

# Analiza asfaltena spektroskopskim metodama

---

Krizmanić, Elena

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

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:217:493315>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-25**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijски odsjek

Elena Krizmanić

Studentica 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

# **Analiza asfaltena spektroskopskim metodama**

## **Završni rad**

Rad je izrađen u Zavodu za analitičku kemiju

Mentor rada: prof. dr. sc. Predrag Novak

Neposredni voditelj rada: prof. dr. sc. Predrag Novak

Zagreb, 2024.



Datum predaje prve verzije Završnog rada:

15. srpnja 2024.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

20. rujna 2024.

Mentor rada: prof. dr. sc. Predrag Novak

Potpis:



## Sadržaj

<b>§ SAŽETAK.....</b>	<b>VII</b>
<b>§ 1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Asfalti .....</b>	<b>1</b>
<b>§ 2. ANALITIČKE METODE .....</b>	<b>4</b>
<b>2.1. Spektroskopija NMR .....</b>	<b>4</b>
2.1.1. Jednodimenzijske tehnike - $^1H$ i $^{13}C$ - NMR.....	4
2.1.2. Dvodimenzijske tehnike - DOSY (Diffusion-Ordered NMR Spectroscopy) .....	7
<b>2.2. SPEKTROMETRIJA MASA .....</b>	<b>9</b>
2.2.1. MALDI – TOF.....	9
2.2.2. $L^2MS$ - Two-Step Laser Desorption Ionization Mass Spectrometry.....	10
2.2.3. LDSPI-MS – Laser desorption single-photon ionization mass spectrometry .....	11
<b>2.3. INFRACRVENA SPEKTROKOPIJA.....</b>	<b>13</b>
2.3.1. FTIR - Fourier-transform infrared spectroscopy .....	13
<b>2.4. ZAKLJUČAK.....</b>	<b>15</b>
<b>§ 3. LITERATURNI IZVORI.....</b>	<b>XVI</b>



## § Sažetak

Asfalteni su složene molekule prisutne u teškim naftama i bitumenima, poznate po svojoj sklonosti prema agregaciji i formiranju stabilnih struktura koje mogu utjecati na svojstva i ponašanje naftnih proizvoda. Da bi se bolje razumjela njihova struktura i sastav, korištene su različite spektroskopske tehnike, uključujući NMR, spektrometriju masa i infracrvenu spektroskopiju (IR).

Kroz spektre NMR, identificirane su različite vrste ugljikovih i vodikovih jezgri unutar molekula asfaltena, što je omogućilo razlučivanje između alifatskih i aromatskih struktura. Utvrđeno je prisustvo velikih aromatskih jezgri s razgranatim alifatskim lancima, što je ključno za razumijevanje fizikalno-kemijskih svojstava asfaltena.

Spektrometrija masa, posebice LDSPI-MS (*Laser desorption single-photon ionization mass spectrometry*), korištena je za analizu molekulskih masa i kompozicije asfaltena. Analize MS pokazuju da asfalteni sadrže molekule s molekulskim masama iznad i ispod 1500 Da, bez značajnih trendova u osjetljivosti detekcije u odnosu na molekulsku masu. Ova tehnika također otkriva prisustvo različitih heteroatoma (poput sumpora, kisika i dušika) u strukturama asfaltena.

Spektroskopija IR pruža informacije o funkcijskim skupinama prisutnim u asfaltenima. Kombinacijom ovih spektroskopskih tehnika, dobiven je sveobuhvatan uvid u strukturu i sastav asfaltena, omogućujući bolje razumijevanje njihovih svojstava i ponašanja u različitim uvjetima. Ove metode potvrđuju Yen-Mullinsov model koji opisuje asfaltene kao složene molekule s velikim aromatskim jezgrama i razgranatim alifatskim lancima, koje sadrže različite heteroatome.



