>n</i> -parafinski γ ($C_{np\gamma}$)	32,0
<i>n</i> -parafinski δ i viši ($C_{np\delta}$)	29,4–29,9
Normalni parafini (C_{np})	$C_{np\alpha} + C_{np\beta} + C_{np\gamma} + C_{np\delta}$
Prosječna duljina lanca (ACL)	$2 \times C_{np} / C_{np\alpha}$
Omjer C/H	$(C_{zas} + C_{ar}) / (2 \times C_{zas} + C_{ar})$

Tablica 4.3.2. Raspodjela karakterističnih atoma ugljika [%] snimljenih spektroskopijom ^{13}C NMR i strukturni parametri uzoraka nafte.

Karakteristični atomi ugljika i strukturni parametri		uzorak					
		1	2	6	11	13	15
Alifatski (C_{zas} /%)	5 – 60 ppm	92,77	83,53	89,67	88,62	86,81	88,55
Aromatski (C_{ar} /%)	100 – 160 ppm	7,23	16,47	10,33	11,38	13,19	11,45
<i>n</i> -parafinski α ($C_{\text{np}\alpha}$ /%)	14,1 ppm	8,20	9,23	8,69	7,11	6,99	6,45
<i>n</i> -parafinski β ($C_{\text{np}\beta}$ /%)	22,7 ppm	8,91	10,87	12,87	8,86	9,89	6,70
<i>n</i> -parafinski γ ($C_{\text{np}\gamma}$ /%)	32,0 ppm	4,99	5,60	7,89	4,89	5,54	3,90
<i>n</i> -parafinski δ i viši ($C_{\text{np}\delta}$ /%)	29,4 – 29,9 ppm	26,44	26,69	29,21	19,80	24,14	17,15
Normalni parafini (C_{np} /%)	$C_{\text{np}\alpha} + C_{\text{np}\beta} + C_{\text{np}\gamma} + C_{\text{np}\delta}$	48,54	52,39	58,66	40,66	46,56	34,20
Prosječna duljina lanca (ACL)	$2 \times C_{\text{np}} / C_{\text{np}\alpha}$	11,84	11,35	13,50	11,44	13,32	10,60
Omjer C/H	$(C_{\text{zas}} + C_{\text{ar}}) / (2 \times C_{\text{zas}} + C_{\text{ar}})$	0,53	0,54	0,53	0,53	0,54	0,53

Najveći udio alifatskih ugljika prisutan je kod uzorka **1**, a najmanji kod uzorka **2**, gdje je najveći udio aromatskih ugljika (parametar aromatičnosti). Sadržaj ukupnih *n*-parafina mijenja se između uzoraka, od 34,20 % do 58,66 %, pri čemu je najveći sadržaj parafina opažen u uzorku **6**. Vrijednosti prosječne duljine lanca obuhvaćaju raspon od 10,60 do 13,50. Uzorak **6** pokazuje i najveću prosječnu duljinu lanaca, a najkraći ugljikovodični lanci pronađeni su u uzorku **15**. Omjer sadržaja ukupnog ugljika i vodika mijenja se u rasponu od 0,53 do 0,54.

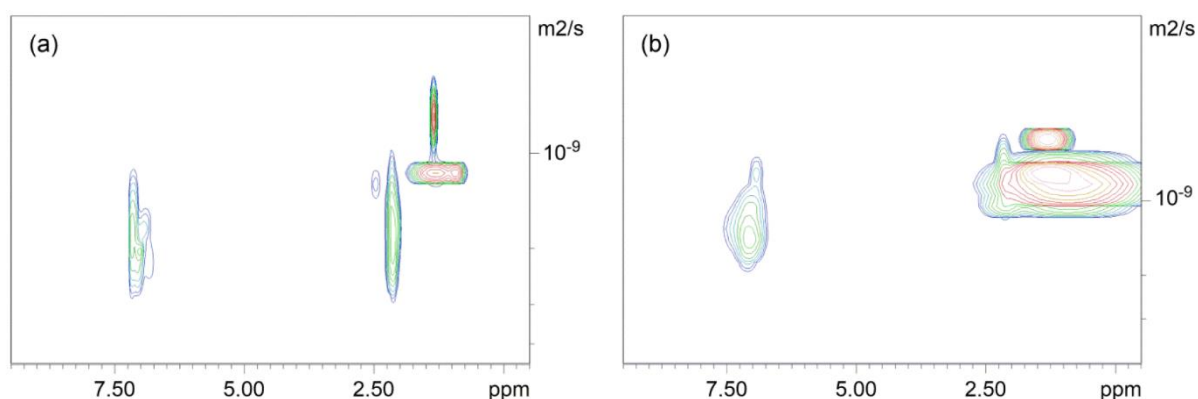
Slika 4.3.1. Reprezentativni spektar ^{13}C NMR na primjeru uzorka sirove nafte **11**.

4.4. Analiza spektara DOSY NMR

Reprezentativni spektri DOSY NMR uzoraka sirovih nafti prikazani su na Slici 4.4.1. Spektri ostalih uzoraka nalaze se u Dodatku. Pokretljivost molekula u otopini ovisi o veličini, obliku i masi molekule te o stupnju agregacije. Za razliku od signala aromatskih protona toluena, signali aromatskih protona uzoraka vrlo su slabi što upućuje na zaključak da uzorci ne sadrže veliki broj aromatskih protona. To se može objasniti visokom supstituiranošću aromatskih prstena.

S obzirom na iznose difuzijskih koeficijenata u spektrima DOSY može se zaključiti da su u uzorcima sirove nafte prisutne različite kemijske vrste. Translacijsko gibanje većih molekula u otapalu je sporije, što rezultira smanjenim iznosom difuzijskih koeficijenata, dok su manje molekule brže i imaju veće difuzijske koeficijente.

U Tablici 4.4.1. prikazani su izmjereni (srednja vrijednost tri mjerenja) difuzijski koeficijenti (D) i relativne difuzivnosti (d) izračunate iz spektara ^1H DOSY NMR za 17 uzoraka sirovih nafti. Izmjerene vrijednosti difuzijskih koeficijenata uzoraka variraju u rasponu od $7,92 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ do $16,80 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Za uzorak **17** pri kemijskom pomaku 0,9 ppm zabilježena je najveća vrijednost od $16,80 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, što ukazuje da su u navedenom uzorku u prosjeku prisutne manje molekule koje se brže kreću kroz otapalo. S druge strane, kod uzorka **14** pri 1,3 ppm izmjerena je najmanja vrijednost D od $7,92 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, što ukazuje na prisutnost prosječno većih molekula koje se sporije gibaju u mediju. Međutim, na točnost mjerenja difuzije uvelike utječu eksperimentalni uvjeti, što može otežati usporedbu difuzijskih koeficijenata u različitim uzorcima. Ovaj se utjecaj može smanjiti uvođenjem relativne difuzivnosti d_{rel} , kao omjera difuzijskog koeficijenta uzorka i difuzijskog koeficijenta toluena ($d_{\text{rel}} = D_{\text{uzorka}}/D_{\text{toluena}}$). Oba D_{uzorka} i D_{toluena} izmjereni su u istom eksperimentu, jer je toluen otapalo u kojem je otopljen uzorak. Koliko je važno za međusobnu usporedbu difuzije u uzorcima koristiti d_{rel} umjesto D_{uzorka} , najbolje je vidljivo na primjeru uzorka **14** gdje je vrijednost D najmanja među svim uzorcima, ali je vrijednost d najveća. Relativne difuzivnosti svih uzoraka međusobno su slične i bliske prosječnoj vrijednosti, osim za dva uzorka (**14** i **17**) koji su pokazali veći d_{rel} od prosjeka.



Slika 4.4.1. Reprezentativni spektri DOSY NMR uzorka sirovih nafti (a) uzorak **2** i (b) uzorak **14**.

Tablica 4.4.1. Difuzijski koeficijenti i relativne difuzivnosti iz spektara ^1H DOSY NMR uzoraka sirovih nafti.

Broj uzorka	Oznaka uzorka	$D_{(0,9 \text{ ppm})}^a / 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$d_{\text{rel}} (0,9 \text{ ppm})$	$D_{(1,3 \text{ ppm})}^b / 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$d_{\text{rel}} (1,3 \text{ ppm})$	$D_{(7,05 \text{ ppm})} / 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
1	Sjeverna Afrika 1	9,94	0,52	9,79	0,51	19,07
2	Jugozapadna Azija 1	11,80	0,51	11,20	0,48	23,10
3	Jugozapadna Azija 2	10,33	0,55	9,90	0,53	18,70
4	Jugozapadna Azija 3	9,94	0,58	9,46	0,56	17,07
5	Centralna Europa 1	9,52	0,53	9,06	0,50	18,00
6	Istočna Europa 1	10,12	0,50	10,87	0,54	20,30
7	Istočna Europa 2	11,00	0,54	10,93	0,54	20,40
8	Centralna Europa 2	9,12	0,58	8,89	0,57	15,63
9	Zapadna Afrika	10,16	0,50	10,60	0,52	20,23
10	Jugozapadna Azija 4	9,22	0,53	8,96	0,52	17,27
11	Jugozapadna Azija 5	10,95	0,55	10,80	0,54	20,10
12	Istočna Europa 3	10,23	0,51	10,17	0,51	20,07
13	Sjeveroistočna Azija	9,13	0,57	9,05	0,56	16,10
14	Sjeverna Afrika 2	8,60	0,80	7,92	0,74	10,73
15	Sjeverna Azija	10,30	0,57	10,29	0,57	18,17
16	Centralna Europa 3	10,93	0,51	10,87	0,51	21,47
17	Centralna Amerika	16,80	0,77	11,33	0,52	21,77

^a izmjereni difuzijski koeficijenti i izračunata relativna difuzivnost za odgovarajuće signale DOSY pri 0,9 ppm

^b izmjereni difuzijski koeficijenti i izračunata relativna difuzivnost za odgovarajuće signale DOSY pri 1,3 ppm

4.5. Izračun hidrodinamičkih radijusa i procjena molekulskih masa

Pomoću modificirane Stokes-Einsteinove jednadžbe (5), moguće je iz izmjerenih vrijednosti difuzijskih koeficijenata izračunati hidrodinamičke radijuse (R_H) specija prisutnih u otopini.^{22,42} S druge strane, pomoću jednadžbe (9), odnosno modela Evansa i sur. mogu se procijeniti molekulske mase različitih vrsta prisutnih u otopini.^{56,57}

U Tablici 4.5.1. prikazane su izračunate vrijednosti hidrodinamičkih radijusa i procijenjene vrijednosti molekulskih masa komponenti prisutnih u uzorcima nafti. Izračunate vrijednosti hidrodinamičkih radijusa molekula prisutnih u uzorcima sirovih nafti variraju ovisno o promatranim kemijskim pomacima iz kojih su određivani difuzijski koeficijenti. Raspon hidrodinamičkih radijusa svih uzoraka iznosi $2,37 - 5,02 \times 10^{-10}$ m, a raspon molekulskih masa od $149,1 \text{ g mol}^{-1}$ (uzorak **17**, $\approx 0,9$ ppm) do $666,3 \text{ g mol}^{-1}$ (uzorak **14**, $\approx 1,3$ ppm).

Dobivene vrijednosti difuzijskih koeficijenata i molekulskih masa ukazuju na prisutnost specija u monomernom obliku. Pri kemijskom pomaku od 1,3 ppm manje je standardno odstupanje izračunatih vrijednosti hidrodinamičkih radijusa i molekulskih masa pa su dobivene u prosjeku više vrijednosti.

Usporedba procijenjenih molekulskih masa u uzorku **14** i literaturnih vrijednosti za monomere asfaltena upućuje na moguć početak agregacije asfaltena u tom uzorku, što nije slučaj kod drugih promatranih uzoraka. Literaturno zabilježena vrijednost hidrodinamičkog radijusa agregata asfaltena iznosi oko 2 nm dok je najviša vrijednost hidrodinamičkog radijusa izračunata iz eksperimentalno izmjerenih difuzijskih koeficijenata kod nafte uzorka **14** iznosila 0,50 nm. Rezultati dobiveni određivanjem sadržaja asfaltena, kao i rezultati dobiveni spektroskopijom DOSY NMR u smislu izračunatih hidrodinamičkih radijusa i procijenjenih molekulskih masa, ukazuju na postojanje monomernih jedinica asfaltena u većini analiziranih uzoraka, što je u skladu s činjenicom da analizirane nafte pripadaju kategorijama lakih i srednje teških nafti za koje je poznato da imaju niži sadržaj asfaltena.

Tablica 4.5.1. Hidrodinamički radijusi (R_H) i molekulske mase (M_W) 17 uzoraka sirove nafte uz pripadne vrijednosti difuzijskih koeficijenata (D) pri kemijskim pomacima 0,9 ppm, 1,3 ppm i 7,05 ppm (toluen) te usporedba s relativnom gustoćom i udjelom alifatskih lanaca u uzorku.

Broj uzorka	Podrijetlo	Relativna gustoća / °API	$I_{1,3\text{ppm}}$ / % ^a	$D_{(0,9\text{ ppm})}$ / $10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$R_{H(0,9\text{ ppm})}$ / 10^{-10} m	$M_{W(0,9\text{ ppm})}$ / g mol^{-1}	$D_{(1,3\text{ ppm})}$ / $10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$R_{H(1,3\text{ ppm})}$ / 10^{-10} m	$M_{W(1,3\text{ ppm})}$ / g mol^{-1}	$D_{(7,05\text{ ppm})}$ / $10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$R_{H(7,05\text{ ppm})}$ / 10^{-10} m	$M_{W(7,05\text{ ppm})}$ / g mol^{-1}
1	Sjeverna Afrika 1	29,93	56,75	9,94	3,996	415,6	9,79	4,056	428,4	19,07	2,083	117,8
2	Jugozapadna Azija 1	38,15	52,63	11,80	3,366	294,5	11,20	3,547	326,7	23,10	1,720	83,1
3	Jugozapadna Azija 2	31,21	56,49	10,33	3,846	384,1	9,90	4,011	418,7	18,70	2,124	122,1
4	Jugozapadna Azija 3	30,13	57,78	9,94	3,998	415,9	9,46	4,199	459,9	17,07	2,328	144,7
5	Centralna Europa 1	30,11	61,25	9,52	4,174	454,3	9,06	4,386	503,1	18,00	2,207	131,1
6	Istočna Europa 1	29,58	61,39	10,12	3,925	400,7	10,87	3,656	347,0	20,30	1,957	105,0
7	Istočna Europa 2	36,39	59,59	11,00	3,611	338,6	10,93	3,633	342,8	20,40	1,947	104,1
8	Centralna Europa 2	30,24	68,64	9,12	4,356	495,9	8,89	4,470	523,3	15,63	2,541	170,8
9	Zapadna Afrika	32,42	44,83	10,16	3,907	396,9	10,60	3,748	364,8	20,23	1,963	105,6
10	Jugozapadna Azija 4	29,94	61,40	9,22	4,307	484,5	8,96	4,432	514,0	17,27	2,301	141,6
11	Jugozapadna Azija 5	35,24	53,16	10,95	3,628	341,7	10,80	3,678	351,3	20,10	1,976	106,9
12	Istočna Europa 3	35,05	60,14	10,23	3,882	391,7	10,17	3,907	396,9	20,07	1,980	107,3
13	Sjeveroistočna Azija	29,58	59,48	9,13	4,394	494,4	9,05	4,388	503,5	16,10	2,467	161,5
14	Sjeverna Afrika 2	37,15	58,92	8,60	4,621	560,7	7,92	5,016	666,3	10,73	3,701	355,7
15	Sjeverna Azija	33,51	79,63	10,30	3,857	386,6	10,29	3,859	387,1	18,17	2,187	128,8
16	Centralna Europa 3	37,51	69,94	10,93	3,633	342,8	10,87	3,656	347,0	21,47	1,851	94,9
17	Centralna Amerika	41,70	63,58	16,80	2,365	149,1	11,33	3,505	319,0	21,77	1,852	92,5

^a postotak alifatskih lanaca dobiven integriranjem signala ^1H NMR pri 1,3 ppm

4.6. Klasifikacija naftnih uzoraka

Sirove nafte vrlo često klasificiraju se prema gustoći, sadržaju sumpora i ugljikovodičnom sastavu. Tako prema gustoći razlikujemo laganu (gustoća < 870 kg m⁻³), srednje tešku (870-920 kg m⁻³), tešku (920–1000 kg m⁻³) i ekstra tešku naftu (gustoća > 1000 kg m⁻³). Najčešće se koristi klasifikacija prema gustoći izraženoj u °API, pri čemu lagana nafta ima gustoću > 31,1 °API, srednje teška u rasponu 22,3 - 31,1 °API, a teška nafta 10 - 22,3 °API. S druge strane, prema ugljikovodičnom sastavu razlikujemo nafte parafinske baze, naftenske baze i miješane baze.¹¹ Konačno, prema sadržaju sumpora, nafte se klasificiraju kao slatke, poluslatke i kisele.

U Tablici 4.6.1. prikazana je odgovarajuća klasifikacija nafte u ovisnosti o relativnoj gustoći izraženoj u °API za 17 analiziranih uzoraka sirove nafte.

Budući da su relativne gustoće uzoraka nafte u rasponu 29,58 - 41,70 °API, pokazalo se da sve analizirane nafte pripadaju u kategorije lakše i srednje teške sirove nafte. Za lakše sirove nafte karakteristično je da sadrže visok udio laganih ugljikovodičnih frakcija te je prerada takvih nafte jednostavnija od težih nafte. Štoviše, rafinerijskim postupcima obrade lakših sirovih

Tablica 4.6.1. Vrijednosti relativnih gustoća i klasifikacija uzoraka sirove nafte.

Broj uzorka	Podrijetlo	Relativna gustoća / °API	Klasifikacija
1	Sjeverna Afrika 1	29,93	srednje teška nafta
2	Jugozapadna Azija 1	38,15	lagana nafta
3	Jugozapadna Azija 2	31,21	lagana nafta
4	Jugozapadna Azija 3	30,13	srednje teška nafta
5	Centralna Europa 1	30,11	srednje teška nafta
6	Istočna Europa 1	29,58	srednje teška nafta
7	Istočna Europa 2	36,39	lagana nafta
8	Centralna Europa 2	30,24	srednje teška nafta
9	Zapadna Afrika	32,42	lagana nafta
10	Jugozapadna Azija 4	29,94	srednje teška nafta
11	Jugozapadna Azija 5	35,24	lagana nafta
12	Istočna Europa 3	35,05	lagana nafta
13	Sjeveroistočna Azija	29,58	srednje teška nafta
14	Sjeverna Afrika 2	37,15	lagana nafta
15	Sjeverna Azija	33,51	lagana nafta
16	Centralna Europa 3	37,51	lagana nafta
17	Centralna Amerika	41,70	lagana nafta

nafti u rafinerijama pretežito se dobivaju komponente od kojih se namještavaju dizelsko gorivo i motorni benzin. Molekulske vrste prisutne u uzorcima srednje teških nafti imaju odgovarajuće veće vrijednosti molekulske mase i hidrodinamičkih radijusa.

4.7. Evaluacija svojstava sirove nafte primjenom standardnih metoda

U svrhu evaluacije svojstava sirove nafte taložno titracijskom metodom izmjereni su parametri stabilnosti (S , S_a , S_o) analiziranih uzoraka, a standardnom gravimetrijskom metodom sadržaj asfaltena.

Intrinzična stabilnost, S -vrijednost, predstavlja veličinu kojom je izražena stabilnost nafte određivanjem stupnja peptizacije asfaltena u smjesi, odnosno pojave raspršenosti asfaltena u nafti te nastanak koloidne disperzije. Porastom molekulske mase nastalih agregata asfaltena uslijed početka flokulacije dolazi do smanjenja stabilnosti određene nafte, što se očituje padom S -vrijednosti. Stoga nafte uzoraka **12** i **14** zbog najviših opaženih S -vrijednosti možemo okarakterizirati kao najstabilnije. Nafta s visokim S -vrijednostima, kao što je S -vrijednost nafte uzoraka **3**, **4** i **17**, u slučaju miješanja će vrlo vjerojatno zadržati prisutne asfaltene u peptiziranom stanju, odnosno neće doći do stvaranja taloga.

U Tablici 4.7.1. prikazan je Sadržaj asfaltena, w_a (%m/m), parametri stabilnosti (S , S_a , S_o) i $^{\circ}$ API gustoće ispitanih uzoraka sirove nafte.

Ukupna stabilnost sirove nafte opada s povećanjem sadržaja asfaltena. Međutim, usporedba rezultata nekih analiziranih uzoraka pokazala je da stabilnost sirove nafte ne ovisi isključivo o sadržaju asfaltena.⁹⁰ Tako je primjerice u analizi stabilnosti uzoraka lakih nafti potrebno u obzir uzeti i druge karakteristike nafti, poput sastava i molekularne strukture smola, aromata i drugih komponenti. Nadalje, pokazalo se da stabilnost sirovih nafti ovisi i o različitim procesima koji uključuju miješanje, razrjeđivanje te promjene vrijednosti temperature i tlaka.

Nafta se prema stabilnosti klasificiraju kao: kritične (S -vrijednost $<1,40$), vrlo loše ($1,40 - 2,00$), loše ($2,00 - 2,50$), prosječne ($2,50$ i $3,50$), dobre ($3,50 - 4,00$) te vrlo dobre (iznad $4,00$).⁸⁴ Rezultati su pokazali i da se stabilnost nafti razlikuje ovisno o podrijetlu, ali sve nafte iz istih regija nisu jednako stabilne. Parametar S_o koji opisuje aromatičnost smola i njihovu mogućnost da zadrže asfaltene u otopini, smanjuje se s porastom masenog udjela asfaltena, odnosno smanjenjem S -vrijednosti.

Tablica 4.7.1. Usporedba svojstava uzoraka sirovih nafti određenih primjenom standardnih metoda.

Broj uzorka	Podrijetlo	Sadržaj asfaltena, w_a [%m/m]	S_a (stabilnost asfaltena)	S_o (stabilnost smola)	S (ukupna stabilnost)	°API
1	Sjeverna Afrika 1	2,50	0,75	0,58	2,39	29,93
2	Jugozapadna Azija 1	0,15	0,41	1,88	3,02	38,15
3	Jugozapadna Azija 2	2,25	0,60	1,15	4,61	31,21
4	Jugozapadna Azija 3	2,74	0,76	0,57	4,54	30,13
5	Centralna Europa 1	1,19	0,77	0,69	3,22	30,11
6	Istočna Europa 1	0,80	0,77	1,07	2,94	29,58
7	Istočna Europa 2	0,26	0,78	1,01	2,25	36,39
8	Centralna Europa 2	1,01	0,77	0,73	2,12	30,24
9	Zapadna Afrika	0,01	0,44	1,63	2,72	32,42
10	Jugozapadna Azija 4	3,12	0,74	0,59	2,97	29,94
11	Jugozapadna Azija 5	1,58	0,77	0,48	2,33	35,24
12	Istočna Europa 3	0,64	0,65	0,95	4,68	35,05
13	Sjeveroistočna Azija	1,45	0,77	0,68	2,71	29,58
14	Sjeverna Afrika 2	0,37	0,65	0,81	4,69	37,15
15	Sjeverna Azija	0,71	0,75	1,15	2,39	33,51
16	Centralna Europa 3	0,14	0,64	0,97	3,02	37,51
17	Centralna Amerika	0,62	0,70	1,43	4,61	41,70

^a sadržaj asfaltena dobiven gravimetrijskom metodom

^b peptizabilnost ili svojstvo asfaltena da ostane u dispergiranoj fazi

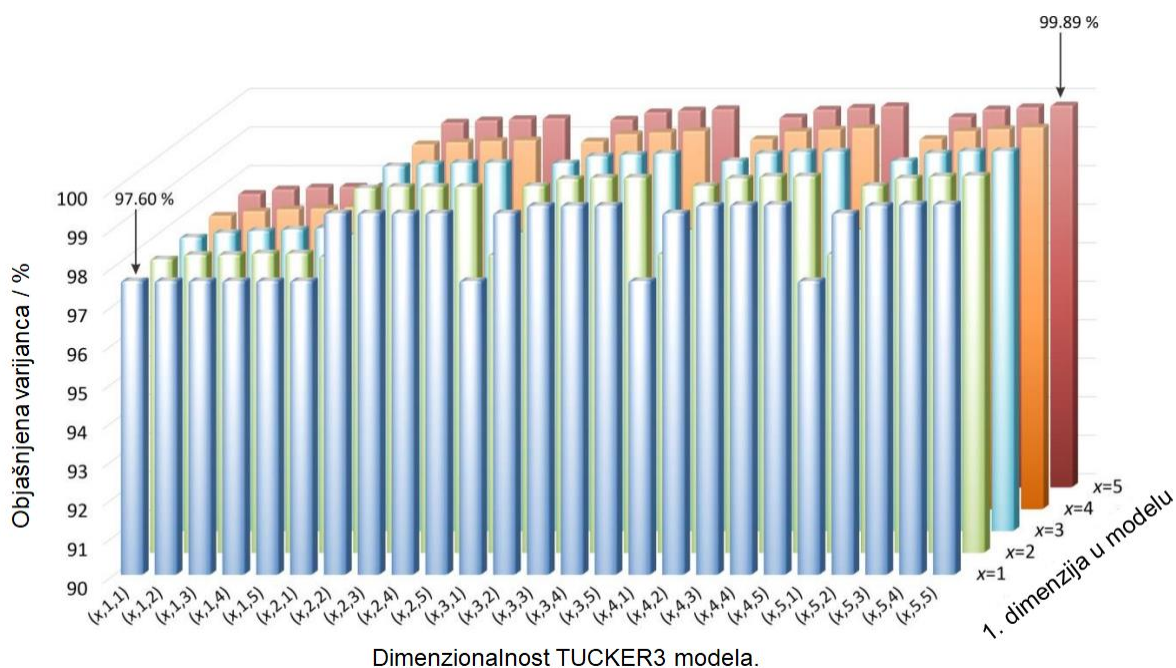
^c aromatičnost smola i njihova sposobnost zadržavanja asfaltena u otopini

^d ukupna stabilnost ili sveukupna stabilnost uzorka

^e gustoća prema American Petroleum Institute (API)

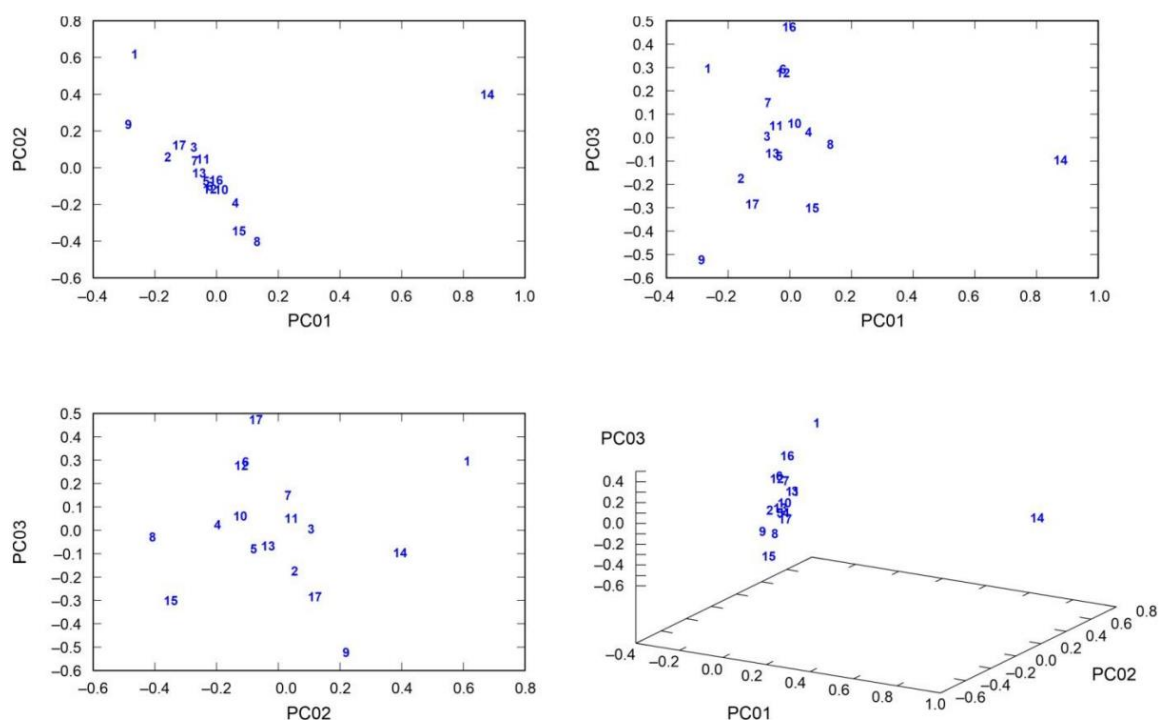
4.8. Rezultati multivarijatne analize

Započevši od modela dimenzija (1, 1, 1) provedeno je progresivno pretraživanje dekompozicijskog modela pomoću trofaktorskog dekompozicijskog modela TUCKER3 za niz spektara DOSY NMR.⁹⁰ Taj najjednostavniji dekompozicijski model omogućuje tumačenje čak 97,6 % ukupne varijance (Slika 4.8.1.). Pretraživanje je provedeno kroz sve moguće modele, sve do završno testiranog dekompozicijskog modela (5, 5, 5) koji može opisati 99,89 % ukupne varijance. Svaka je dimenzija postupno povećavana za 1 dajući ukupni broj svih generiranih modela $5 \times 5 \times 5 = 125$. Na Slici 4.8.1. prikazana je ovisnost postotka protumačene varijance o dimenzionalnosti modela TUCKER3 za sve istraživane modele.



Slika 4.8.1. Postotak protumačene varijance u modelu TUCKER3 prikazan u ovisnosti o dimenzionalnosti modela korištenog za dekompoziciju tenzora skupa podataka (DOSY NMR spektar).⁹⁰

U nastavku analize odabran je model (5, 5, 5) u kojem su prve tri komponente korištene za klasifikaciju uzoraka, vizualizaciju, a zatim i regresiju. Ove su tri komponente protumačile 99,72 % ukupne varijance. To je dovoljno visok postotak potpuno protumačene varijance da za većinu ispitanih sustava relevantnih za analizu osigura zadržavanje unutar modela. Na Slici 4.8.2. prikazani su dijagrami opterećenja (značajnosti utjecaja analiziranih faktora) odabranog modela. U reduciranom prostoru trofaktorskog opterećenja (Slika 4.8.2.), spektri DOSY NMR uzoraka (označenih detaljnije u Tablici 4.7.1.) prikazani su kao točke. Distribucija svih uzoraka u tom trodimenzijskom prostoru može se koristiti za klasifikaciju tih uzoraka na temelju njihovih spektara DOSY NMR. Iz dijagrama je vidljivo da se uzorak **14** značajno razlikuje od ostalih uzoraka. Promatrajući varijabilnost pojedinih uzoraka, može se primijetiti da su uzorci **6** i **12** vrlo slični. Istraživanjem dvodimenzijskih projekcija potvrdilo se da slično vrijedi i za parove uzoraka (**10**, **11**) i (**5**, **13**).



Slika 4.8.2. Klasifikacija uzoraka nafte u prostoru prve tri glavne komponente za trofaktorska opterećenja izračunata primjenom dekompozicijskog modela TUCKER3.⁹⁰

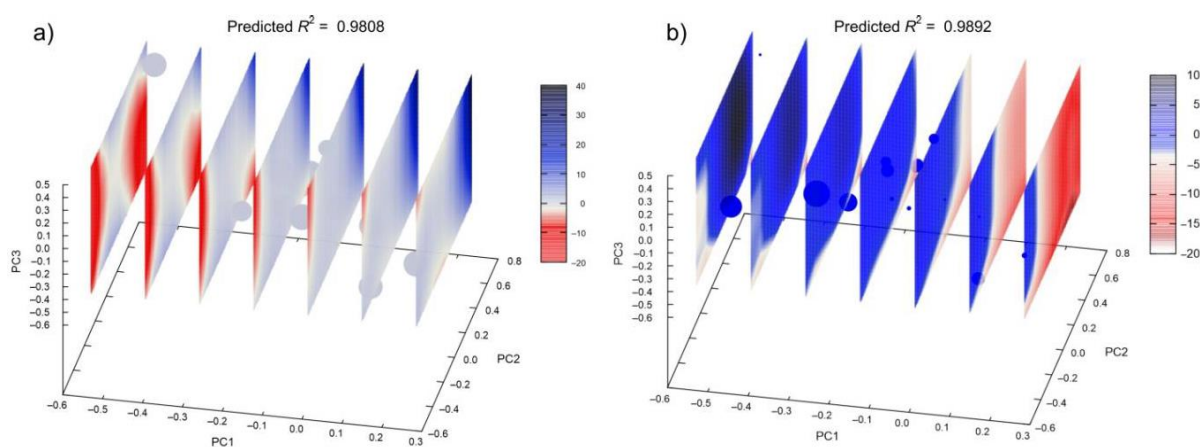
4.9. Rezultati multivarijatne linearne regresije primjenom strojnog učenja

4.9.1. Izrada modela stabilnosti u korelaciji sa spektrima DOSY NMR

Za pronalaženje korelacije između izmjerenih podataka o stabilnosti i spektara DOSY NMR, korištena je opsežna procedura strojnog učenja. Izmjereni parametri stabilnosti S_a , S_o i S iz Tablice 4.7.1. regresirani su na prve tri glavne komponente u trodimenzijskom reduciranom prostoru spektara DOSY NMR. Na taj je način svaki uzorak sirove nafte predstavljen točkom u reduciranom trodimenzijskom prostoru, a stabilnost uzorka je modelirana korištenjem ova tri prediktora kao nezavisnih varijabli. Ukupan broj generiranih različitih modela za svaku zavisnu varijablu bio je 1.717.869.184 (modeli su izgrađeni kao linearna kombinacija ulaznih varijabli, kao i njihovih polinoma višeg reda, do 4. reda). Polinom 4. reda pokazao se dovoljnim za odabir izvrsnih regresijskih modela. Modeli s polinomima do 3. reda imali su predviđenu vrijednost R^2 od 0,89 (za sva tri izmjerena parametra stabilnosti). Stoga je bilo opravdano dalje usložiti model do polinoma 4. reda, procjenjujući kvalitetu modela na temelju prilagođene vrijednosti

R^2 , predviđene vrijednosti R^2 i srednje kvadratne pogreške provjere LOO-CV, izbjegavajući time prenaučenos modela (engl. *overfitting*).

Najbolji modeli među 1.717.869.184 testirana imali su predviđenu vrijednost R^2 veću od 0,98. Tako je za izmjerenu stabilnost asfaltena (S_a) predviđeni R^2 bio je 0,9808, dok je predviđena vrijednost R^2 za stabilnost smola (S_o) bila 0,9892. Navedeni su modeli svojom kvalitetom omogućili predviđanje stabilnosti bilo kojeg sličnog uzorka sirove nafte iz njegovih spektara DOSY NMR. Ta činjenica ukazuje na široku lepezu mogućih primjena spektara DOSY NMR za analizu stabilnosti uzoraka slične kompleksnosti, bez potrebe za dodatnom kemijskom analizom. Tako bi primjerice točno predviđanje stabilnosti sirove nafte primjenom strojnog učenja moglo smanjiti troškove sanacije depozita nastalih uslijed taloženja asfaltena.



Slika 4.9.1. Najbolji model multivarijatne regresije određen strojnim učenjem na podacima dobivenim mjerenjem stabilnosti asfaltena i smola: a) S_a i b) S_o u ovisnosti o 1., 2. i 3. glavnoj komponenti (dobivenih analizom MWA) spektara DOSY NMR za uzroke sirove nafte. (Sfere predstavljaju točke u trodimenzijskom reduciranom prostoru, a ravnine su isječci polinomijalnog regresijskog modela. Ravnine su prikazane razvučeno u različitim nijansama, a sfere u različitim veličinama radi lakše predodžbe 4. dimenzije).⁹⁰

4.9.2. Izrada modela stabilnosti u korelaciji s drugim veličinama

Izmjereni parametri stabilnosti regresirani su multivarijantnom linearnom regresijom primjenom strojnog učenja na drugih šest izmjerenih ili izračunatih veličina: H_{ar} , $I_{1,3 ppm}$, W_a , $^{\circ}API$, $d_{rel (0,9 ppm)}$ i $d_{rel (1,3 ppm)}$ (Tablice 4.2.3, 4.5.1. i 4.7.1. u prethodnim poglavljima). Veličine su odabrane, a njihov je odabir dodatno potvrđen istraživanjem matrice linearne korelacije s izmjerenim parametrima stabilnosti, u kojem su te mjerene veličine pokazale određen stupanj linearne korelacije ($|R| > 0,6$). Broj mogućih modela s linearnom kombinacijom članova, u ovom slučaju do polinoma 2. reda, bio je 134.217.728. Uz korištenje paraleliziranog koda strojnog učenja⁸⁰ bilo je moguće provesti testiranje svih tih modela unutar jednoga dana te je nađeno nekoliko izvrsnih kandidata. Pretraga je ukazala na nekoliko regresijskih modela predviđene vrijednosti R^2 veće od 0,99 za sva tri mjerena parametra stabilnosti, a vrijednosti predviđenog R^2 u najboljim su modelima bile sljedeće:

$$R^2 (S_a)=0.9998,$$

$$R^2 (S_o)=0.9997 \text{ i}$$

$$R^2 (S)=0.9999$$

To su iznimno dobre vrijednosti za ovako složene smjese, čime je novi model dokazao da može točno predvidjeti stabilnost sirove nafte uz druge važne parametre relevantne za procese u naftnoj industriji.

Najbolji modeli predviđanja parametara stabilnosti (S_a , S_o i S) pokazali su se sljedeći:⁹⁰

$$\begin{aligned} S_a = & 1,73 \text{ E}+00 + 9,13 \text{ E}-01 \times H_{ar} + 1,99 \text{ E}-02 \times I_{1,3ppm} - 5,84 \text{ E}-02 \times w_a - \\ & 3,39 \text{ E}-02 \times \textcircled{API} - 1,76 \text{ E}+01 \times d_{rel(0,9ppm)} - 3,99 \text{ E}-02 \times H_{ar}^2 - \\ & 1,21 \text{ E}-02 \times H_{ar} \times \textcircled{API} - 1,40 \text{ E}-03 \times (I_{1,3ppm})^2 - 1,11 \text{ E}-02 \times I_{1,3ppm} \times w_a + \\ & 3,09 \text{ E}-01 \times I_{1,3ppm} \times d_{rel(0,9ppm)} + 3,66 \text{ E}-02 \times w_a^2 + 1,06 \text{ E}+00 \times w_a \times d_{rel(0,9ppm)} + \\ & 2,02 \text{ E}-01 \times \textcircled{AP} \times d_{rel(1,3ppm)} - 5,03 \text{ E}+00 \times d_{rel(0,9ppm)} \times d_{rel(1,3ppm)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S_o = & -2,77 \text{ E}+01 + 1,52 \text{ E}+01 \times w_a + 4,25 \text{ E}+00 \times d_{rel(0,9ppm)} + 8,02 \text{ E}+01 \times d_{rel(1,3ppm)} + \\ & 7,83 \text{ E}-02 \times H_{ar}^2 - 7,88 \text{ E}-01 \times H_a \times w_a + 3,75 \text{ E}-03 \times (I_{1,3ppm})^2 + \\ & 1,82 \text{ E}-02 \times I_{1,3ppm} \times w_a - 6,05 \text{ E}-03 \times I_{1,3ppm} \times \textcircled{API} - 5,48 \text{ E}-01 \times I_{1,3ppm} \times d_{rel(1,3ppm)} - \\ & 1,40 \text{ E}-01 \times w_a \times \textcircled{API} - 1,49 \text{ E}+01 \times w_a \times d_{rel(0,9ppm)} + 1,85 \text{ E}-02 \times \textcircled{API}^2 - \\ & 1,27 \text{ E}+00 \times \textcircled{API} \times d_{rel(1,3ppm)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S = & 1,78 \text{ E}+02 - 9,21 \text{ E}+00 \times w_a - 7,15 \text{ E}+00 \times \textcircled{API} - 2,04 \text{ E}+02 \times d_{rel(1,3ppm)} + \\ & 2,52 \text{ E}-02 \times H_{ar} \times I_{1,3ppm} - 9,44 \text{ E}-02 \times H_{ar} \times \textcircled{API} + 1,83 \text{ E}+00 \times H_{ar} \times d_{rel(1,3ppm)} - \\ & 6,71 \text{ E}-04 \times (I_{1,3ppm})^2 - 1,26 \text{ E}-02 \times w_a \times \textcircled{API} + 1,68 \text{ E}+01 \times w_a \times d_{rel(1,3ppm)} + \\ & 4,79 \text{ E}-03 \times \textcircled{API}^2 + 1,32 \text{ E}+01 \times \textcircled{API} \times d_{rel(0,9ppm)} - 5,59 \text{ E}+02 \times (d_{rel(0,9ppm)})^2 + \\ & 3,39 \text{ E}+02 \times d_{rel(0,9ppm)} \times d_{rel(1,3ppm)} \end{aligned}$$

Nastavno na ovaj rad, provedena su novija istraživanja u kojima su proučavani čimbenici koji utječu na taloženje asfaltena u visokotemperaturnim i visokotlačnim bušotinama korištenjem povratno raspršenog svjetla (engl. *backscattering light*) i PVT opreme prilagođene bušotinskim uvjetima, pri čemu je pronađeno da unutar određenog temperaturnog raspona postoji linearni odnos između temperature i taloženja asfaltena, odnosno pad temperature pogoduje ubrzanju taloženja asfaltena. Pokazalo se da smanjenje tlaka potiče taloženje asfaltena iz otopine te da povećanje omjera plin-nafta uzrokuje jače taloženje asfaltena, pri čemu se asfalteni zadržavaju u dubokim dijelovima naftnih bušotina.⁹¹ U daljnjim istraživanjima na podacima dobivenima analizom uzoraka spektroskopskom refleksijom primijenjeni su modeli dubokog učenja (DL, engl. *deep learning*), točnije identifikacijski modeli konvolucijske neuronske mreže (CNN, engl. *convolutional neural network*) i ekstremnog strojnog učenja (ELM, engl. *extreme learning machine*) za identifikaciju i predviđanje izgaranja ugljena i pirolize.⁹² Nadalje, za identifikaciju

sirove nafte provedena su istraživanja korištenjem relaksometrije nuklearne magnetske rezonancije niskog polja (LF-NMR, engl. *low field* NMR), a uz primjenu softvera SOkCan v1.0 predviđena su fizikalna svojstva sirove nafte, poput kinematičke viskoznosti, gustoće, relativne gustoće °API, sadržaja sumpora, ukupnog kiselinskog broja, indeksa loma, specifične težine, sadržaja asfaltena, mikro ugljičnog ostatka (MCR, engl. *microcarbon residue*), a uz korištenje empirijske korelacije fizikalnih svojstava i eksperimentalnih vrijednosti NMR.⁹³

§ 5. ZAKLJUČAK

Ovo je istraživanje potvrdilo spektroskopiju NMR prikladnom metodom za analizu sastava kompleksnih ugljikovodičnih smjesa, kakva je sirova nafta. Raznim tehnikama spektroskopije NMR (^1H , ^{13}C i DOSY) analizirano je 17 uzoraka sirove nafte različitog podrijetla. Analizom spektara ^1H i ^{13}C NMR određena je aromatičnost uzoraka, koja se obično izražava kao sadržaj (u postotcima) aromatskih vodikovih, odnosno ugljikovih atoma. Opaženo je da se nafte iz istog geografskog područja mogu razlikovati po kemijskom sastavu. Iz spektara ^1H NMR svih analiziranih uzoraka vidljiva je dominacija signala protona koji pripadaju alifatskim skupinama u dugim bočnim lancima. Uzorci manje aromatičnosti pokazuju veću stabilnost i obrnuto, čime je potvrđena jedna od polaznih hipoteza i ispunjen jedan od ciljeva ove disertacije.