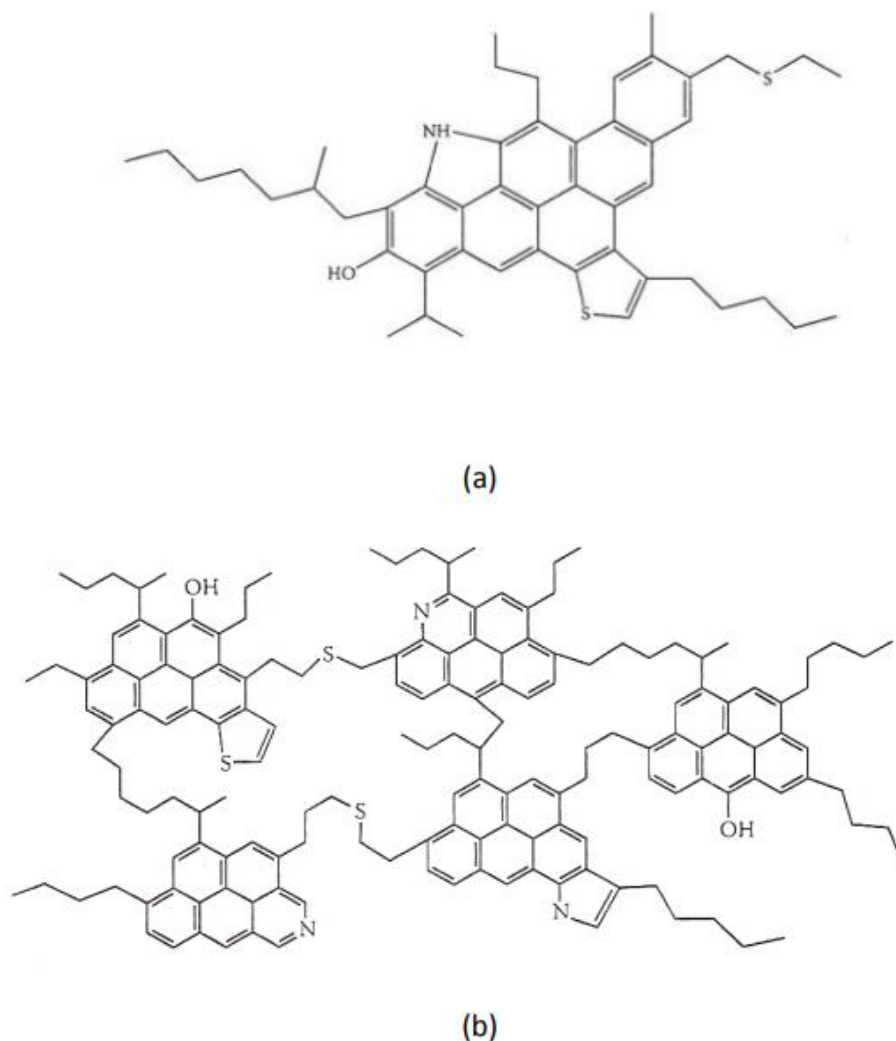
## § 1. UVOD

### 1.1. Asfalteni

Asfalteni su složena smjesa velikih organskih molekula s pretežno aromatskom strukturom, bogatom heteroatomima uključujući dušik, sumpor, kisik i tragove metala, poput nikla, vanadija i željeza. Najzastupljeniji elementi su ugljik i vodik, kojima je omjer C : H  $\approx$  1:1. Odgovaraju frakcijama koje su netopljive u parafinskim ugljikovodicima, poput n-heptana, ali su topljive u aromatima poput toluena. Asfalteni su najproblematičniji sastojci sirove nafte i imaju ključnu ulogu u svim aspektima njenog korištenja, uključujući proizvodnju, transport i rafiniranje. Pri visokim temperaturama, asfalteni se mogu polimerizirati, što dovodi do nastanka koksa ili asfaltnih ostataka. Čak i u niskim koncentracijama ( $\approx 50 \text{ mg L}^{-1}$ ), asfalteni imaju tendenciju agregiranja i taloženja, što uzrokuje velike probleme u naftnoj industriji<sup>1,2</sup>.

Struktura molekula asfaltena i veličina sustava aromatskih prstena bile su predmet brojnih rasprava među znanstvenicima. Još uvijek nije u potpunosti utvrđena točna kemijska struktura asfaltena, ali postoje dva različita predložena modela. Model otoka opisuje monomernu strukturu s molekulskom masom od 500-1000 Da, koja se sastoji od šest ili više aromatskih prstenova povezanih zajedno, okruženih brojnim alifatskim skupinama, i može sadržavati heteroatome. Model otočja (eng. archipelago) sugerira da su molekule asfaltena polimerne, sastavljene od pojedinačnih monomera polikondenziranih skupina s pet do sedam aromatskih prstenova, povezanih alifatskim bočnim lancima. Ovi lanci mogu također sadržavati polarne heteroatome povezane alifatskim bočnim lancima s mostovima koji mogu imati polarne heteroatome.<sup>1,2</sup>

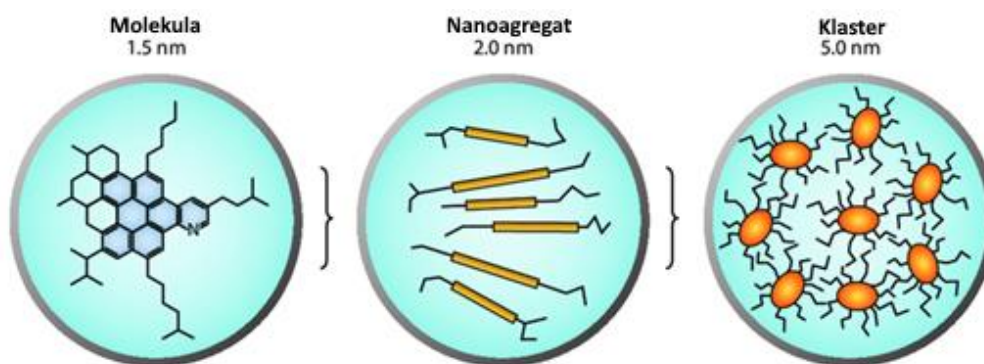
Jedna istraživačka grupa<sup>4</sup> proučavala je strukturu asfaltena spektroskopijom nuklearne magnetske rezonancije, spektrometrijom masa, rentgenskom difrakcijom i Ramanovom spektroskopijom te su pokazali da asfalteni različitog podrijetla imaju različit kemijski sastav i različitu strukturu. Klein i sur. su pomoću spektroskopije masa uz Fourier-transformiranu ionsko-ciklotronsku rezonanciju korištenjem ionizacije elektroraspršenjem i ionizacije elektronima utvrdili kako sastav asfaltena, osim o podrijetlu, ovisi i o načinu izolacije asfaltena iz nafte. Asfalteni izolirani smanjenjem tlaka sadrže više sumporovih spojeva, manje prstenova i dvostrukih veza od asfaltena izoliranih n-heptanom.<sup>3,4-6</sup>