Tehnikom DOSY NMR izmjereni su difuzijski koeficijenti, iz kojih su izračunati pripadajući hidrodinamički radijusi i procijenjene molekulske mase komponenti (asfaltena). Izmjerene vrijednosti difuzijskih koeficijenata (D) uzoraka variraju u rasponu od $7,92 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ do $16,80 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Prednost korištenja relativne difuzivnosti (d) u odnosu na D , radi točnije usporedbe mjerenja difuzije različitih uzoraka, pokazana je na primjeru uzorka **14** gdje je vrijednost D najmanja među svim uzorcima, dok je vrijednost d najveća. Relativne difuzivnosti svih uzoraka međusobno su slične i bliske prosječnoj vrijednosti, osim za dva uzorka (**14** i **17**) čija je vrijednost d veća od prosjeka, a oba su uzorka pokazala najmanju aromatičnost i visoku stabilnost.

Izračunate vrijednosti hidrodinamičkih radijusa molekula prisutnih u uzorcima sirovih nafti variraju ovisno o promatranim kemijskim pomacima iz kojih su određivani difuzijski koeficijenti. Raspon hidrodinamičkih radijusa svih uzoraka iznosi $2,37 - 5,02 \times 10^{-10} \text{ m}$, a raspon procijenjenih molekulskih masa $149,1 - 666,3 \text{ g mol}^{-1}$. Dobivene vrijednosti difuzijskih koeficijenata i molekulskih masa ukazuju na prisutnost specija u monomernom obliku.

Nafta su klasificirane prema vrijednostima relativne gustoće izražene u $^{\circ}\text{API}$. Budući da izmjerene relativne gustoće uzoraka nafti obuhvaćaju raspon $29,58 - 41,70 ^{\circ}\text{API}$, pokazalo se da sve analizirane nafte pripadaju u kategorije lakše i srednje teške sirove nafte. Rezultati dobiveni određivanjem sadržaja asfaltena, kao i rezultati dobiveni spektroskopijom DOSY NMR u smislu izračunatih hidrodinamičkih radijusa i procijenjenih molekulskih masa, ukazuju na postojanje monomernih jedinica asfaltena u većini analiziranih uzoraka, što je u skladu s

činjenicom da analizirane nafte pripadaju kategorijama lakih i srednje teških nafti za koje je poznato da imaju niži sadržaj asfaltena.

U svrhu evaluacije svojstava sirove nafte taložno titracijskom metodom izmjereni su parametri stabilnosti (S , S_a , S_o) analiziranih uzoraka, a standardnom gravimetrijskom metodom sadržaj asfaltena. Nafte s najvišim S-vrijednostima (uzorci **14** i **12**) okarakterizirane su kao najstabilnije. Za takve je nafte vrlo vjerojatno da će u slučaju miješanja zadržati prisutne asfaltene u peptiziranom stanju, odnosno neće stvarati taloge.

Opsežnom multivarijatnom linearnom regresijom provedeno je modeliranje stabilnosti sirove nafte u odnosu na podatke dobivene primjenom spektroskopije DOSY NMR i drugih mjerenih svojstava, poput aromatičnosti, relativne gustoće $^{\circ}API$, postotku alifatskih lanaca, sadržaju asfaltena i relativnoj difuzivnosti.

Dekompozicijskim modelom TUCKER3 za niz spektara DOSY NMR provedeno je progresivno pretraživanje dekompozicijskih modela započevši od modela dimenzija (1, 1, 1) koji omogućuje tumačenje 97,6 % ukupne varijance, preko svih mogućih modela do završnog u dimenzijama (5, 5, 5) koji može protumačiti 99,89 % ukupne varijance. U reduciranom prostoru prve tri glavne komponente završnog modela provedena je klasifikacija uzoraka sirove nafte, vizualizacija, a zatim i regresija izmjerenih stabilnosti.

Opsežna multivarijatna linearna regresija uz primjenu strojnog učenja pokazala se korisnom za modeliranje stabilnosti sirove nafte na temelju dva slučaja. U prvom su se slučaju podatci o stabilnosti regresirali na prve tri glavne komponente reduciranog prostora spektara DOSY NMR (dobivene višefaktorskom analizom varijance korištenjem dekompozicijskog modela TUCKER3). U drugom su slučaju podatci o stabilnosti regresirani na šest izmjerenih ili izračunatih veličina: H_{ar} , $I_{1,3\text{ ppm}}$, w_a , $^{\circ}API$, $d_{rel\ (0,9\text{ ppm})}$ i $d_{rel\ (1,3\text{ ppm})}$. Za oba slučaja uspostavljeni su dobri modeli (do polinoma 4. reda u prvom slučaju, a do polinoma 2. reda u drugom slučaju). Ovaj se pristup pokazao učinkovitim za predviđanje stabilnosti složenih uzoraka nafte i moguće ga je primijeniti na druge slične sustave.

Tako su izvrsni modeli predviđanja stabilnosti sirove nafte određeni strojnim učenjem, gdje su za ulazne podatke korišteni rezultati višefaktorske analize varijance, ali najbolji su se pokazali oni modeli u kojima su podatci o stabilnosti regresirani na šest odabranih izmjerenih ili izračunatih veličina. Ove iznimno dobre korelacije za kompleksne smjese poput sirove nafte, u novom i robusnom modelu koji može točno predvidjeti stabilnost sirove nafte i drugih parametara kvalitete sirove nafte, potvrđuju njegov veliki potencijal za praktičnu primjenu.

§ 6. POPIS KRATICA I SIMBOLA

°API	veličina u kojoj se iskazuje relativna gustoća nafte engl. <i>American Petroleum Institute</i>
APT	višepulsna tehnika za pojačanje intenziteta signala ¹³ C engl. <i>attached proton test</i>
ASIST	trenda asfaltenske nestabilnosti engl. <i>asphaltene instability trend</i>
CCUS	hvatanje, iskorištavanje i skladištenje ugljika engl. <i>carbon capture, utilisation, storage</i>
CII	indeks koloidne nestabilnosti engl. <i>colloidal instability index</i>
CNN	model konvolucijske neuronske mreže engl. <i>convolutional neural network</i>
COSY	korelacijska spektroskopija engl. <i>correlation spectroscopy</i>
DEPT	višepulsna tehnika za pojačanje intenziteta signala ¹³ C engl. <i>distortionless enhancement by polarisation transfer</i>
DL	model dubokog učenja engl. <i>deep learning</i>
DLS	dinamičko raspršenje engl. <i>dynamic light scattering</i>
DOSY	tehnika temeljena na translacijskoj difuziji engl. <i>diffusion ordered spectroscopy</i>
DQF-COSY	tehnika COSY s dvostrukim kvantnim filterom engl. <i>double quantum filtered COSY</i>
ELM	model ekstremnog strojnog učenja engl. <i>extreme learning machine</i>
EOR	metoda povećanja iscrpka engl. <i>enhanced oil recovery</i>
FBP	temperatura završnog vrelišta engl. <i>final boiling point</i>

FID	slobodno opadanje magnetizacije engl. <i>free induction decay</i>
GC	plinska kromatografija engl. <i>gas chromatography</i>
HETCOR	tehnika korelacije među različitim izravno vezanim jezgrama engl. <i>heteronuclear correlation</i>
HMBC	tehnika korelacije među različitim jezgrama kroz više veza engl. <i>heteronuclear multiple bond correlation</i>
HMQC	tehnika korelacije među različitim izravno vezanim jezgrama engl. <i>heteronuclear multiple quantum coherence</i>
HPLC	tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti engl. <i>high-performance liquid chromatography</i>
HSQC	tehnika korelacije među različitim izravno vezanim jezgrama engl. <i>heteronuclear single quantum coherence</i>
IBP	interval temperature početnog vrelišta engl. <i>initial boiling point</i>
INEPT	višepulsna tehnika za pojačanje intenziteta signala ¹³ C engl. <i>insensitive nuclei enhanced by polarisation transfer</i>
LOO-CV	metoda „unakrsne provjere izdvoji jednoga“ engl. <i>leave-one-out cross-validation</i>
ML	strojno učenje engl. <i>machine learning</i>
MS	spektroskopija masa engl. <i>mass spectrometry</i>
MWA	metoda višefaktorske analize varijance engl. <i>Multi-Way Analysis</i>
NMR	nuklearna magnetska rezonancija engl. <i>nuclear magnetic resonance</i>
NOE	nuklearni Overhauserov efekt engl. <i>nuclear Overhauser effect</i>
NOESY	tehnika korelacije istovrsnih jezgri kroz prostor pomoću NOE engl. <i>nuclear Overhauser effect spectroscopy</i>
OCM	test kompatibilnosti engl. <i>oil compatibility model</i>

PAH	policiklički aromatski prsten engl. <i>polycyclic aromatic hydrocarbon</i>
PCA	metoda analiza glavnih komponenti engl. <i>Principal Component Analysis</i>
PCR	model regresije glavnih komponenti engl. <i>principal component regression</i>
PENDANT	višepulsna tehnika za pojačanje intenziteta signala ^{13}C engl. <i>polarisation enhancement nurtured during attached nucleus testing</i>
PFG	gradijentni pulsovi engl. <i>pulse-field gradients</i>
PGDSTE-BPP	vrsta pulsnog slijeda koji uključuje gradijentne pulsove engl. <i>pulse gradient double stimulated echo with bipolar pulse pair</i>
PGSTE	vrsta pulsnog slijeda koji uključuje gradijentne pulsove engl. <i>pulse gradient stimulated echo</i>
ROE	Overhauserov efekt u rotirajućem okviru engl. <i>rotating frame Overhauser effect</i>
ROESY	tehnika korelacije istovrsnih jezgri kroz prostor pomoću ROE engl. <i>rotating frame Overhauser effect spectroscopy</i>
SANS	tehnika raspršenja neutronske zračenja pod malim kutom engl. <i>small-angle neutron scattering</i>
SAXS	tehnika raspršenja rendgenske zračenja pod malim kutom engl. <i>small-angle X-ray scattering</i>
SEC	kromatografija isključenja veličinom engl. <i>size exclusion chromatography</i>
TLC	tankoslojna kromatografija engl. <i>thin layer chromatography</i>
TLC-FID	automatizirana tehnika TLC s plameno ionizacijskim detektorom engl. <i>thin-layer chromatography with flame ionization detector</i>
TRFD	vremenski razlučena fluorescencijska depolarizacija engl. <i>time-resolved fluorescence depolarization</i>
VPO	osmometrija para-tlak engl. <i>vapor pressure osmometry</i>
XRD	rendgenska difrakcija engl. <i>X-ray diffraction</i>

§ 7. LITERATURNI IZVORI

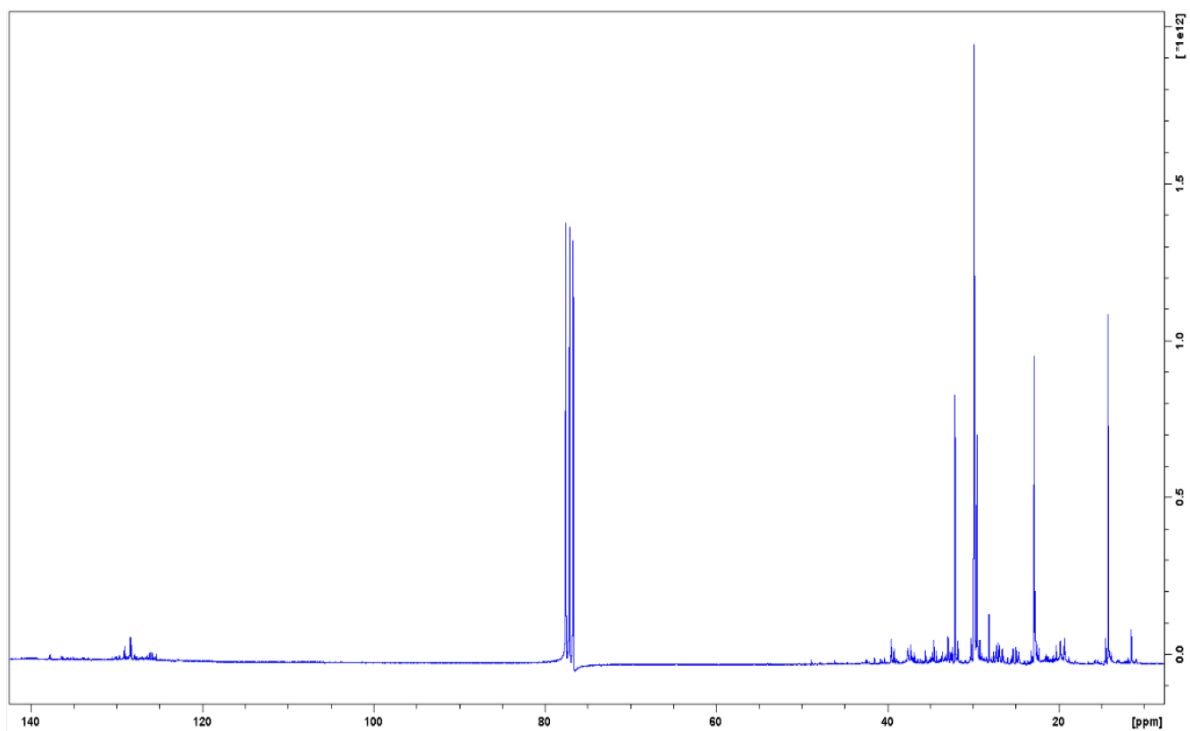
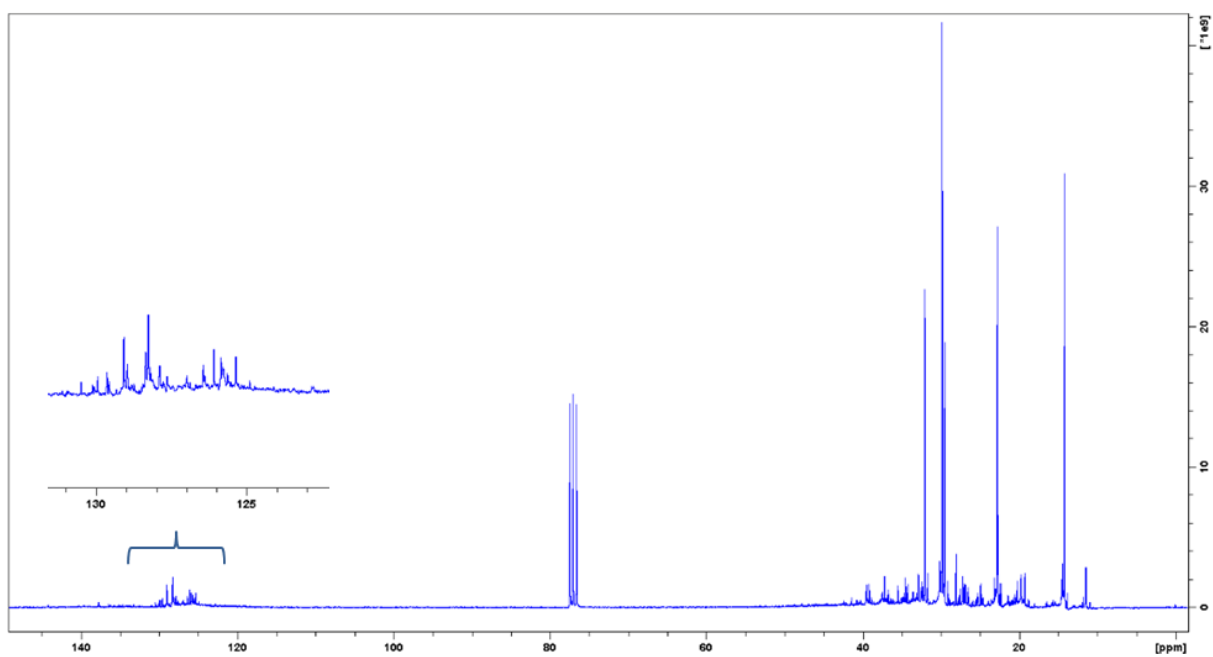
1. J. Parlov Vuković, P. Novak, T. Jednačak, *Croat. Chem. Acta* **92** (2019) 323–329.
2. E. C. da Silva Oliveria, A. C. Neto, V. L. Yuniior, E. V. R. de Castro, S. M. C. de Menezes, *Fuel* **117** (2014) 146–151.
3. S. L. Silva, A. M. S. Silva, J. C. Ribeiro, F. G. Martins, F. A. Da Silva, C. M. Silva, *Anal. Chem.* **707** (2011) 18–37.
4. M. A. Gondal, M. N. Siddiqui, M. M. Nasr, *Energy Fuels* **24** (2010) 1099–1105.
5. 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.
6. I. Mikulandra, Praćenje utjecaja koncentracije i magnetnog polja na agregaciju asfaltena pomoću spektroskopije NMR, Magistarski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2018.
7. Izvještaj “Occupational Exposures in Petroleum Refining; Crude Oil and Major Petroleum Fuels”, IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, No. 45., International Agency for Research on Cancer, IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Lyon, 1989.
8. E. Cerić, Nafta, *Procesi i proizvodi*, IBC d.o.o., Sarajevo, 2012, str. 3–76.
9. G. Yasin, M. I. Bhangar, T. M. Ansari, S. M. S. R. Naqvi, M. Ashraf, K. Ahmad, F. N. Talpur, *J. Pet. Technol. Altern. Fuels.* **4** (2013) 53–63.
10. J. J. Adams, *Energy Fuels* **28** (2014) 2831–2856.
11. Z. Janović, *Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi*, Hrvatsko društvo za goriva i maziva, Zagreb, 2011, str. 49–79.
12. ASTM D86 Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure.
13. ASTM D2887 Boiling Range Distribution of Petroleum by Gas Chromatography.
14. ASTM D3710 Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Gasoline and Gasoline Fractions by Gas Chromatography.
15. ASTM D 5307 Standard Test Method for Determination of Boiling Point Distribution of Crude Petroleum by Gas Chromatography.
16. ASTM D6352 Standard Test Method for Determination of Boiling Point Distribution of Petroleum Distillates in Boiling Range from 174°C to 700°C by Gas Chromatography.
17. ASTM D1160 Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Reduced Pressure.
18. A. Jukić, Sirova nafta – sastav i svojstva,
https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/Jukic_PPN_3_Sirova_nafta_-_sastav_i_svojstva.pdf
(preuzeto 17. lipnja 2022.)
19. E. S. Okhotnikova, Y. M. Ganeeva, T. N. Yusupova, V. I. Morozov, I. N. Frolov, G. V. Romanov, *Pet.Chem.* **51** (2011) 187–191.
20. A. R. Solaimany Nazar, L. Bayandory, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* **5**, (2008) 3–12.
21. K. Gharbi, K. Benyounes, M. Khodja, *J. Pet. Sci. Eng.* **158** (2017) 351–360.