**Slika 1.** a) model otoka strukture asfaltena b) model arhipelaga strukture asfaltena<sup>2</sup>

Dickie i Yen, a kasnije Mullins, predložili su model postupne agregacije asfaltena, poznat kao Yen-Mullinsov model, koji uključuje formiranje nanoagregata i klastera asfaltena (Slika 2). Prema Yen-Mullinsovom modelu, dominira otočni model molekula asfaltena s najvjerojatnijom molekulskom masom od oko 750 Da. Broj kondenziranih prstenova u policikličkim aromatskim ugljikovodicima (PAH) asfaltena istraživan je izravnim molekulskim snimanjem te analizom optičke apsorpcije i emisije u kombinaciji s proračunima molekularnih orbitala (MO). Ramanova spektroskopija također je dala slične rezultate o veličini PAH asfaltena. Ova istraživanja pokazala su da je najvjerojatniji broj kondenziranih prstenova sedam. Koristeći spektroskopiju Ramanovog raspršenja rendgenskih zraka (X-ray Raman scattering , XRS) pokazalo se da tip aromatskog ugljika koji dominira u asfaltenima je stabilniji

"sektet" ugljika, a ne izolirana dvostruka veza. Šest molekula asfaltena formira nanoagregat putem slaganja  $\pi - \pi$  njihovih jezgri PAH. Nanoagregati asfaltena mogu se dalje povezivati u klastere s brojem agregata od oko osam. Smatra se da alifatski bočni lanci oko jezgri PAH stvaraju steričnu odbojnost koja ograničava broj agregata. Procjenjuje se da veličine nanoagregata i klastera asfaltena iznose oko 2 i 5 nm. Novija istraživanja sugeriraju da je agregacija asfaltena kumulativni učinak različitih međumolekulskih interakcija, uključujući kiselo-bazne interakcije, vodikove veze, komplekse metalne koordinacije, hidrofobne džepove, aromatsko slaganje  $\pi - \pi$  itd. Takva višestruka kooperativna povezivanja objašnjavaju porozne strukture agregata asfaltena s različitim veličinama i oblicima, pokazujući polidisperznost u populaciji.<sup>1,5,6</sup>



**Slika 2.** Prikaz Yen-Mullinsovog modela i formiranje nanoagregata i agregacijskih klastera pri visokim koncentracijama

Više instrumentnih analitičkih tehnika korišteno je za istraživanje sastava, strukture i svojstava agregacije asfaltena, kao što su rendgenska difrakcija, spektrometrija masa, plinska kromatografija, skenirajuća elektronska mikroskopija, transmisijska elektronska mikroskopija, infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom, nuklearna magnetska rezonancija (NMR), itd.<sup>7</sup>

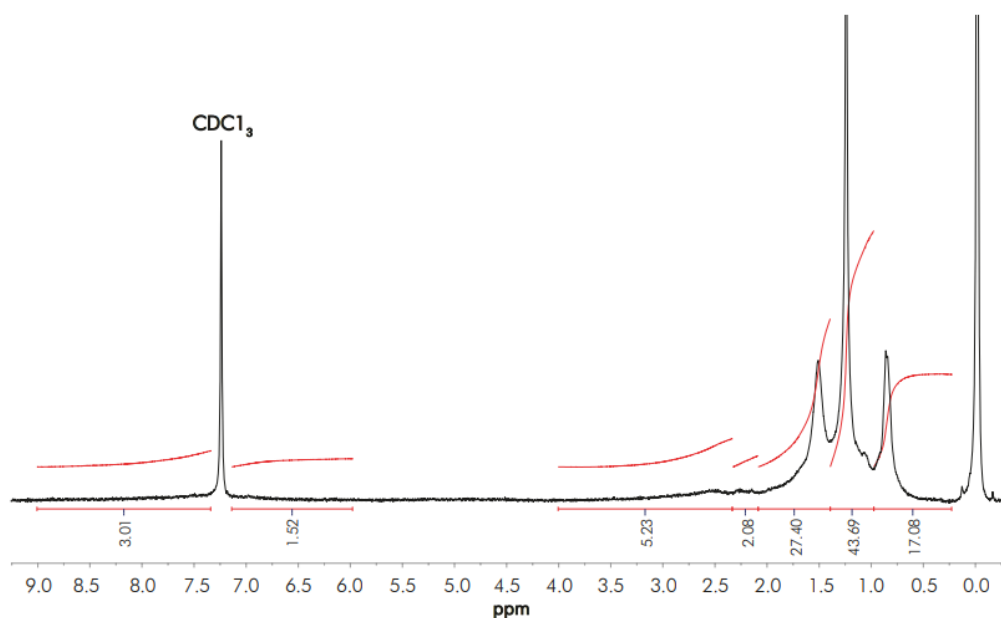
## § 2. ANALITIČKE METODE

### 2.1. Spektroskopija NMR

Mnoge istraživačke skupine proučavale su strukturu i ponašanje asfaltena koristeći jednodimezijske i dvodimezijske tehnike NMR. Spektroskopija NMR je jedna od najmoćnijih metoda za određivanje strukture molekula. Budući da su asfalteni složena smjesa, spektri NMR asfaltena ne pokazuju trend kao što se dobiva za čiste uzorke. spektri NMR su podijeljeni na regije, pri čemu je svaka regija dodijeljena određenoj kemijskoj skupini u uzorku. Integrirane površine su proporcionalne relativnoj količini kemijskih skupina u uzorku.<sup>7,8</sup>

#### 2.1.1. Jednodimezijske tehnike - $^1\text{H}$ i $^{13}\text{C}$ - NMR

Molina i suradnici su pokazali da uzorci asfaltena izolirani iz različitih sirovih nafti na naftnom polju Colorado imaju znatno različite molekulske strukture, unatoč istom geološkom podrijetlu. U tom istraživanju, uzorci asfaltena su karakterizirani pomoću  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$ -NMR spektroskopije.<sup>7,8</sup>

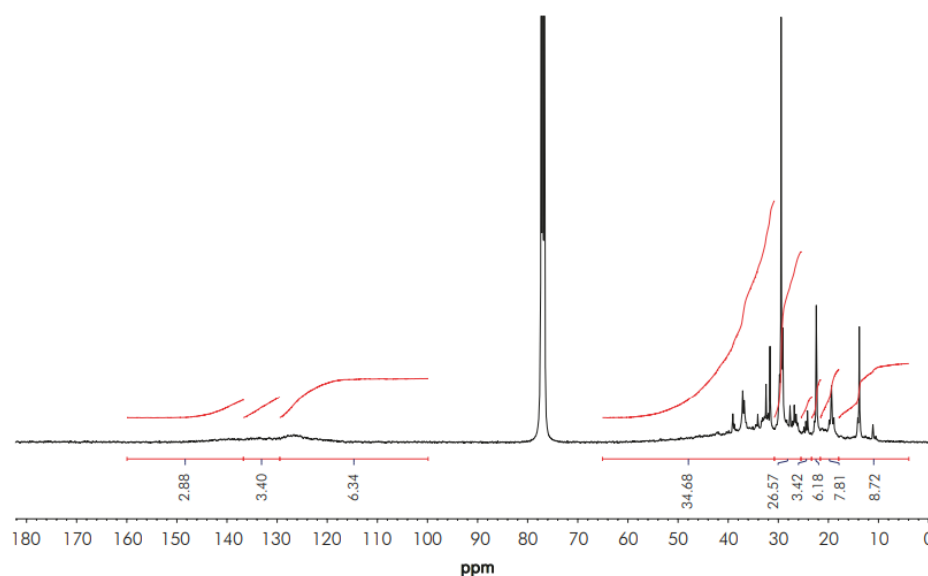


Slika 3. spektar  $^1\text{H}$ -NMR uzorka asfaltena iz Colorada<sup>8</sup>

Spektar  $^1\text{H-NMR}$  karakteriziran je slabim signalom aromatskih vodika, u rasponu od 6,0 do 9,0 ppm. U ovoj regiji pojavljuje se signal otapala, tj.  $\text{CDCl}_3$  (7,24 ppm, Slika 3). Regija u kojoj se pojavljuju alkilni vodici (0,1 do 4,0 ppm), uključujući parafinske i naftenske vodike, može se analizirati kako bi se dobile informacije o prosječnom broju ugljika po alkilnom lancu. Koristeći Dickinsonovu jednadžbu (1), prosječan broj ugljika po alkilnom bočnom lancu ( $n$ ) može se izračunati iz integriranih regija u spektru  $^1\text{H-NMR}$ .

$$n = \frac{H_\alpha + H_\beta + H_\gamma}{H_\gamma} \quad (1)$$

Gdje  $H_\alpha$  odgovara vodicima u skupinama  $\text{CH}_3$  udaljenim više od tri veze od aromatske jezgre, pojavljujući se u rasponu od -1,0 do 1,0 ppm,  $H_\beta$  su vodici u skupinama  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  i  $\text{CH}$  na dvije ili više veza od aromatskih jezgri, pojavljujući se od 1,0 do 2,0 ppm, dok su  $H_\gamma$  vodici u skupinama  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  i  $\text{CH}$  direktno vezanim za aromatske jezgre, pojavljujući se u regijama od 2,0 do 4,0 ppm. U regijama od 6,0 do 9,0 ppm detektiraju se signali aromatskih vodika. Izračunata vrijednost  $n$  iznosila je 5,11, što ukazuje da je prosječan broj ugljika po alkilnom lancu blizu pet. Spektar  $^1\text{H-NMR}$  pokazuje parafinsku prirodu uzorka, a signale treba analizirati na temelju sastava parafinskih i naftenskih zasićenih skupina u uzorku asfaltena iz Colorada. Analizu prosječnih molekulskih parametara treba provesti u kombinaciji s  $^1\text{H-}$  i  $^{13}\text{C-NMR}$ , uzimajući u obzir da je integrirana površina kvantitativna.<sup>8</sup>



Slika 4. spektar  $^{13}\text{C-NMR}$  uzorka asfaltena iz Colorada<sup>8</sup>

Spektar  $^{13}\text{C}$ -NMR u otopini asfaltena iz Colorada prikazan je na slici 4. Analizom integriranih površina aromatskih (85-160 ppm) i alkilnih (3,0-78 ppm) regija, izračunat je faktor aromatičnosti ( $f_a$ ):

$$f_a = \frac{C_{Ar}}{C_{Ar} + C_{Al}} \quad (2) ,$$

gdje  $C_{Ar}$  označava integriranu površinu aromatskih ugljika u rasponu od 85 do 160 ppm, dok  $C_{Al}$  predstavlja integriranu površinu alkilnih ugljika u rasponu od 3 do 78 ppm. Vrijednost  $f_a$  iznosi 0,42, što je niže u usporedbi s drugim uzorcima asfaltena iz srednje i teške sirove nafte. Regija u kojoj se pojavljuju aromatski ugljici može se podijeliti na tri dijela: od 85,0 do 129,2 ppm, koja sadrži protonirane aromatske ugljike, olefinske ugljike i ugljike u benzonaftenskim i alifatskim fragmentima te perikondenzirane ugljike; od 129,2 do 137,0 ppm, koja sadrži aromatske ugljike vezane uz metilne skupine i katakondenzirane ugljike; te od 137,0 do 160,0 ppm, koja sadrži neprotonirane aromatske ugljike zamijenjene alkilnim lancima. Iz spektra  $^1\text{H}$ -NMR može se izračunati broj aromatskih vodika ( $H_{Ar}$ ), koji iznosi 3,27, određen iz  $(H_2 + H_3 \cdot \frac{52,1}{100})$ , gdje je  $H_{Ar}$  jednak broju protoniranih aromatskih ugljika ( $C_{Ar}$ ), pa je moguće izračunati broj aromatskih perikondenziranih ugljika (3,41) te aromatskih katakondenziranih ugljika (2,20) koristeći odgovarajuće regije u spektru.