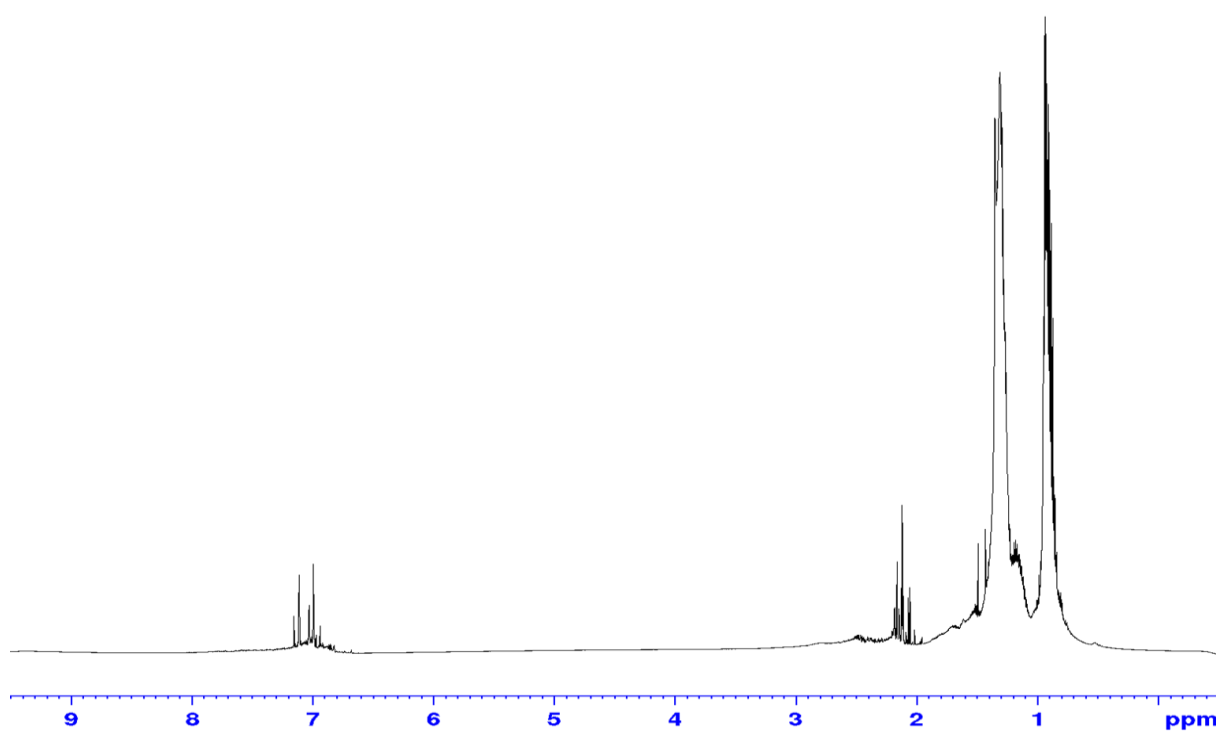
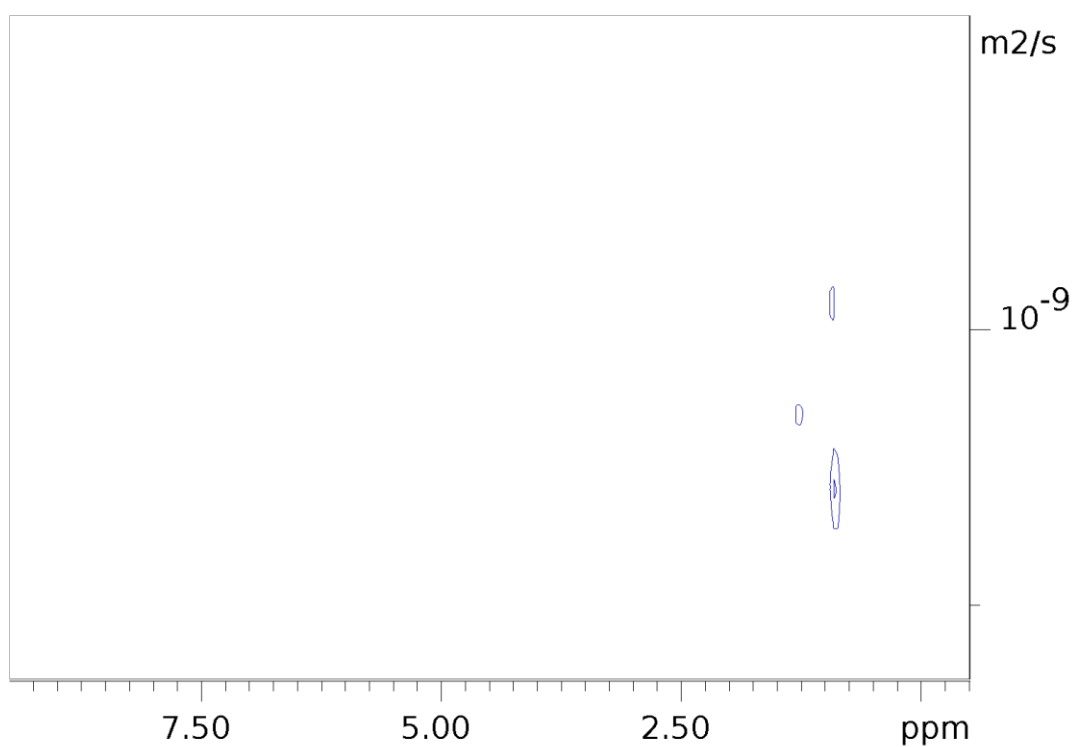
22. E. Durand, M. Clemancey, J.-M. Lancelin, J. Verstraete, D. Espinat, A.-A. Quoineaud, *Energy Fuels* **24** (2010) 1051–1062.
23. O. C. Mullins, H. Sabbah, J. Eyssautier, A. E. Pomerantz, L. Barré, A. B. Andrews, Y. Ruiz-Morales, F. Mostowfi, R. McFarlane, L. Goual, R. Lepkowitz, T. Cooper, J. Orbulescu, R. M. Leblanc, J. Edwards, R. N. Zare, *Energy Fuels* **26** (2012) 3986–4003.
24. H. W. Yarranton, D. P. Ortiz, D. M. Barrera, E. N. Baydak, L. Barré, D. Frot, J. Eyssautier, H. Zeng, Z. Xu, G. Dechaine, M. Becerra, J. M. Shaw, A. M. McKenna, M. M. Mapolelo, C. Bohne, Z. Yang, J. Oake, *Energy Fuels* **27** (2013) 5083–5106.
25. J. Eyssautier, P. Levitz, D. Espinat, J. Jestin, J. Gummel, I. Grillo, L. Barré, *J. Phys. Chem. B.* **115** (2011) 6827–6837.
26. O. P. Strausz, P. A. Peng, J. Murgich, *Energy Fuels* **16** (2002) 809–822.
27. A. Guzman, A. Bueno, L. Carbognani, *Pet. Sci. Technol.* **27** (2009) 801–816.
28. A. R. Hortal, B. Martínez-Haya, M. D. Lobato, M. J. Pedrosa, S. Lago, *J. Mass Spectrom.* **41** (2006) 960–968.
29. F. Zheng, Q. Shi, G. S. Vallverdu, P. Giusti, B. Bouyssiére, *Processes* **8** (2020) 1504.
30. I. Mohammed, M. Mahmoud, A. El-Husseiny, D. Al Shehri, K. Al-Garadi, M. S. Kamal, O. S. Alade, *ACS Omega* **6** (2021) 20091–20102.
31. A. Tabzar, M. Fathinasa, A. Salehi, B. Bahrami, A. H. Mohammadi, *Oil Gas Sci. Technol.* **73** (51) (2018) 1–17.
32. M. Haji-Savameri, S. Norouzi-Apourvari, A. Irannejad, *Sci Rep* **11** (2021) 16812.
33. Izvještaj, “Carbon Dioxide Enhanced Oil Recovery (CO₂ EOR): Factors Involved in Adding Carbon Capture, Utilization and Storage (CCUS) to Enhanced Oil Recovery”, Carbon Capture Coalition, Melzer S. L., 2012.
34. C. M. Seifried, Asphaltene Precipitation and Deposition from Crude Oil with CO₂ and Hydrocarbons: Experimental Investigation and Numerical Simulation, Doktorski rad, Department of Chemical Engineering, Imperial College London, 2016, str. 32–36.
35. D. Novosel, Đ. Babić, N. Leonard, S. Mikulić, J. Jelić-Balta, *Nafta i plin* **40** (2020) 33–47.
36. R. Xiong, R. Guo, W. Kiyangi, H. Feng, T. Sun, X. Yang, Q. Li, *ACS Omega* **5** (2020) 21420–21427.
37. Y. Bouhadda, D. Bormann, E. Y. Sheu, D. Bendedouch, A. Krallafa, M. Daaou, *Fuel* **86** (2007) 1855–1864.
38. R. Guzman, J. Ancheyta, F. Treyo, S. Rodriguez, *Fuel* **188** (2017) 530–543.
39. S. Ashoori, M. Sharifi, M. Masoumi, M. M. Salehi, *Egypt. J. Pet.* **26** (2017) 209–213.
40. A. R. Solaimany Nazar, L. Bayandory, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* **5** (2008) 3–12.
41. ASTM D7157-12 Standard Test Method for Determination of Intrinsic Stability of Asphaltene-Containing Residues, Heavy Fuel Oils, and Crude Oils (*n*-Heptane Phase Separation; Optical Detection).
42. E. Durand, M. Clemancey, A. A. Quoineaud, J. Verstraete, D. Espinat, J. M. Lancelin, *Energy Fuels* **22** (2008) 2604–2610.
43. S. Ashoori, M. Sharifi, M. Masoumi, M. M. Salehi, *Egypt. J. Petrol* **26** (2017) 209–213.
44. A. Chamkalani, *Int. J. Anal. Chem.* (2012) 1–6.

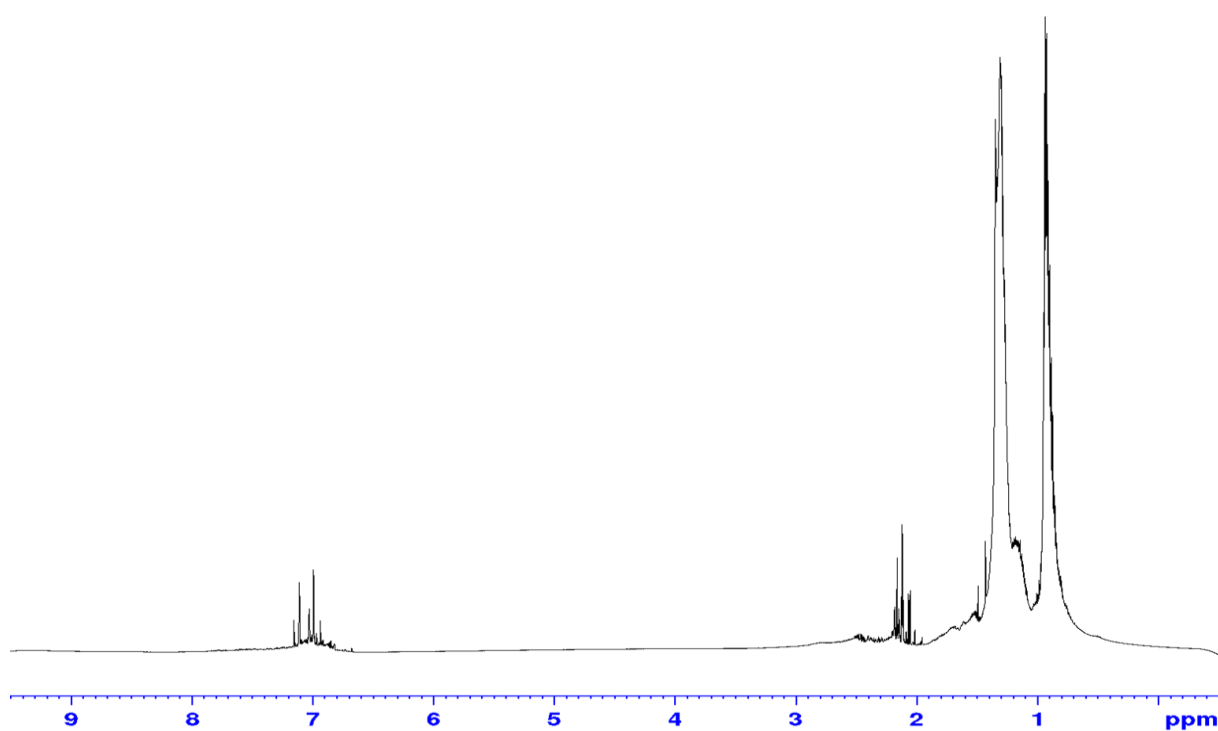
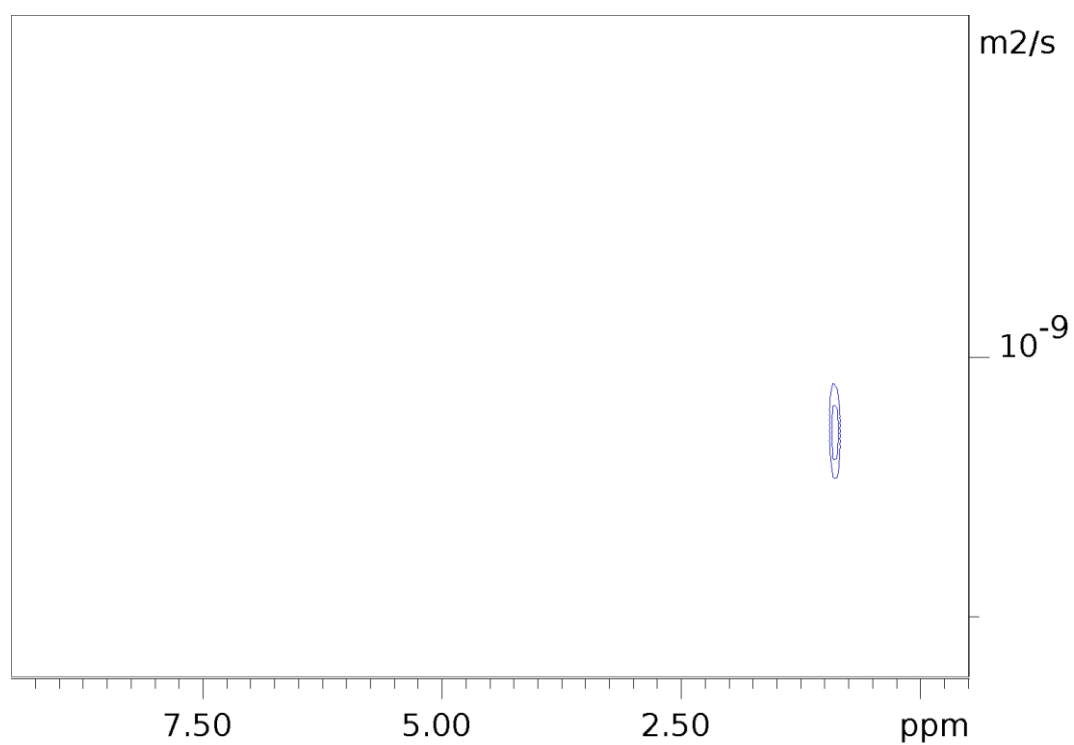
45. A. Yen, J. R. Yin, S. Asomaning, *Evaluating Asphaltene Inhibitors: Laboratory Tests and Field Studies*, Proceedings of the SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, 2001, Zbornik radova str. 613–619.
46. M. Derakhshesh, Asphaltene Aggregation and Fouling Behavior, Doktorski rad, Department of Chemical and Materials Engineering, University of Alberta, 2012, str. 25–27.
47. M. M. Abu-Khader, J. G. Speight, *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. IFP*, **62** (2007) 715-722.
48. E. Buenrostro-Gonzalez, C. Lira-Galeana, *AIChE Journal* **50** (2004) 2552–2570.
49. F. M. Vargas, D. L. Gonzalez, J. L. Creek, J. Wang, J. Buckley, G. J. Hirasaki, W. G. Chapman, *Energy Fuels* **23** (2009) 1147–1154.
50. P. Novak, T. Jednačak, Strukturna analiza spojeva spektroskopskim metodama, TIVA, 2013, str. 5–62.
51. K. Pičuljan, T. Jednačak, N. Cindro, P. Novak, *Osnovni priručnik za rad sa spektrometrom NMR visoke rezolucije*, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2016, str.1–45.
52. D. Neuhaus, M. P. Williamson, *The Nuclear Overhauser effect in Structural and Conformational Analysis*, Wiley-VCH, New York, 2000.
53. T. D. W. Claridge, *High Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 2016., str. 381–403.
54. T. Parella, *Pulse Program Catalogue, NMRGuide – Topspin 3.0*, Bruker BioSpin GmbH, 2010., str. 399.
55. J. Parlov Vuković, T. Hrenar, P. Novak, M. Fridrich, Lj. Marinić Pajc, J. Plavec, *Energy Fuels* **31** (2017) 8095–8101.
56. 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.
57. R. Evans, G. D. Poggetto, M. Nilsson, G. A. Morris, *Anal. Chem.* **90** (2018) 3987–3994.
58. F. S. Al Humaidan, A. Hauser, M. S. Rana, H. M. S. Lababidi, *Energy Fuels* **31** (2017) 3812–3820.
59. C. Zheng, M. Zhu, D. Zhang, *Energy Procedia* **75** (2015) 847–852.
60. R. Dutta Majumdar, M. Gerken, R. Mikula, P. Hazendonk, *Energy Fuels* **27** (2013) 6528–6537.
61. Y. Ruiz-Morales, A. D. Miranda-Olvera, B. Portales-Martinez, J. M. Dominguez, *Energy Fuels* **33** (2019) 7950–7970.
62. D. Molina, V. E. Ariza, J. C. Poveda, *Energy Fuels* **31** (2017) 133–139.
63. J. Parlov Vuković, T. Hrenar, P. Novak, M. Friedrich, J. Plavec, *Energy Fuels* **31** (2017) 8095–8101.
64. T. Hrenar, I. Primožić, D. Fijan, M. Majerić Elenkov, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19** (2017) 31706–31717.
65. J. Parlov Vuković, P. Novak, J. Plavec, M. Friedrich, Lj. Marinić Pajc, T. Hrenar, *Croat. Chem. Acta* **88** (2015) 89–95.
66. P. Ungerer, D. Rigby, B. Leblanc, M. Yiannourakou, *Mol.Simul.* **40** (2014) 115–122.
67. T. F. Headen, E. S. Boek, G. Jackson, T. S. Totton, E. A. Müller, *Energy Fuels* **31** (2017) 1108–1125.
68. J. H. Pacheco-Sánchez, I. P. Zaragoza, J. M. Martínez Magadán, *Pet.Sci. Technol.* **22** (2004) 927–942.