Korištenjem regije na niskim frekvencijama gdje se pojavljuju zasićeni ugljici, moguće je dobiti nove strukturne podatke. Izračunati broj ugljika u metilnim skupinama je 5,24. Ukupan broj zasićenih ugljika izračunat je iz integriranih regija između 3,0 i 78,0 ppm, što iznosi 22,83. Tako možemo dobiti novi prosječni broj ugljika po alkilnom lancu, gdje je  $n$  omjer ukupnog broja ugljika i ugljika u skupinama  $\text{CH}_3$ , što iznosi 4,37. Ovaj rezultat se razlikuje od onog dobivenog pomoću  $^1\text{H}$ -NMR podataka i Dickinsonove metode. Strukturno objašnjenje za to može biti prisutnost razgranatosti u zasićenim lancima. Pod pretpostavkom da zasićeni bočni lanci u asfaltenima slijede opću formulu  $C_nH_{2n+2}$ , iz ukupnog broja zasićenih ugljika moguće je izračunati teoretski broj vodika, koji iznosi 47,66. Iz spektra  $^1\text{H}$ -NMR, broj vodika u zasićenim ugljicima iznosi 47,68. Rezultati su kompatibilni i sugeriraju da prisutnost nezasićenja ( $\text{C}=\text{C}$ ) nije moguća, a prisutnost naftenskih prstenova je zanemariva.

Analiza strukture asfaltena provedena je i pomoću spektroskopije  $^{13}\text{C}$  NMR u kombinaciji sa tehnikom DEPT (distortionless enhancement by polarization transfer). DEPT-135 NMR korišten je za procjenu količine protoniranog aromatskog ugljika, omogućujući tako određivanje stupnja aromatičnosti. Istraživanja koja su koristila DEPT - 45 NMR za mjerenje relativne količine neprotoniranog i protoniranog ugljika u aromatskoj regiji spektra identificirali su unutarnji “bridgehead“ ugljik kao značajnu komponentu asfaltena, što je ključno za točno određivanje broja kondenziranih prstenova. Analiza podataka  $^{13}\text{C}$  - NMR pokazala je da su molekule asfaltena dobivene iz ugljena manje nego one iz sirove nafte. Zbog preklapanja signala ugljika u spektrima  $^{13}\text{C}$  – SPE (single pulse excitation) između 108 i 129,5 ppm, provedeni su DEPT-45 eksperimenti. Majumdarova istraživačka skupina koristila je HSQC-NMR kako bi razjasnila preklapajuće signale u jednodimenzijskim spektrima NMR. Ovo istraživanje bavilo se strukturnim parametrima asfaltena, uključujući veličinu aromatskih klastera, broj supstitucija po klasteru i prosječnu duljinu alifatskih lanaca. Rezultati su pokazali da svaki poliaromatski klaster sadrži 6-7 aromatskih prstenova, što je u skladu s Yen-Mullinsovim modelom. Veličina klastera nanoagregata asfaltena procijenjena je mjerenjem  $T_1$  i  $T_2$  relaksacijskih vremena protona. Prosječna molekularna težina asfaltena iznosila je približno 720 g/mol.<sup>7-9</sup>

### 2.1.2. Dvodimenzijske tehnike - DOSY (Diffusion-Ordered NMR Spectroscopy)

Mnoge istraživačke skupine primijenile su spektroskopiju DOSY - NMR kako bi proučile strukturu, prosječnu veličinu i agregaciju asfaltena. Jedno istraživanje koristilo je eksperimente  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  i  $^1\text{H}$  DOSY - NMR za analizu odnosa između strukturnog tipa (model otoka ili arhipelaga) i agregacijskih svojstava triju različitih asfaltena. Rezultati su pokazali prevladavajući tip otoka i formiranje nano-, mikro- i makroagregata.