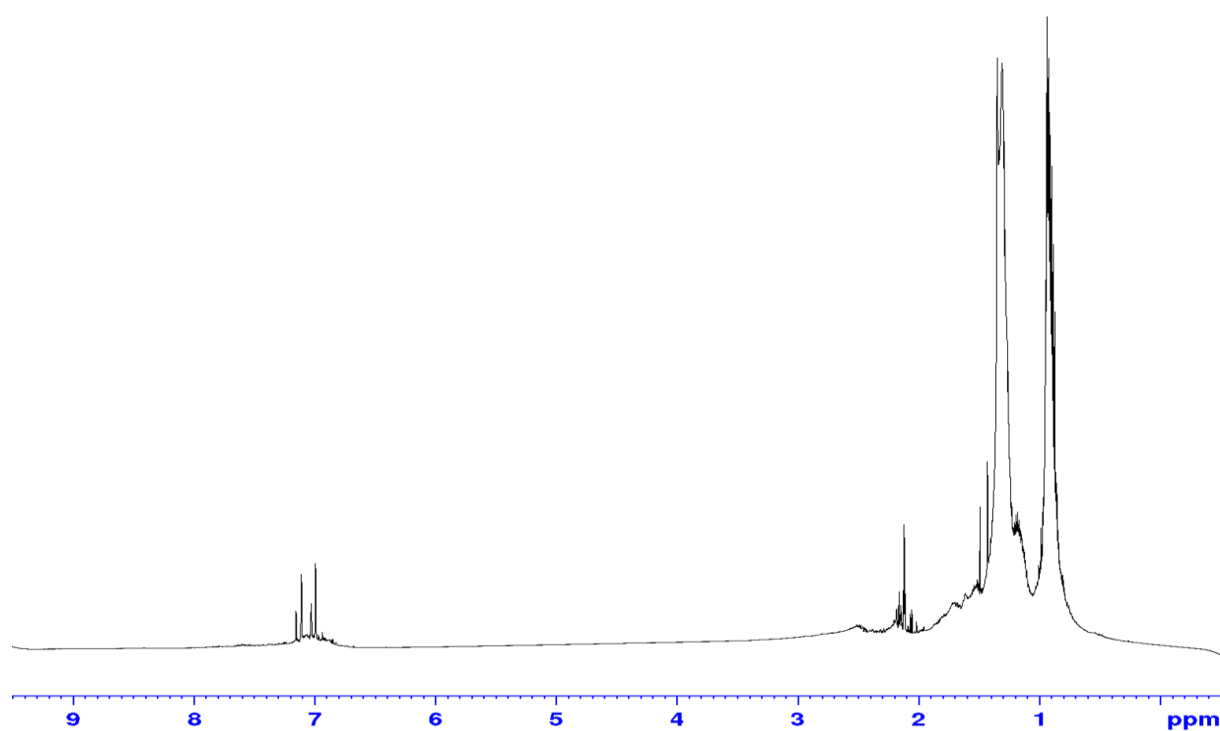
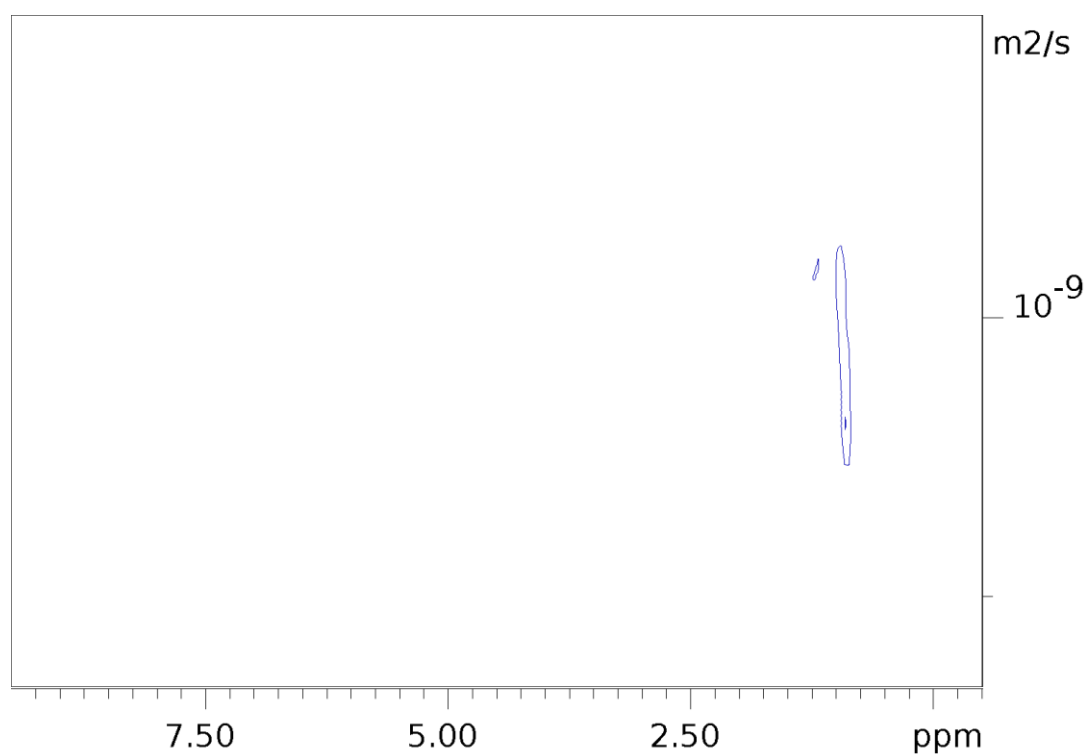
69. T. Kuznicki, J. H. Masliyah, S. Bhattacharjee, *Energy Fuels* **22** (2008) 2379–2389.
70. A. K. Rogerson, *New techniques in Diffusion-Ordered NMR Spectroscopy*, Doktorski rad, School of Chemistry, University of Manchester, 2013.
71. P. Painter, B. Veytsman, J. Youtcheff, *Energy Fuels* **29** (2015) 2120–2133.
72. M. McKenna, A. G. Marshall, R. P. Rodgers, *Energy Fuels* **27** (2013) 1257–1267.
73. 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.
74. R. P. Rodgers, A. M. McKenna, *Anal. Chem.* **83** (2011) 4665–4687.
75. N. V. Lisitza, D. E. Freed, P. N. Sen, Y. Song, *Energy Fuels* **23** (2009) 1189–1193.
76. P. Qiao, D. Harbottle, P. Tchoukov, J. Masliyah, J. Sjoblom, Q. Liu, Z. Xu, *Energy Fuels* **31** (2017) 3330–3337.
77. ASTM D6560-17 Standard Test Method for Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products.
78. ASTM D 7157-18 Standard Test Method for Determination of Intrinsic Stability of Asphaltene-Containing Residues, Heavy Fuel Oils, and Crude Oils (*n*-Heptane Phase Separation; Optical Detection).
79. L. R. Tucker, *Psychometrika* **31** (1966) 279–311.
80. T. Hrenar, Moonee, Code for Manipulation and Analysis of Multi- and Univariate Data, rev. 0.6826, 2016.
81. J. Muhl, V. Srića, *Fuel* **66** (1987) 1146–1149.
82. J. Muhl, V. Srića, M. Jednačak, *Fuel* **68** (1989) 201–203.
83. T. Gašparac, Analiza uzoraka nafte različitih API gustoća jedno i dvodimenzijom spektroskopijom NMR, Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2020.
84. B. Pinević, Usporedba strukturnih parametara i parametara stabilnosti sirovih nafte i njihovih teških frakcija, Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2020.
85. IP 499/03 Standard Methods for Analysis and Testing of Petroleum and Related Products and British Standard 2000 Parts, Methods IP 361 to 501. The Institute of Petroleum London; 2003, 499.1.
86. G. W. Mushrush, E. J. Beal, E. Slone, D. R. Hardy, *Energy Fuels* **10** (1996) 504–508.
87. A. Adhvaryu, Y. K. Sharma, I. D. Singh, *Fuel* **78** (1999) 1293–1302.
88. A. Adhvaryu, S. Z. Erhan, S. K. Sahoo, I. D. Singh, *Fuel* **81** (2002) 785–791.
89. J. Parlov Vuković, Strukturna karakterizacija dizelskih i benzinskih goriva spektroskopijom NMR, Doktorska disertacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2011.
90. D. Raljević, J. Parlov Vuković, V. Smrečki, Lj. Marinić Pajc, P. Novak, T. Hrenar, T. Jednačak, L. Konjević, B. Pinević, T. Gašparac, *Fuel* **305** (2021) 121561.
91. R. Xiong, J. Guo, W. Kiyangi, H. Xu, X. Wu, *Pet. Sci.* (2022) <https://doi.org/10.1016/j.petsci.2022.08.026>
92. D. Xiao, Z. Yan, J. Li, Y. Fu, Z. Li, B. Li, *ACS Omega* **7** (2022) 23919–23928.
93. T. F. Canan, S. Ok, W. Al-Bazzaz, S. Ponnuswamy, M. Fernandes, M. Al-Shamali, A. Qubian, A. Sagidullin, *Fuel* **320** (2022) 123793.

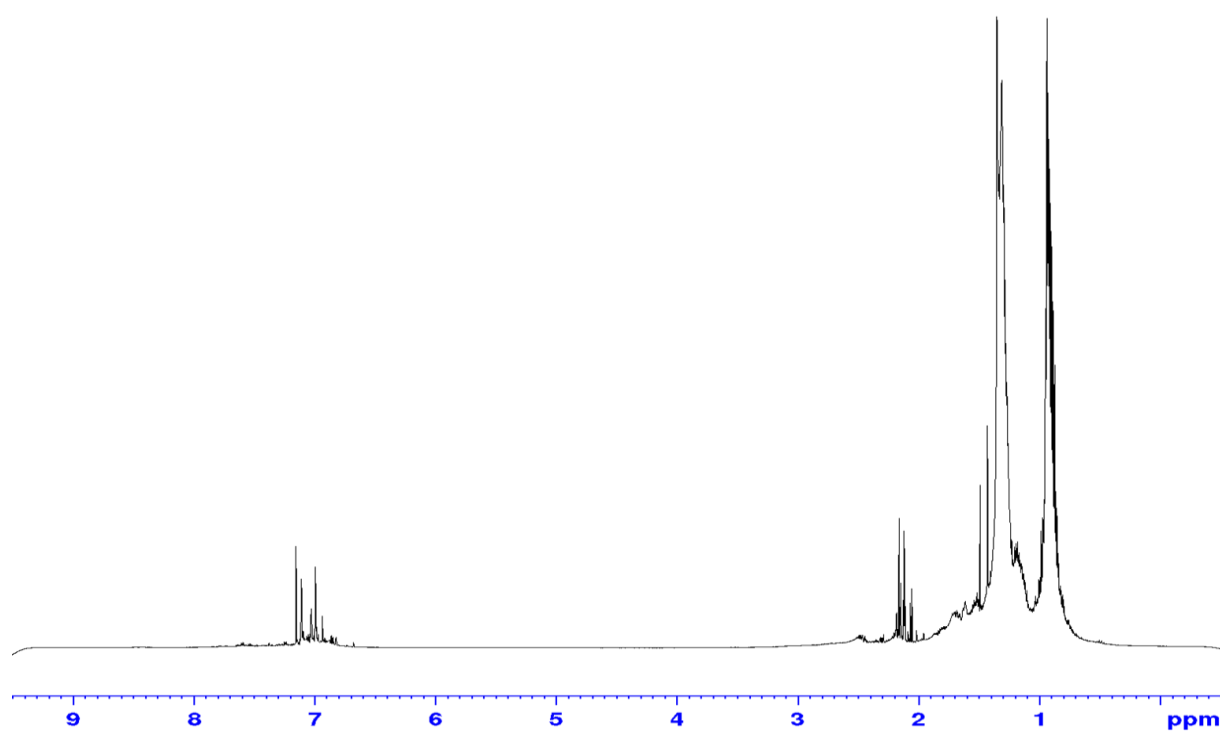
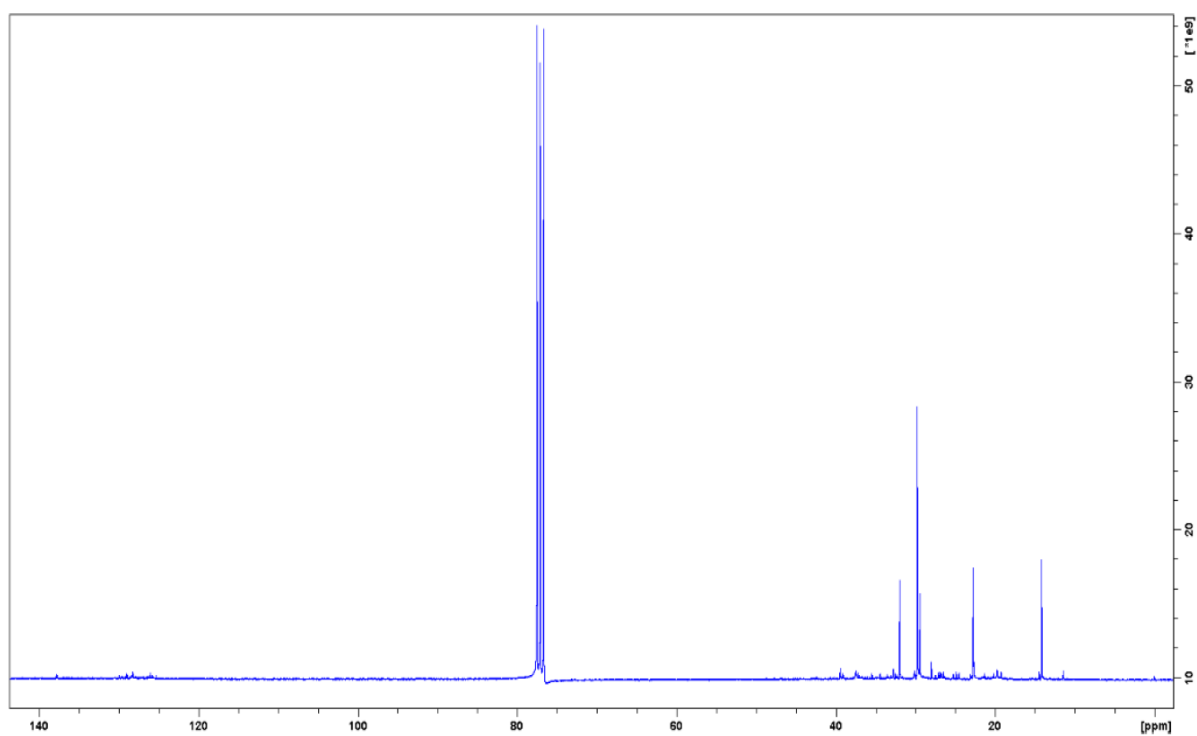
§ 8. DODATAK

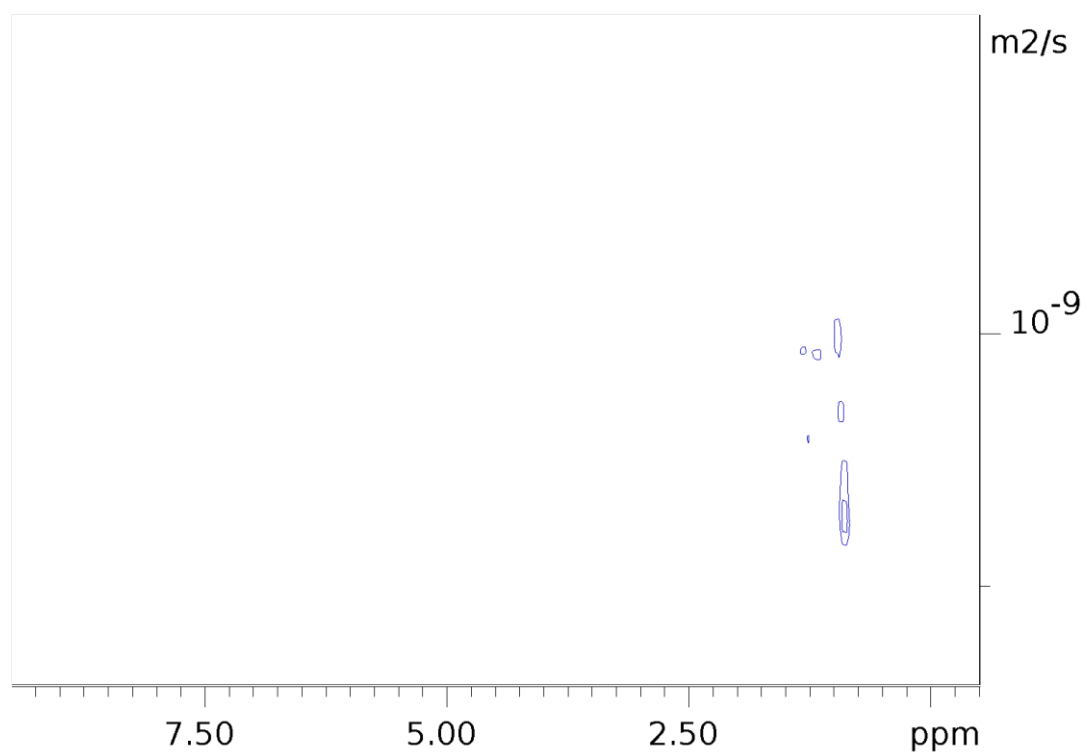
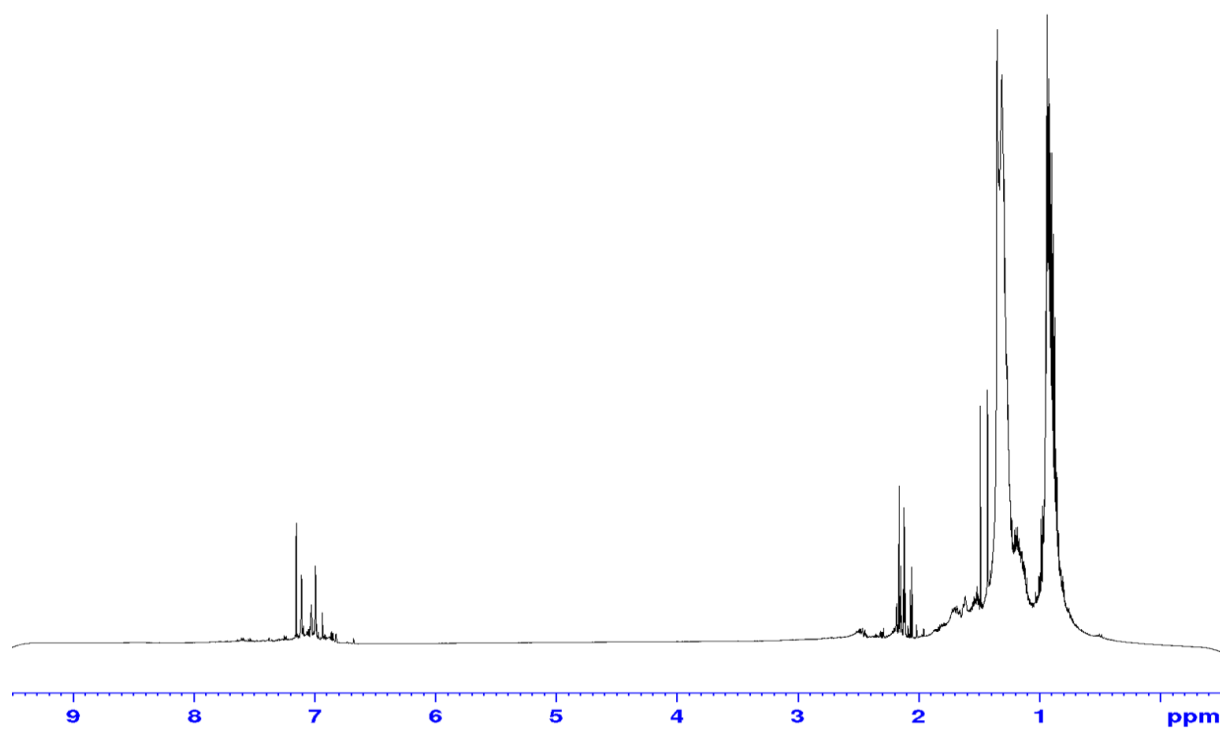
Slika D1. Spektar ^{13}C NMR uzorka sirove nafte 1.Slika D2. Spektar ^{13}C NMR uzorka sirove nafte 2.

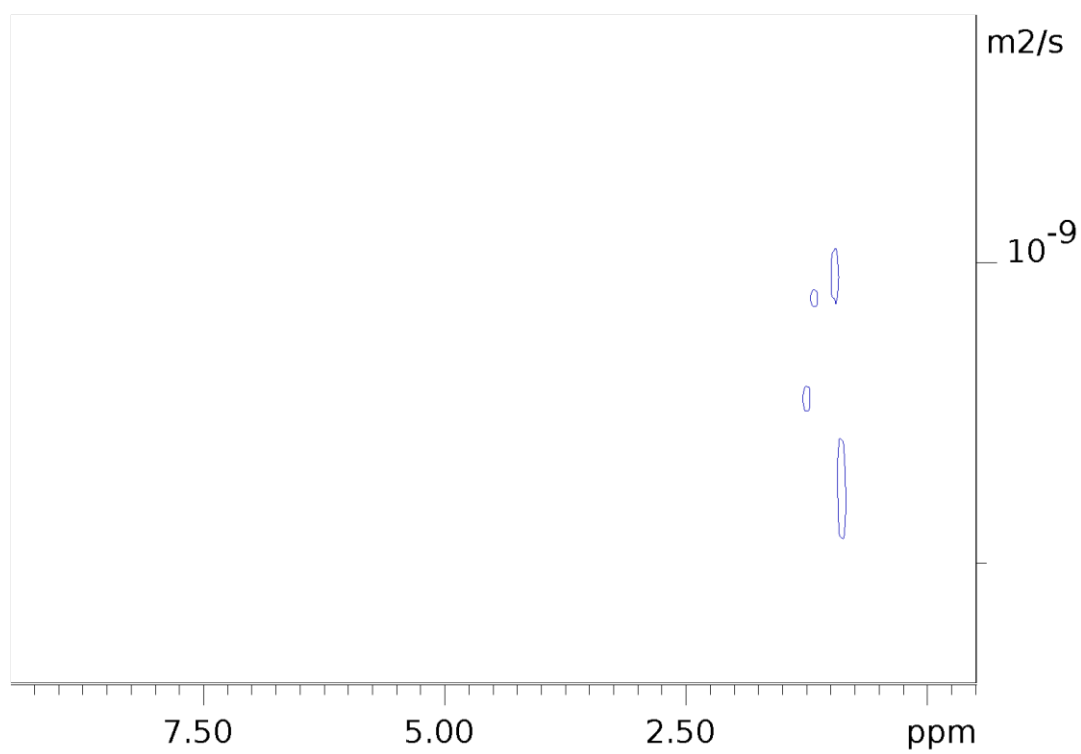
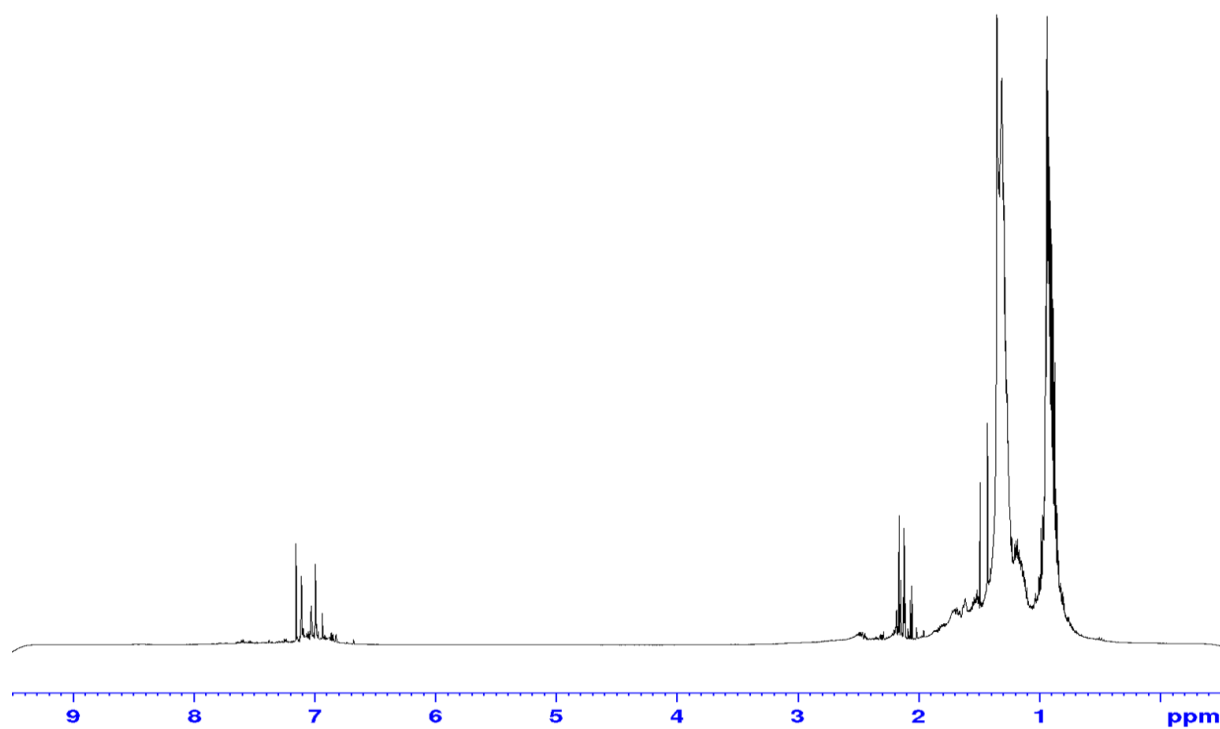
Slika D3. Spektar ^1H NMR uzorka sirove nafte **3**.Slika D4. Spektar ^1H DOSY NMR uzorka sirove nafte **3**.