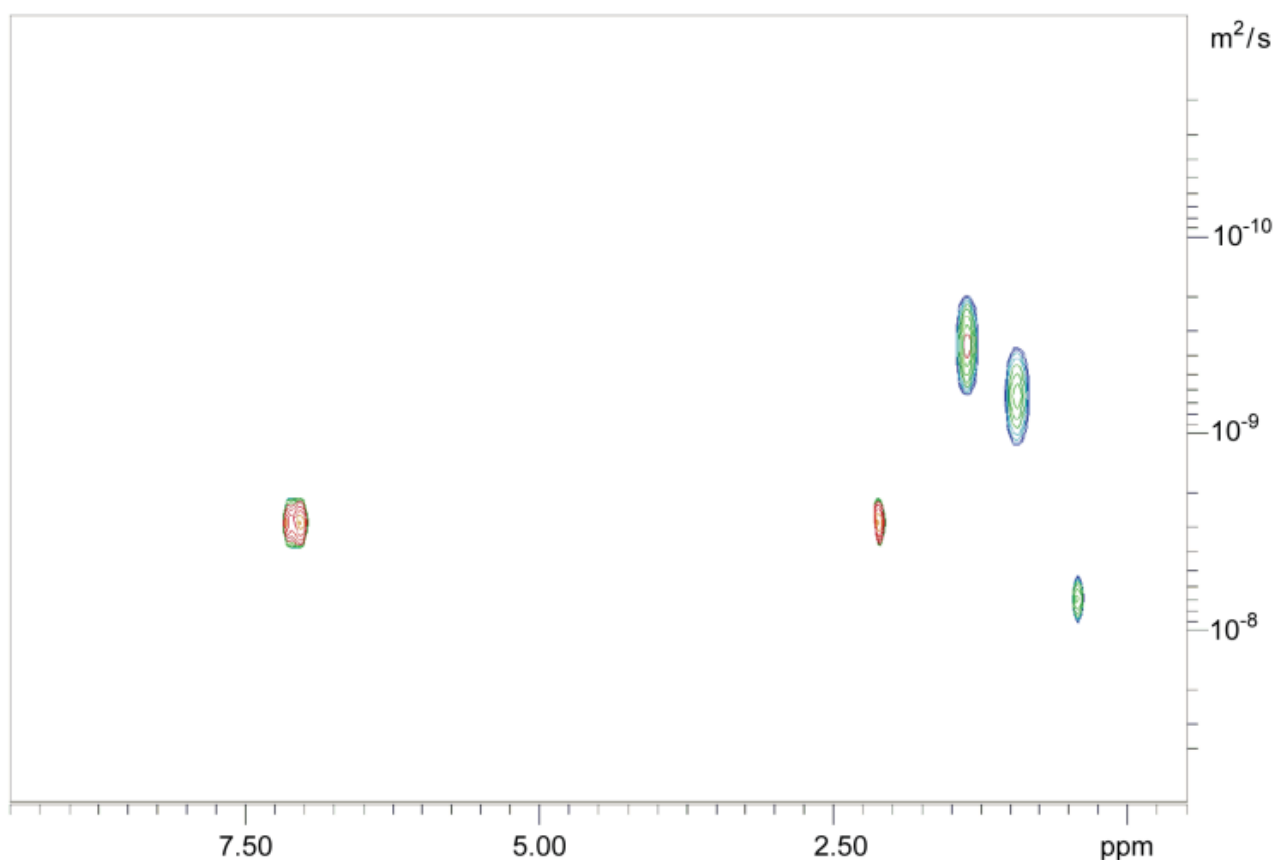
Tehnika DOSY također je primijenjena na asfaltene iz različitih izvora, pri čemu je opaženo da se agregacija odvija u dva koraka, formirajući nano- i makroagregate. Autori su zaključili da spektroskopija DOSY može pružiti i fizikalne i kemijske informacije o uzorcima asfaltena.

Kawashima i suradnici istraživali su utjecaj koncentracije asfaltena na veličinu agregata koristeći tehniku “pulsed field gradient spin-echo  $^1\text{H}$  NMR”. Otkrili su dvije vrste agregata:

male do srednje agregate pri koncentraciji od 0.1–1 g/L te srednje agregate pri koncentraciji od 10–30 g/L.

Lisitz i suradnici koristili su tehnike DOSY i  $^1\text{H}$  NMR za proučavanje molekulske dinamike početnog stanja agregacije asfaltena. Pri niskim koncentracijama (0.05–2.1 g/L u toluenu) utvrdili su početak agregacije na 0.2 g/L i procijenili 20 do 27 molekula po agregatu.

Teorijska istraživanja sugeriraju da je otočni model prikladan za objašnjenje formiranja nanoagregata asfaltena, dok arhipelaške strukture ne agregiraju značajno. Međutim, simulacije molekulske dinamike pokazale su da se asfalteni kontinuirano agregiraju bez jasnih dokaza za formiranje nanoagregata, što je u suprotnosti s eksperimentalnim podacima NMR. Daljnji eksperimenti potrebni su za potpuno razumijevanje strukture i fenomena agregacije asfaltena.<sup>7,10,11</sup>