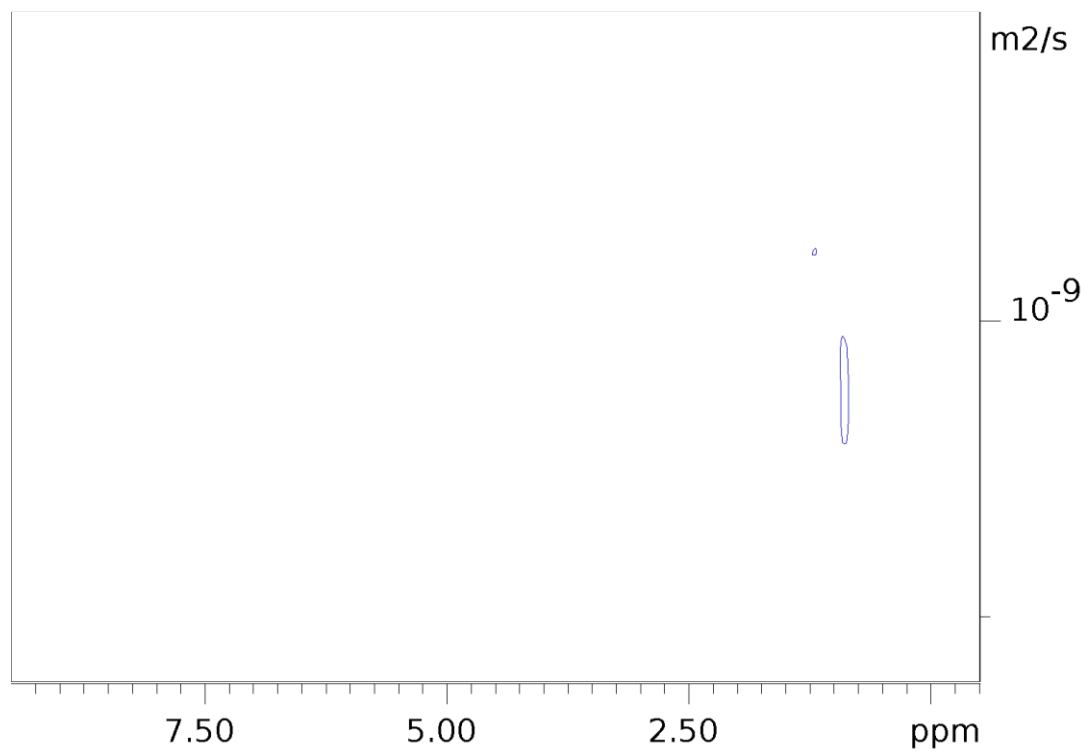
Slika D5. Spektar ^1H NMR uzorka sirove nafte 4.Slika D6. Spektar ^1H DOSY NMR uzorka sirove nafte 4.

Slika D7. Spektar ^1H NMR uzorka sirove nafte 5.Slika D8. Spektar ^1H DOSY NMR uzorka sirove nafte 5.

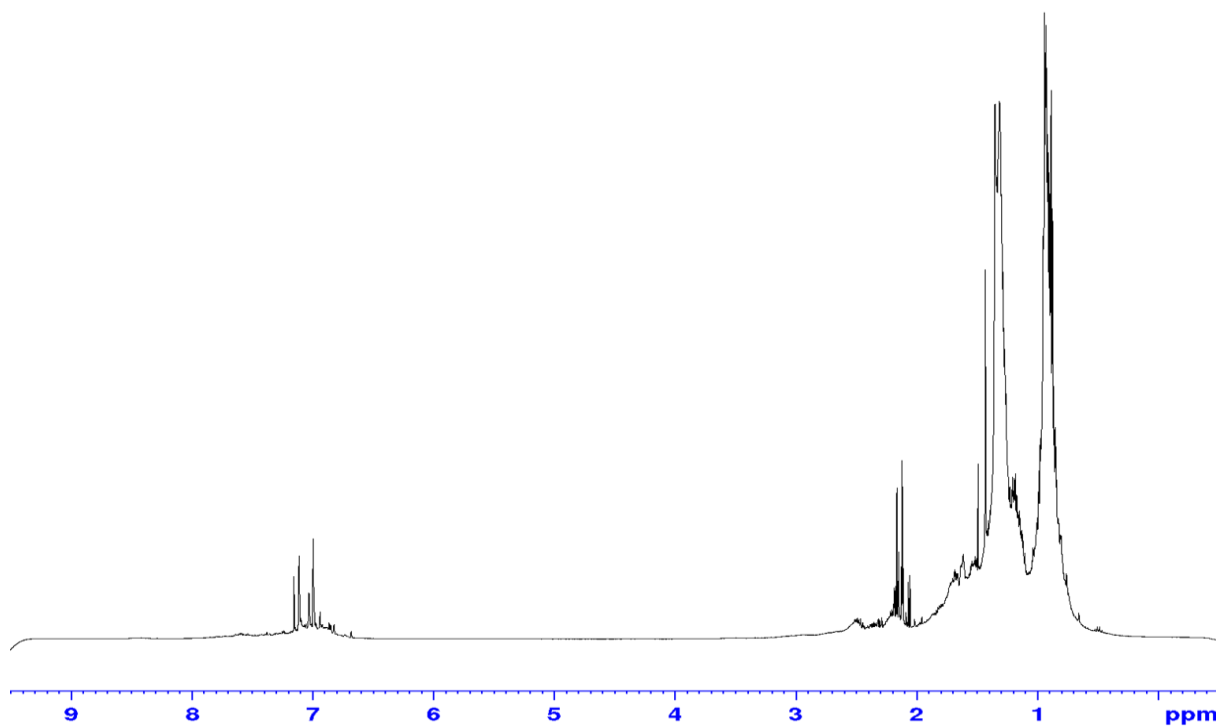
Slika D9. Spektar ^1H NMR uzorka sirove nafte **6**.Slika D10. Spektar ^{13}C NMR uzorka sirove nafte **6**.

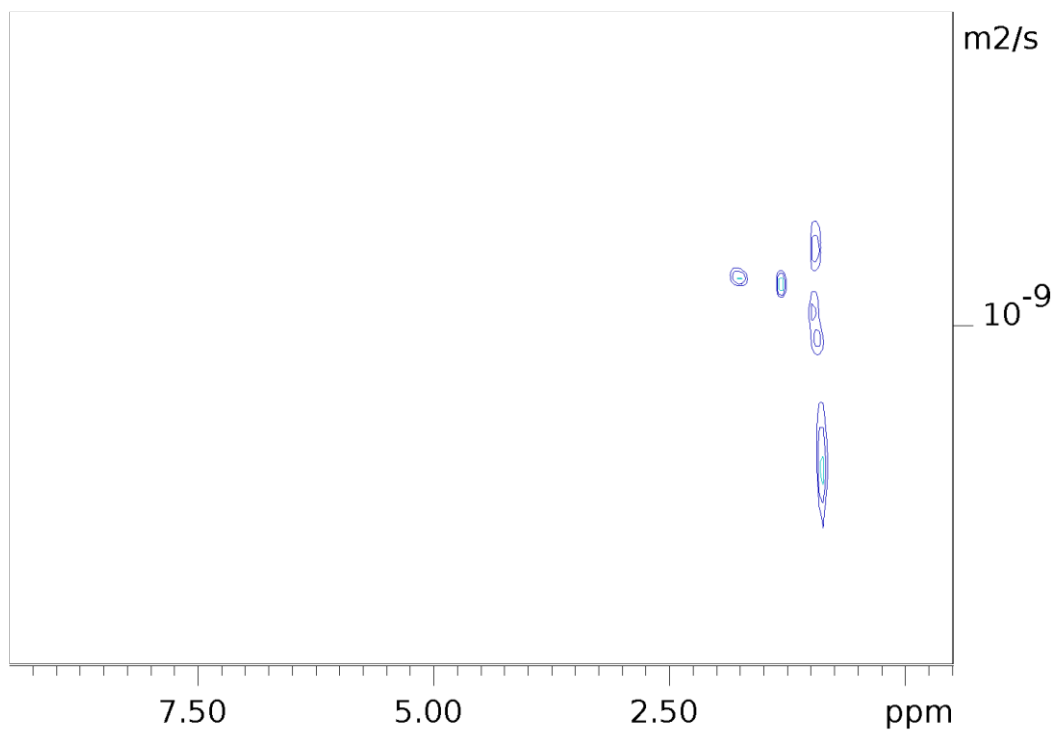
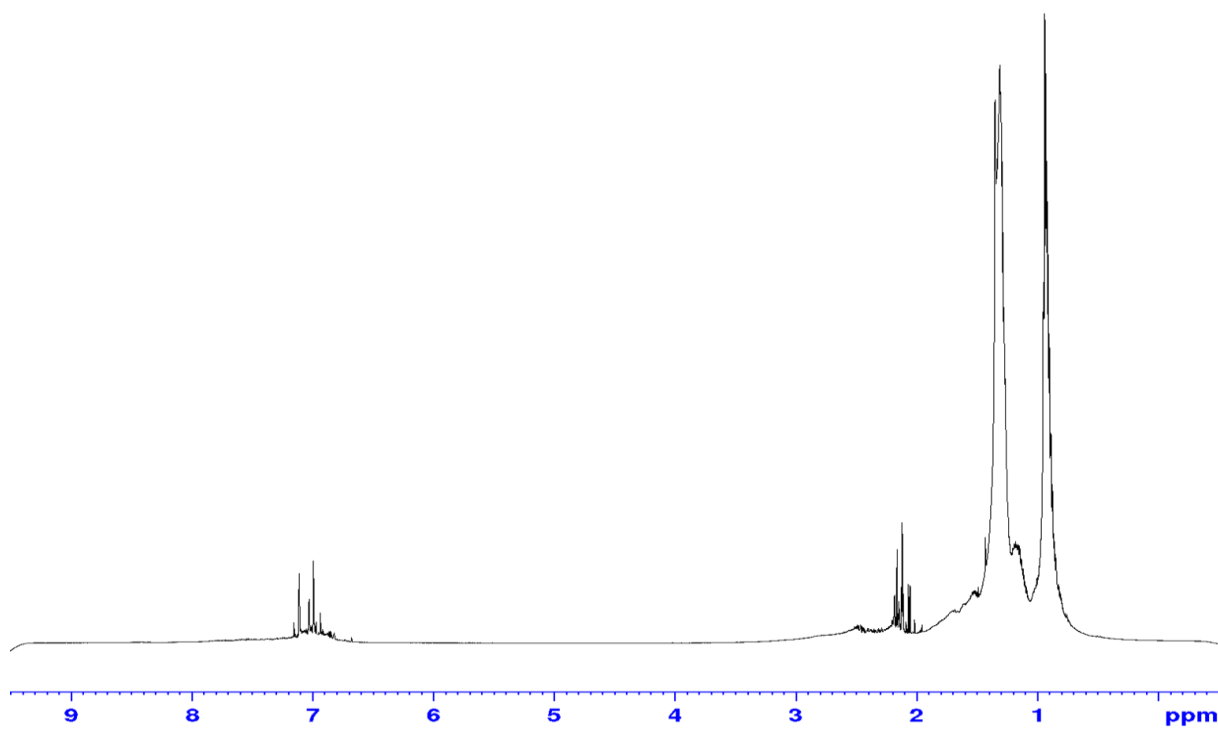
Slika D11. Spektar ^1H DOSY NMR uzorka sirove nafte **6**.Slika D12. Spektar ^1H NMR uzorka sirove nafte **7**.

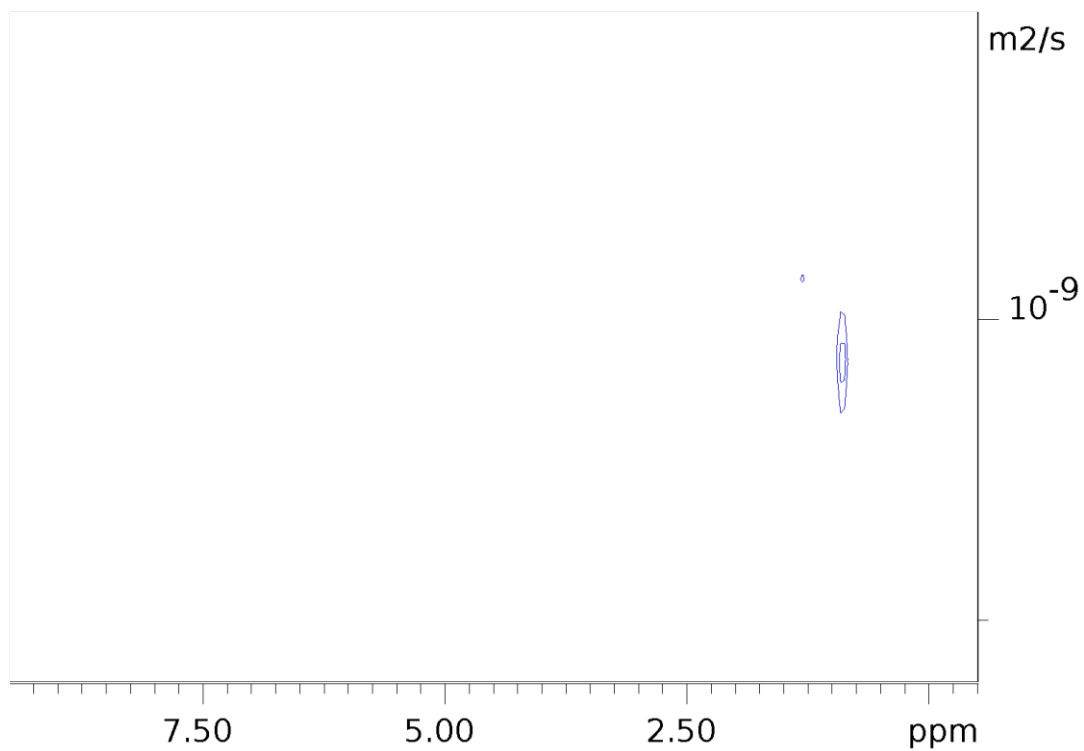
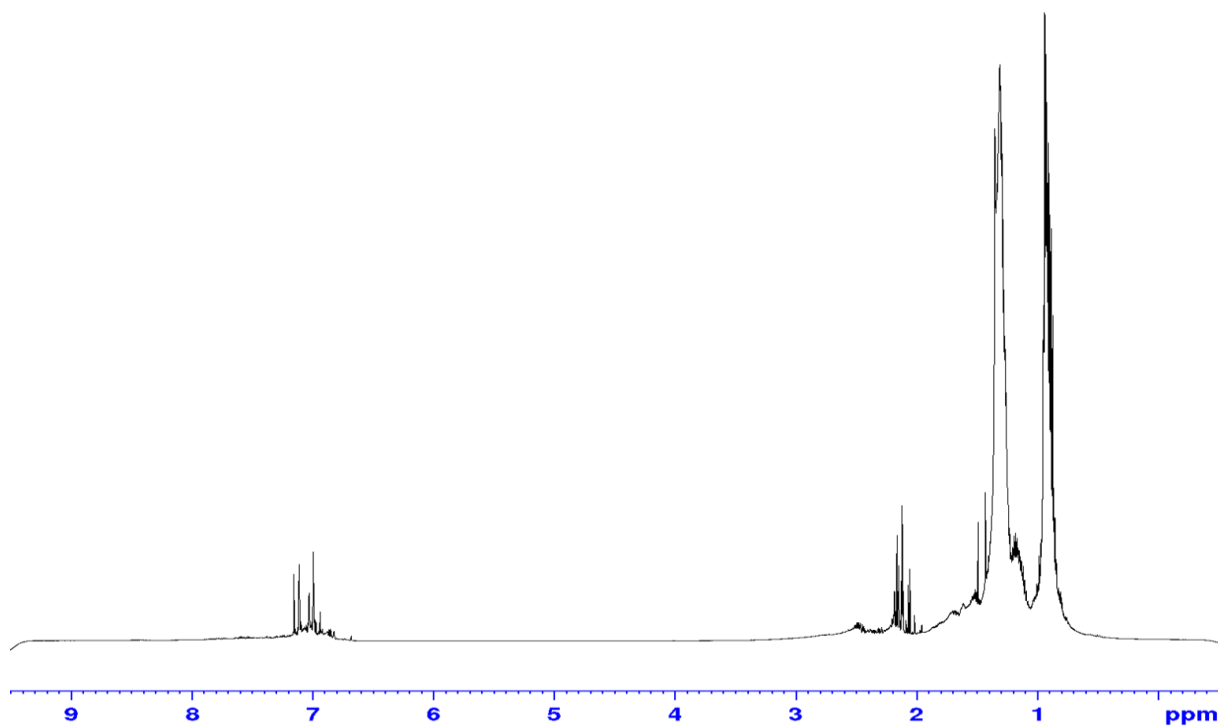
Slika D13. Spektar ¹H DOSY NMR uzorka sirove nafte 7.Slika D14. Spektar ¹H NMR uzorka sirove nafte 8.

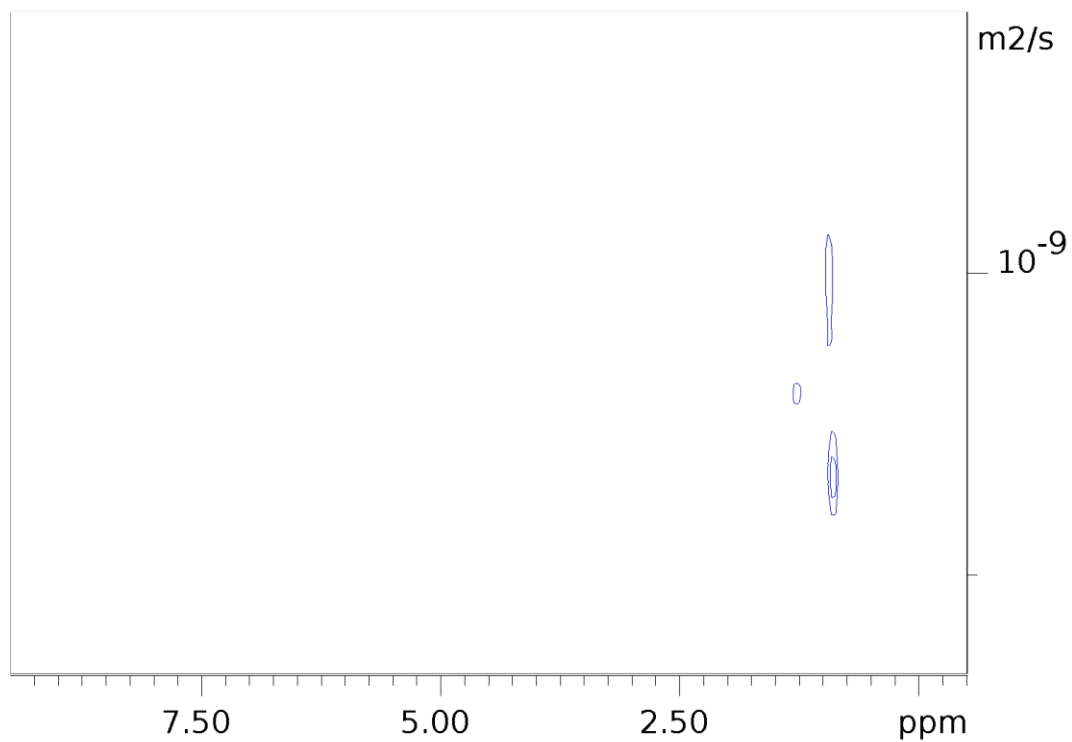
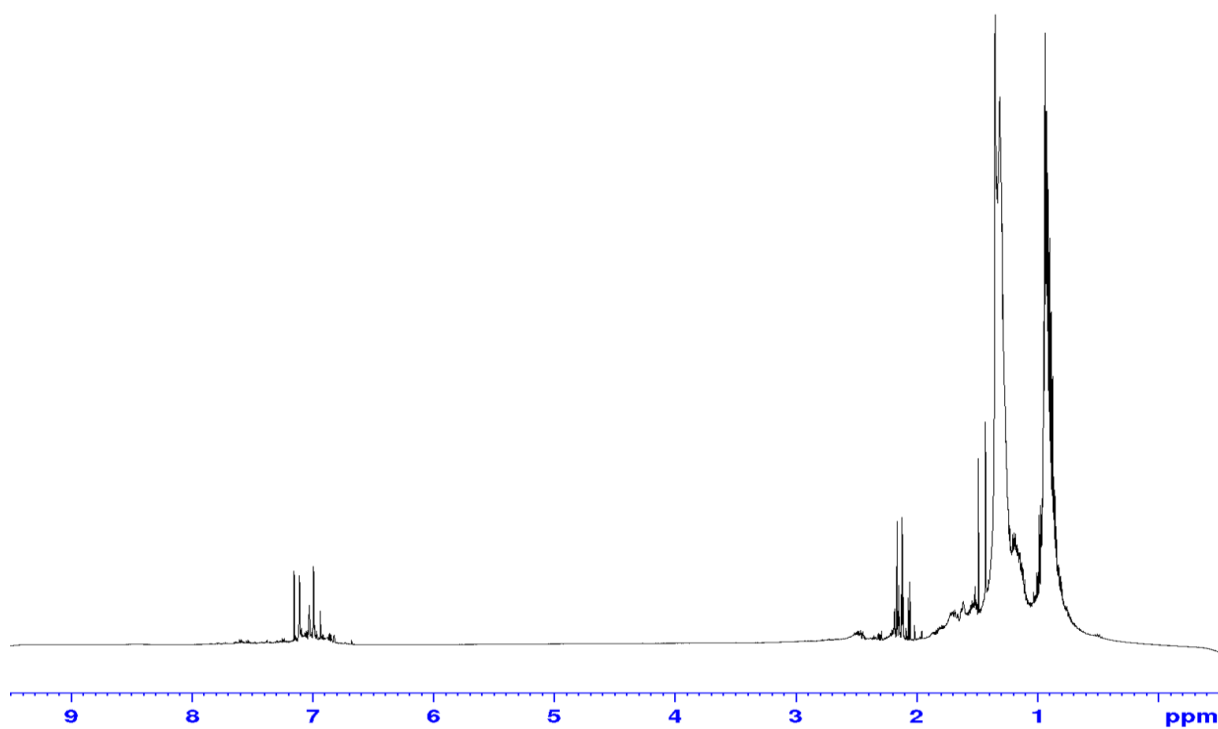


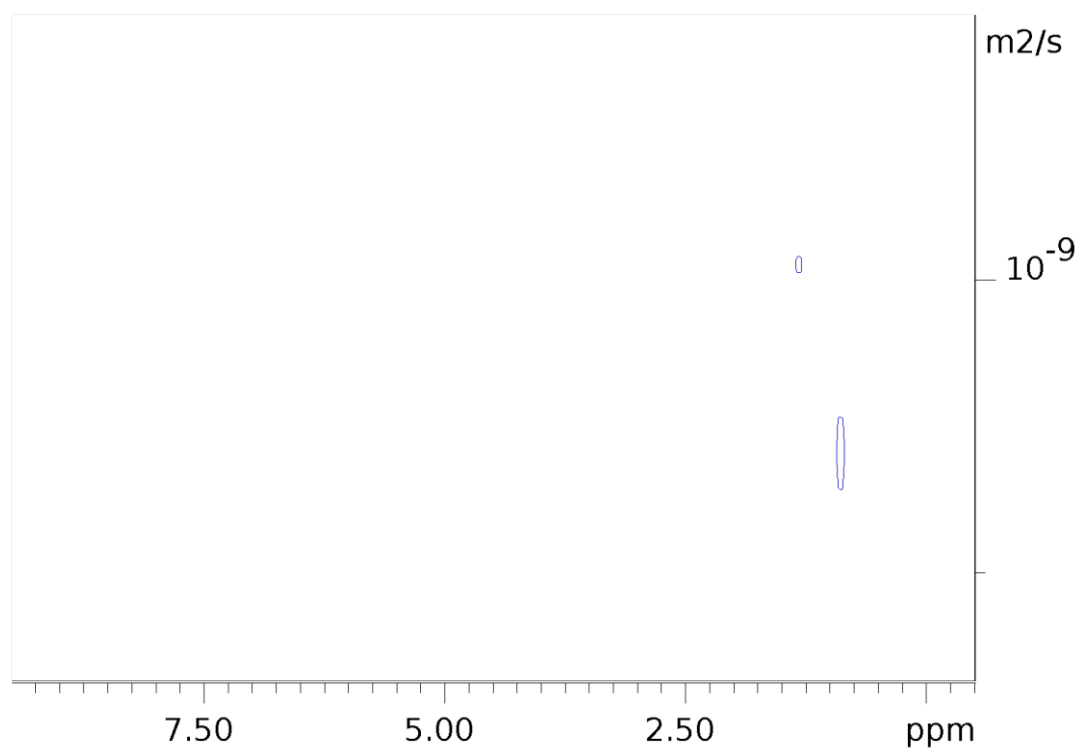
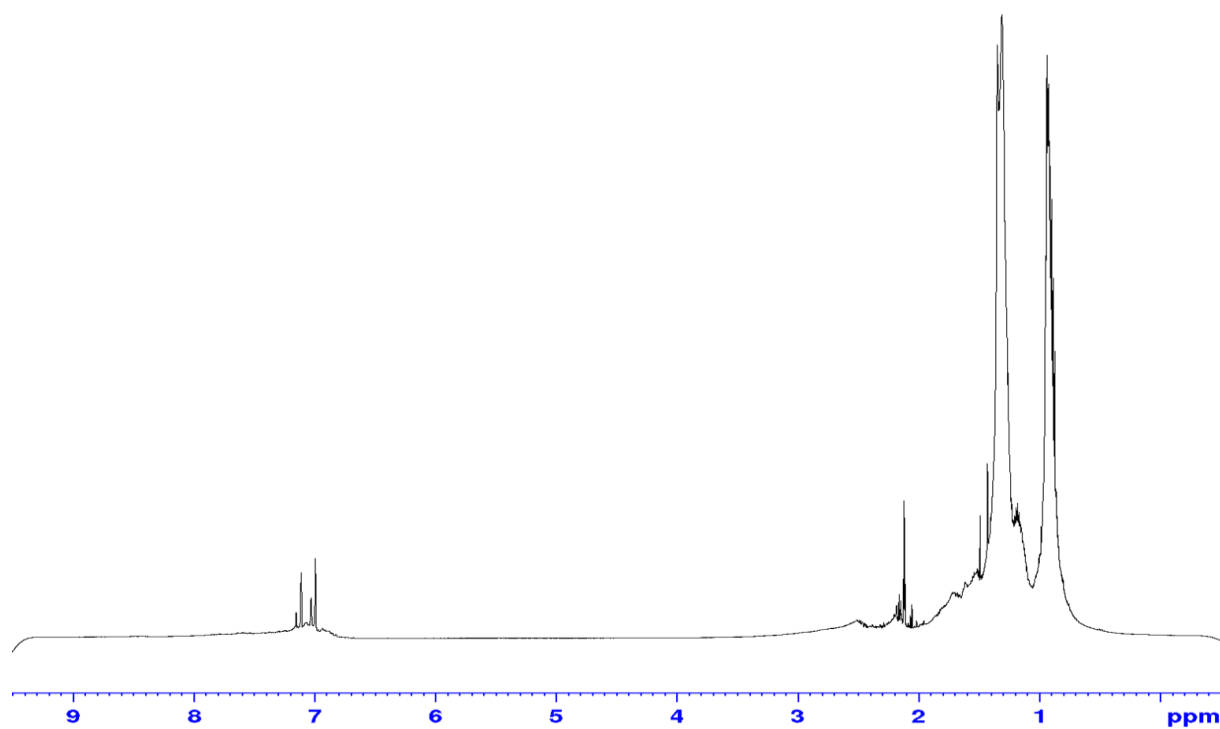
Slika

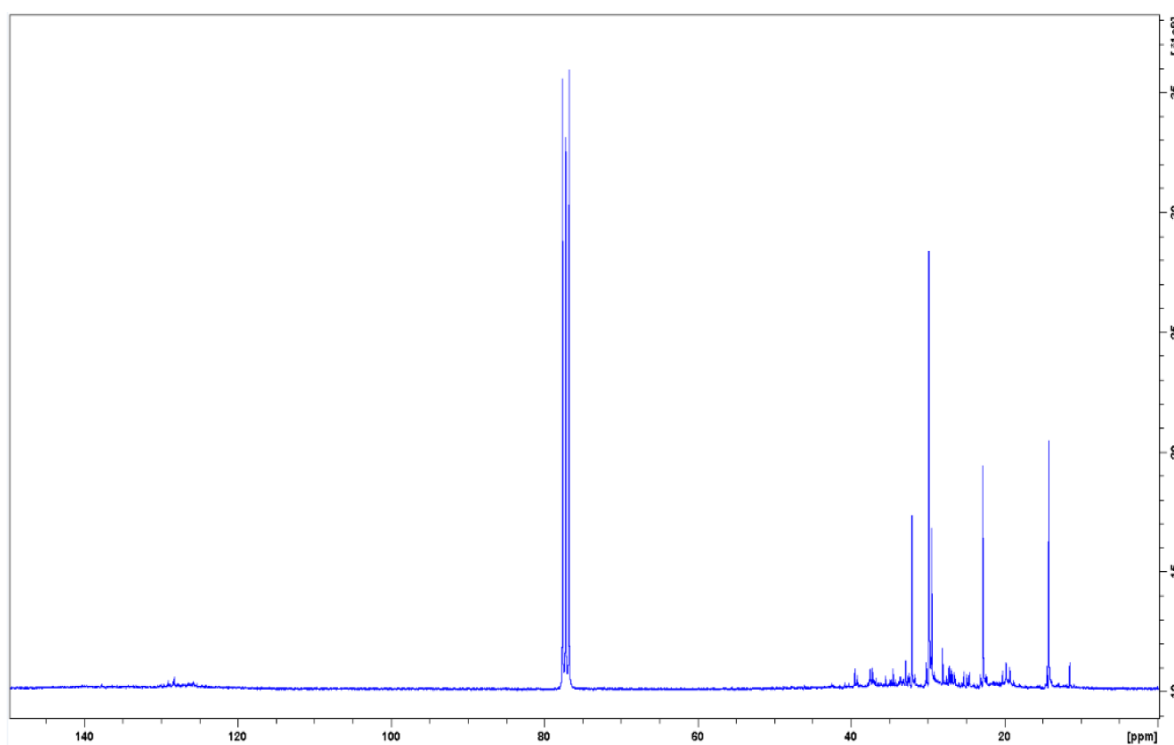
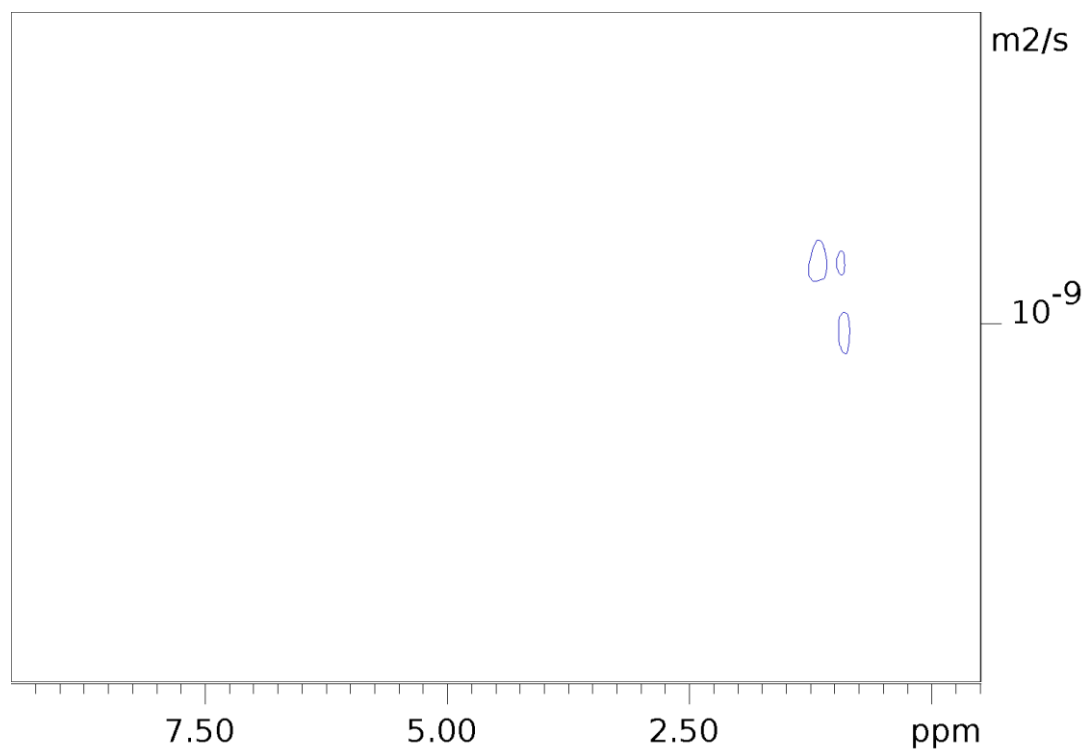
D15. Spektar ¹H DOSY NMR uzorka sirove nafte **8**.Slika D16. Spektar ¹H NMR uzorka sirove nafte **9**.

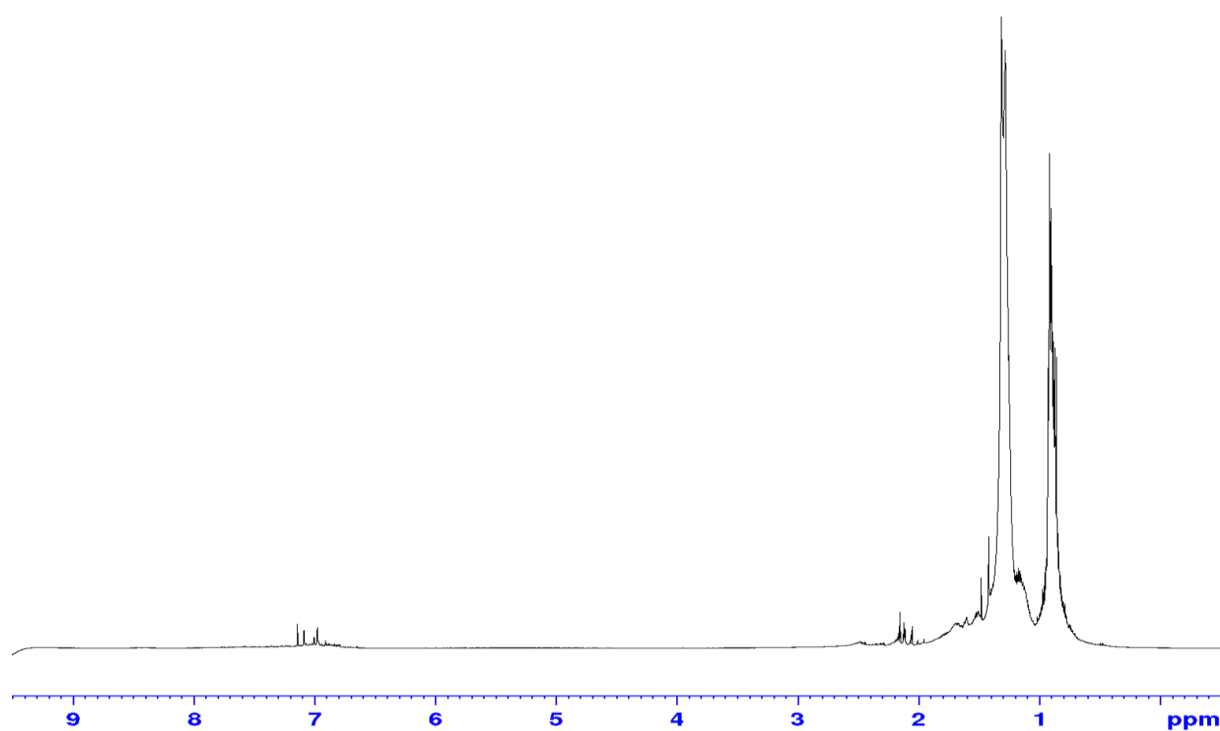
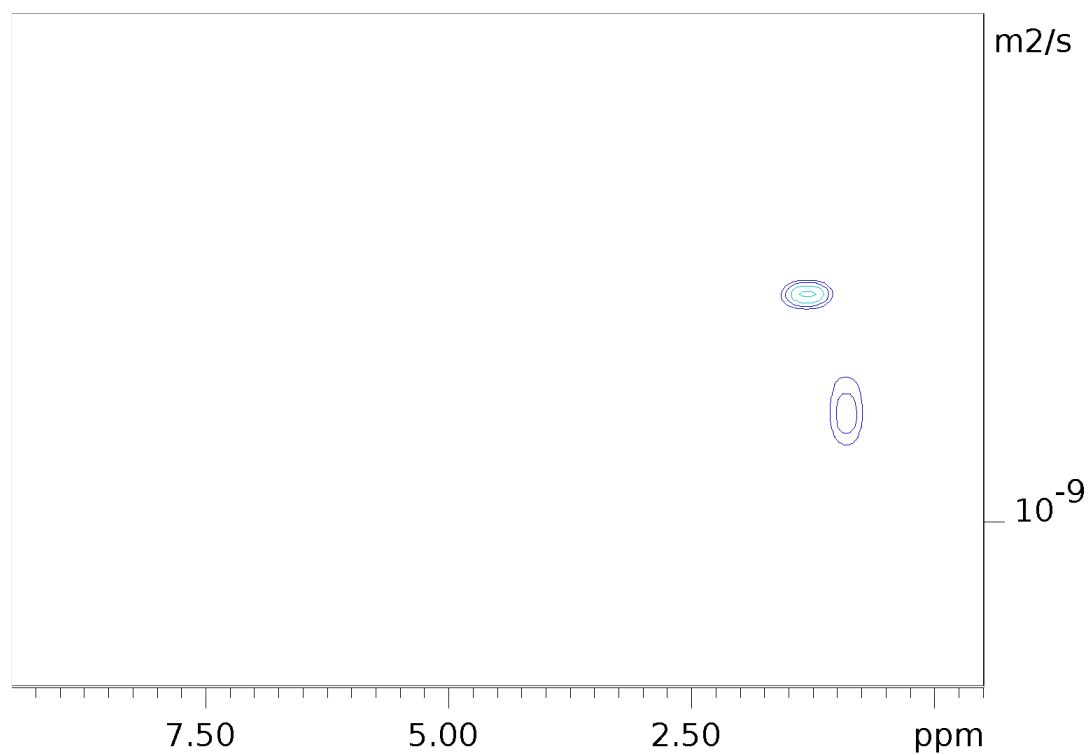
Slika D17. Spektar ¹H DOSY NMR uzorka sirove nafte **9**.Slika D18. Spektar ¹H NMR uzorka sirove nafte **10**.