**Slika 5.** Tipični spektar DOSY -  $^1\text{H}$  - NMR uzorka asfaltena<sup>7</sup>



## 2.2. SPEKTROMETRIJA MASA

### 2.2.1. MALDI – TOF

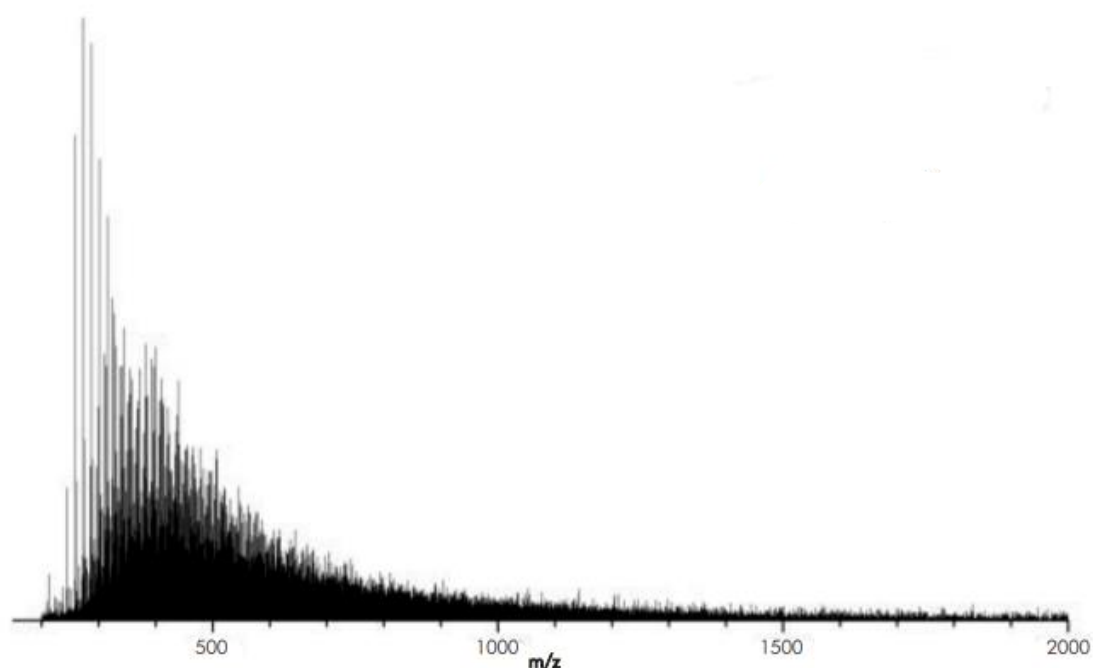
Asfalteni su prikazani na slici 6. Primijećeno je da spektri pri višim energijama lasera po pulsu i TOF (time-of-flight) spektri pokazuju prisustvo molekulskih iona s većim masama, koji potječu od desorpcije dimera, trimera i tetramera asfaltena, uz naknadnu ionizaciju. Nasuprot tome, pri nižim energijama lasera po pulsu, iako iznad praga ionizacije, u TOF spektru nema prisutnih iona. Kada se koristi antracen kao matrica, laserska desorpcija/ionizacija proizvodi samo molekulski radikal kation na  $m/z$  178, zajedno s odgovarajućim izotopnim pikovima ( $A$ , 100%;  $A + 1$ , 17). Pri snagama lasera blizu ionizacijskog praga, spektar masa antracena ne sadrži klastere i fragmentne ione povezane s matricom, što omogućuje njihovu upotrebu u rutinskim analizama spojeva niske molekulske mase. Kada su korištene kombinacije antracena i asfaltena, antracen apsorbira lasersko zračenje i postaje fotoioniziran  $C_{14}H_{10}^+$ , a reakcije ion-asfalten molekula mogu rezultirati reakcijama prijenosa elektrona, što dovodi do molekulskih radikal kationa asfaltena i neutralnih molekula matrice  $A^+$ . Ova slijed reakcija je znatno drugačiji od uobičajenijih reakcija prijenosa protona između različitih analita i matrica koje dovode do protoniranih analita. Stvaranje molekulskih radikal kationa analita u odnosu na protonirane molekule ovisi o vrsti prisutnih ionskih matrica, kao i o termodinamičkim i kinetičkim svojstvima reaktanata i produkata.

Spektrometrija masa obrađena je na sljedeći način: korekcija osnovne linije omogućila nam je izračunavanje broja pikova otkrivenih u rasponu od 200 do 2000 Da. Koristeći jednadžbe (3) i (4) :

$$M_n = \frac{\sum A_i M_i}{\sum A_i} \quad (3)$$

$$M_w = \frac{\sum A_i M_i^2}{\sum A_i M_i} \quad (4)$$

gdje je  $A_i$  relativno integrirano područje, a  $M_i$  izračunata molekulska masa  $i$ -tog pika u spektru R-TOF.  $M_n$  i  $M_w$  su izračunati kao 581.03 Da i 704.89 Da.<sup>6,8</sup>