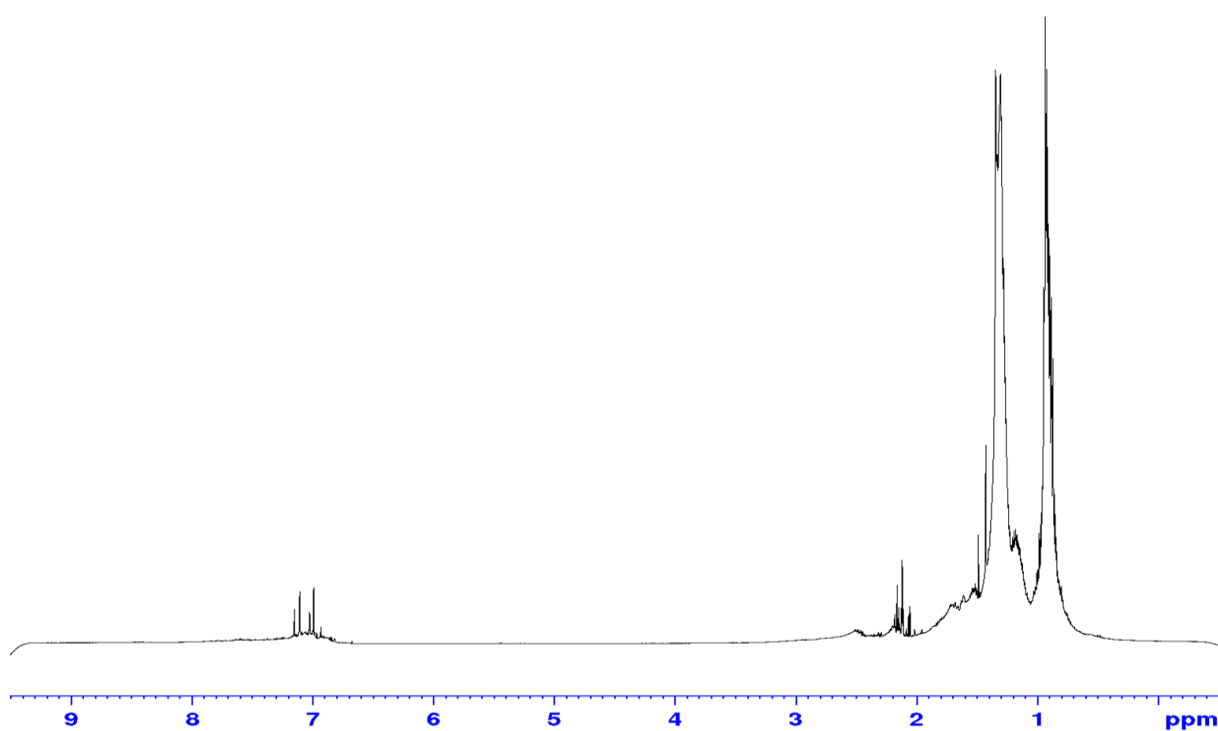
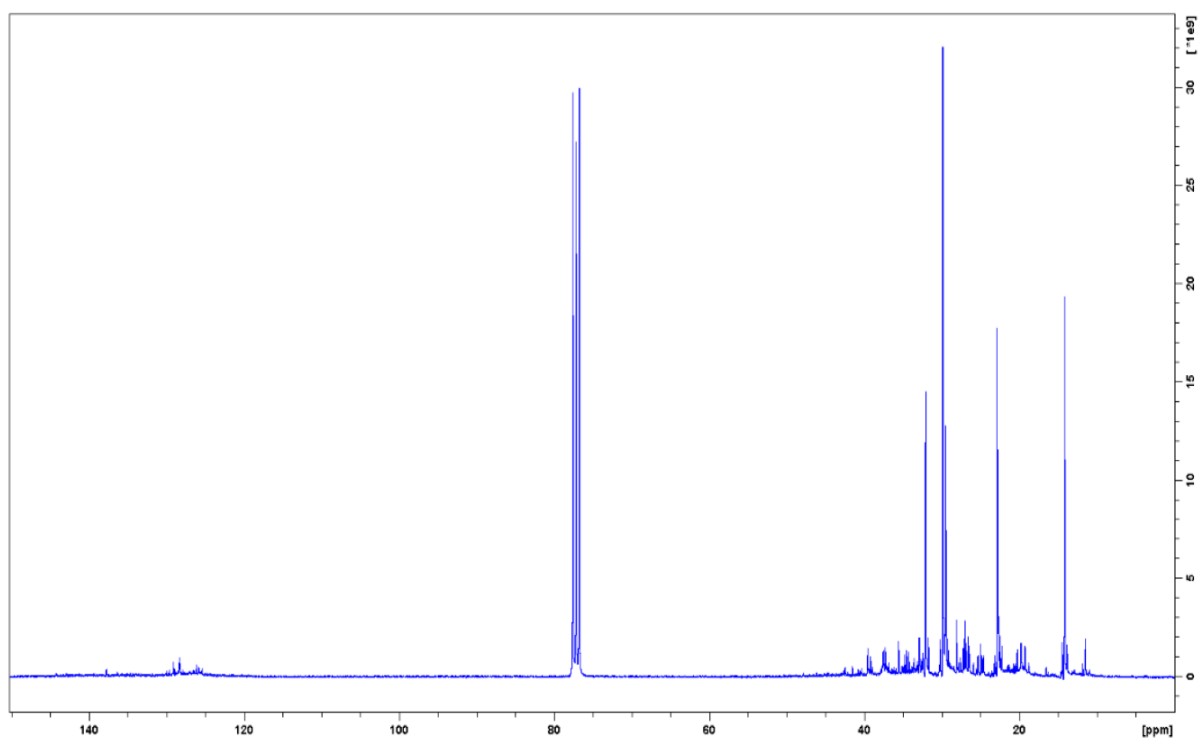
Slika D19. Spektar ¹H DOSY NMR uzorka sirove nafte **10**.Slika D20. Spektar ¹H NMR uzorka sirove nafte **11**.

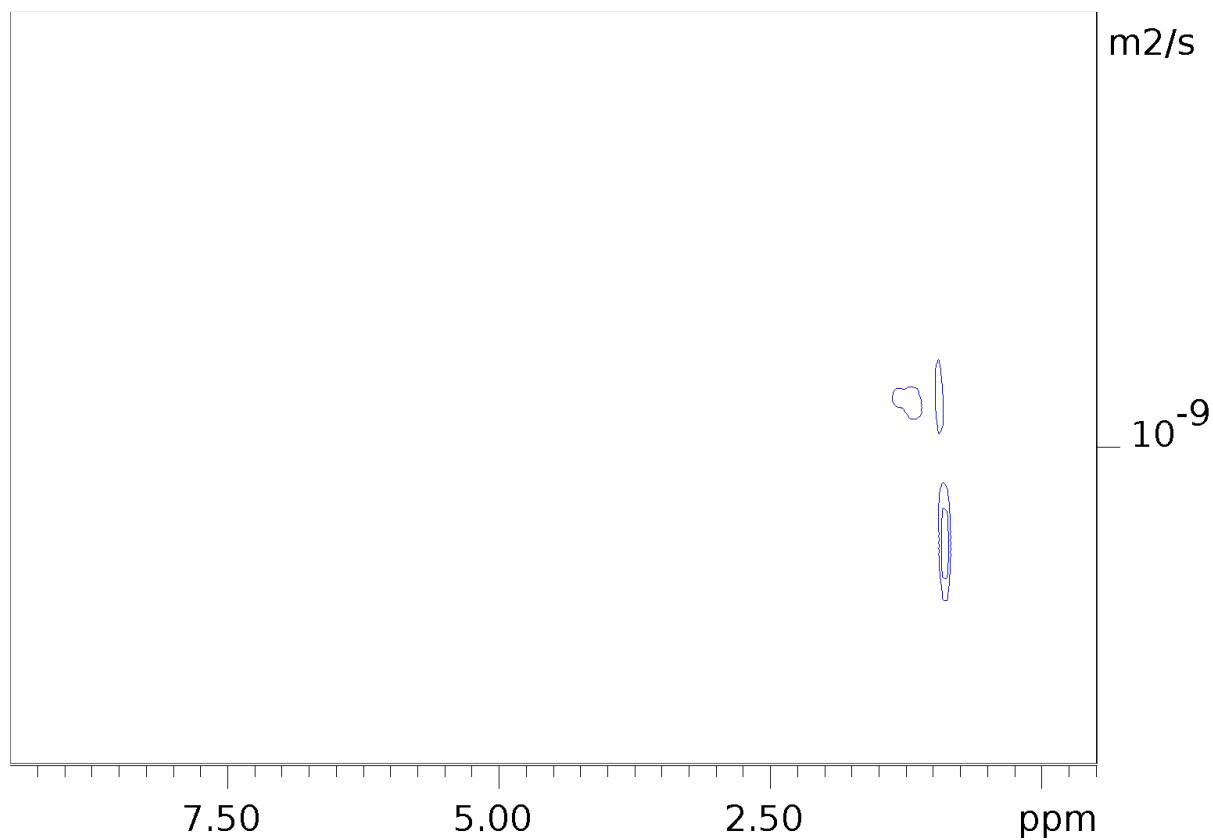
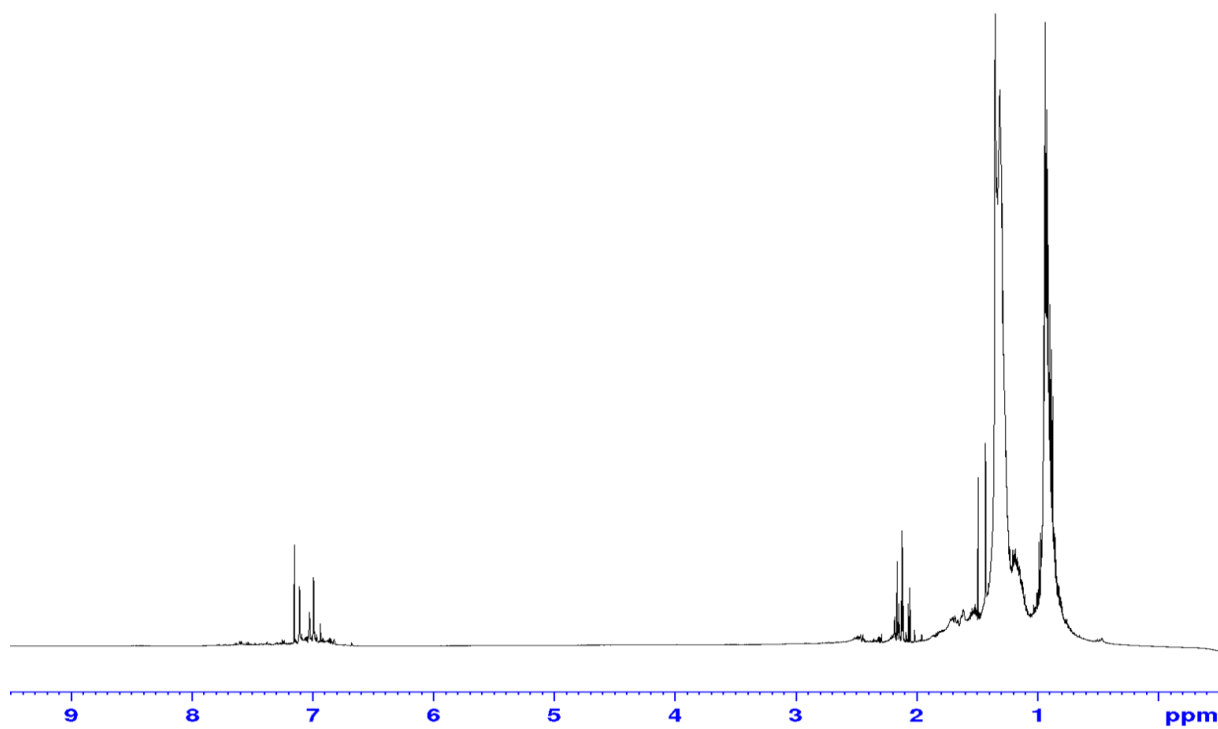
Slika D21. Spektar ¹H DOSY NMR uzorka sirove nafte **11**.Slika D22. Spektar ¹H NMR uzorka sirove nafte **12**.

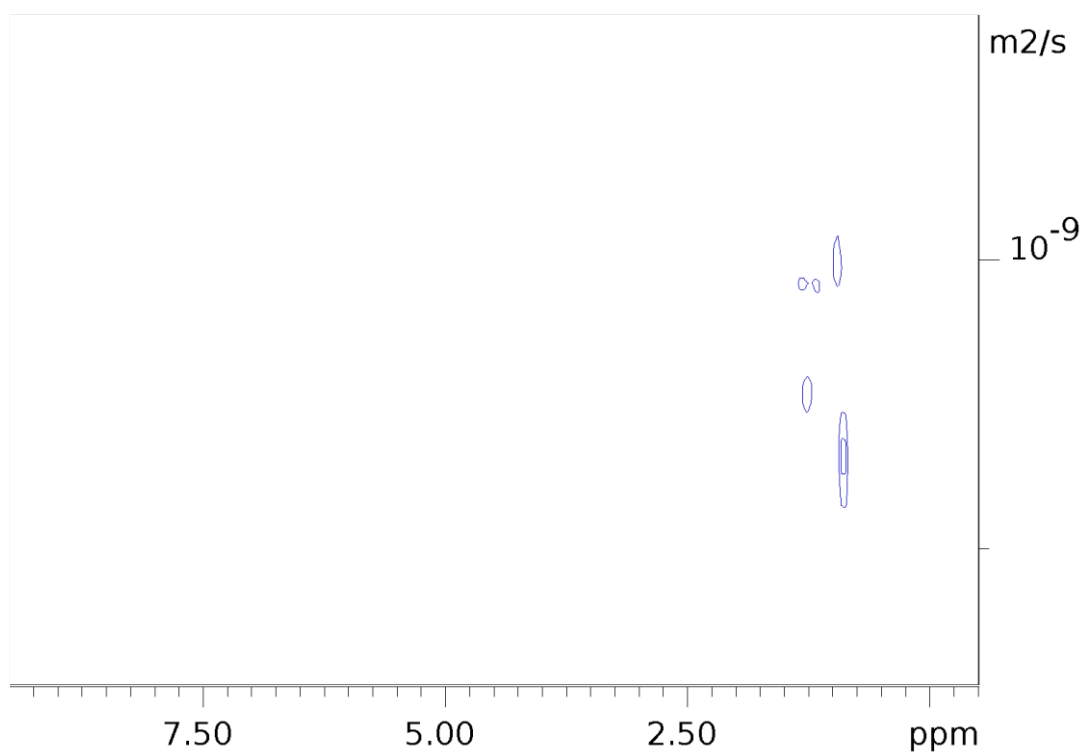
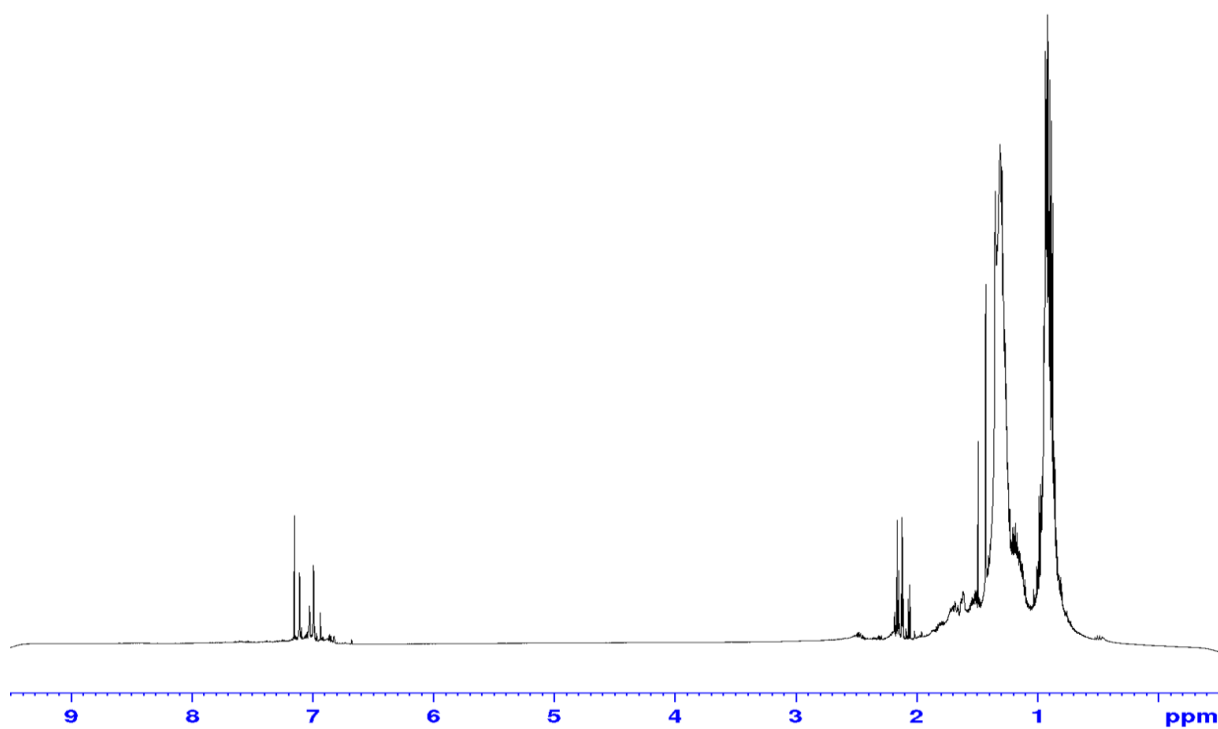
Slika D23. Spektar ¹H DOSY NMR uzorka sirove nafte **12**.Slika D24. Spektar ¹H NMR uzorka sirove nafte **13**.

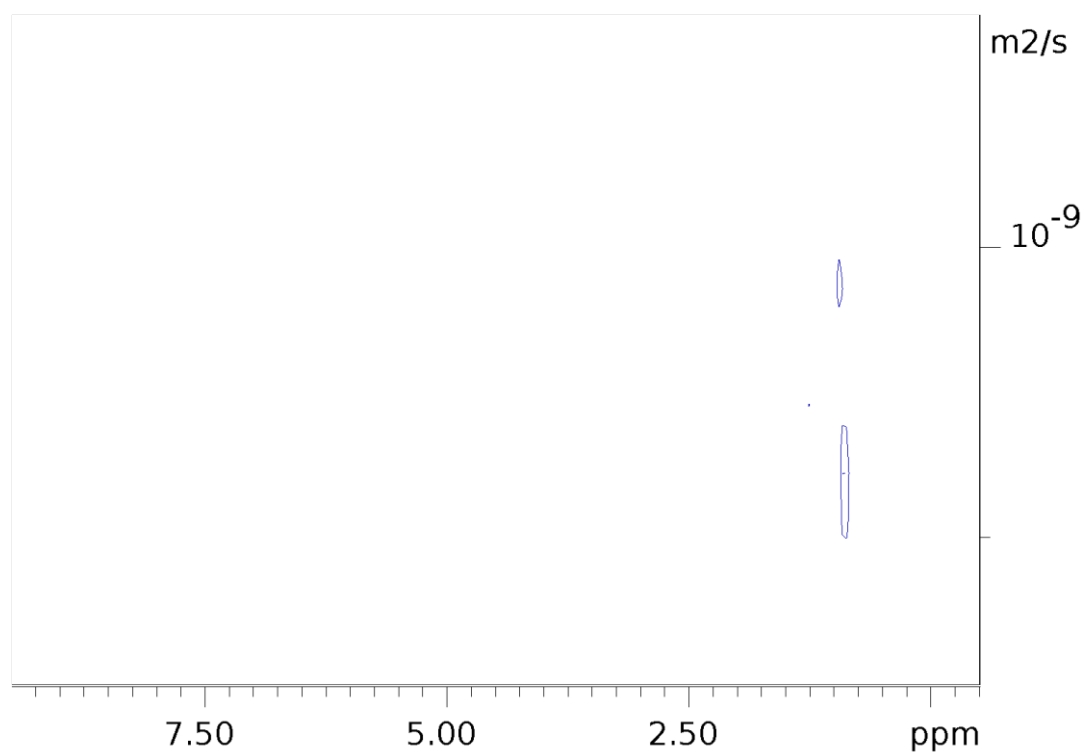
Slika D25. Spektar ^{13}C NMR uzorka sirove nafte **13**.Slika D26. Spektar ^1H DOSY NMR uzorka sirove nafte **13**.

Slika D26. Spektar ^1H NMR uzorka sirove nafte **14**.Slika D27. Spektar ^1H DOSY NMR uzorka sirove nafte **14**.

Slika D28. Spektar ^1H NMR uzorka sirove nafte **15**.Slika D29. Spektar ^{13}C NMR uzorka sirove nafte **15**.

Slika D30. Spektar ¹H DOSY NMR uzorka sirove nafte **15**.Slika D31. Spektar ¹H NMR uzorka sirove nafte **16**.

Slika D32. Spektar ¹H DOSY NMR uzorka sirove nafte **16**.Slika D33. Spektar ¹H NMR uzorka sirove nafte **17**.



Slika D34. Spektar ¹H DOSY NMR uzorka sirove nafte **17**.

§ 9. ŽIVOTOPIS

Osobni podaci

Ime i prezime: Dubravka Raljević (rođ. Lešić)
Datum i mjesto rođenja: 7. veljače 1984., Slavonski Brod

Obrazovanje

2002.-2010. Prirodoslovno-matematički fakultet, Kemijski odsjek
Mag. edu. chem. et bio.
Diplomski rad I – *Priprava bisoksalamidnih organogelatora*
(diplomski rad izrađen na Institutu Ruđer Bošković na
Zavodu za organsku kemiju i biokemiju u Laboratoriju za
supramolekularnu i nukleozidnu kemiju, mentor: Janja
Makarević)
Diplomski rad II – *Kromatografija u nastavi kemije*
(diplomski rad izrađen na Prirodoslovno-matematičkom
fakultetu na Zavodu za opću i anorgansku kemiju, mentor:
Draginja Mrvoš-Sermek)

1998.-2002. Prirodoslovno-matematička gimnazija Županja
1990.-1998. Osnovna škola Ivan Kozarac, Županja

Stipendija Stipendija Ministarstva znanosti, obrazovanja i sporta

Radno iskustvo

2020. - danas INA-industrija nafte, d.d., Zagreb/Kostrena
Projekt nadogradnje Rafinerije nafte Rijeka

2015.-2020. INA-industrija nafte, d.d., Zagreb
Održivi razvoj, zaštita zdravlja, sigurnosti i okoliša

2013. - danas Concawe, Buxelles, Belgija
Substance Identification and Management Group

2013. (1 mjesec) Slovnaft, Bratislava, Slovačka
On-the job rotation

2010.-2015. INA-industrija nafte, d.d., Kostrena
Kontrola kvalitete, Rafinerija nafte Rijeka

Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

D. Raljević, J. Parlov Vuković, V. Smrečki, Lj. Marinić Pajc, Utjecaj strukture molekula i aromatičnosti uzoraka sirovih nafti na oksidacijsku stabilnost, Simpozij studenata doktorskih studija PMF-a, Zagreb, 2020, Knjiga sažetaka, str. 129.

B. Pinević, T. Jednačak, D. Raljević, Lj. Marinić Pajc, L. Konjević, P. Novak, J. Parlov Vuković, Correlations between structural and stability parameters of crude oils and their residues, Adriatic NMR Conference, Mali Ston, 2019, Book of abstracts, str. 58.

Publikacije

D. Raljević, J. Parlov Vuković, V. Smrečki, Lj. Marinić Pajc, P. Novak, T. Hrenar, T. Jednačak, L. Konjević, B. Pinević, T. Gašparac, *Fuel*, **305** (2021) 121561.