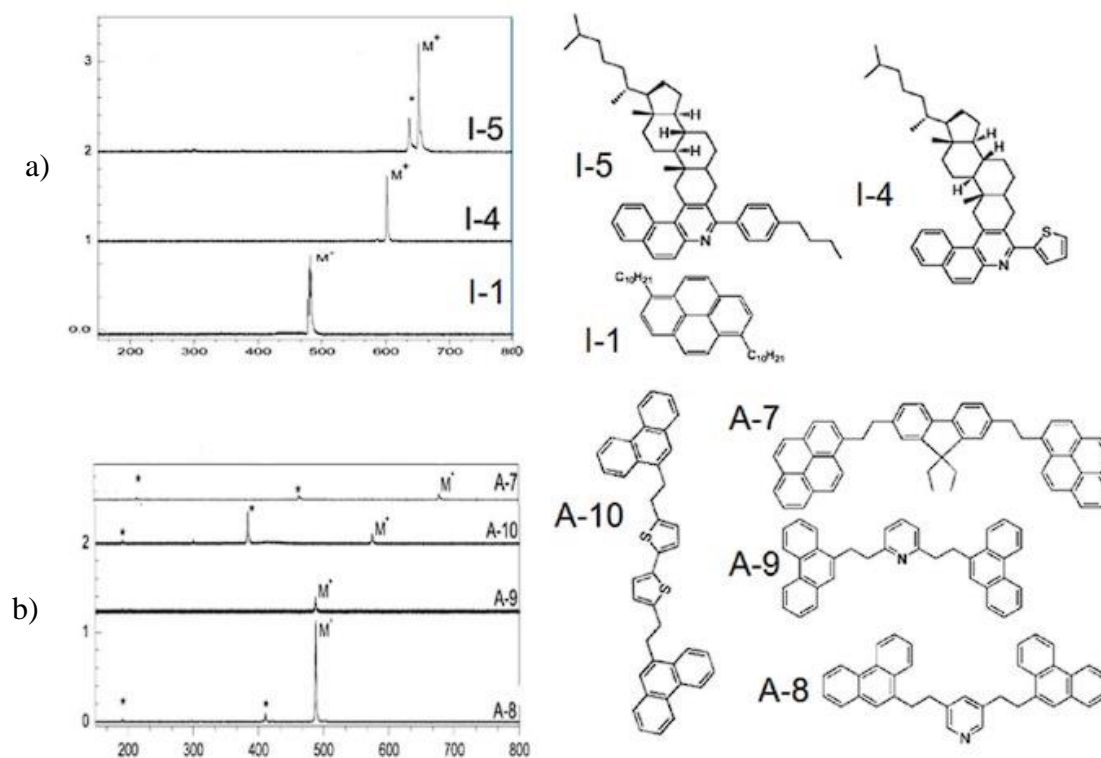


**Slika 6.** spektar MALDI-TOF uzorka asfaltena<sup>8</sup>

### 2.2.2. $L^2MS$ - Two-Step Laser Desorption Ionization Mass Spectrometry

Općenito, zbog prikladnog odabira valne duljine lasera, metode  $L^2MS$  su osjetljive na molekule s jednim ili više PAH-ova, što se ne smatra značajnim ograničenjem.  $L^2MS$  primijenjena na asfaltene daje raspodjelu molekulske mase i slična je drugim rezultatima spektrometrije masa. Raspodjela mase asfaltena u spektrima  $L^2MS$  nije osjetljiva na snagu bilo kojeg lasera, koncentraciju asfaltena na površini ili vrijeme između laserskih impulsa, što daje pouzdane rezultate.  $L^2MS$  se također može koristiti za istraživanje molekulske arhitekture. Konkretno, spojevi strukture s arhipelaškim modelom koji imaju dva PAH-a povezana alkanskim mostom pokazuju nestabilnost prema fragmentaciji, osobito pri višim laserskim snagama, dok su otočne molekulske arhitekture mnogo otpornije na fragmentaciju. Nestabilnost arhipelaških spojeva u  $L^2MS$ -u dijelom ovisi o metodi ionizacije; kod višefotonske ionizacije, spojevi strukture arhipelaškog modela mogu biti stabilizirani do određene mjere alkilnom supstitucijom. Ipak, u svim slučajevima, spojevi strukture s arhipelaškim modelom bili su manje stabilni od spojeva otočnog modela.<sup>5, 12</sup>

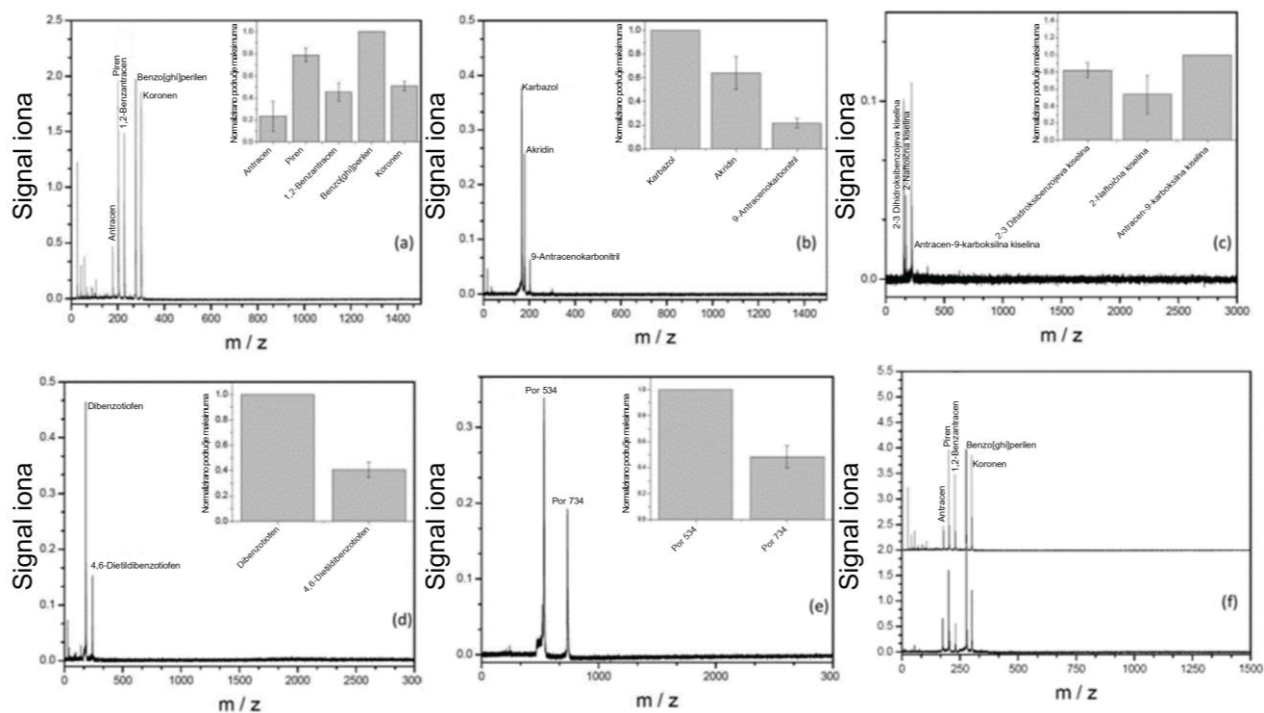
Jedna istraživačka grupa<sup>8</sup> koristila je lasersku desorpciju, spektrometriju masa s jednofotonskom ionizacijom, uz jedan visokenergijski ultraljubičasti (UV) foton za ionizaciju. Kod jednofotonske ionizacije nije zabilježeno poboljšanje stabilnosti alkilnom supstitucijom za arhipelaške spojeve. U ovim eksperimentima L<sup>2</sup>MS, nestabilnost arhipelaških modela naspram stabilnosti asfaltena i otočnih spojeva snažno ukazuje na dominaciju otočne molekulske arhitekture za asfaltene.



**Slika 7.** L<sup>2</sup>MS primijenjen na asfaltene s otočnim (a) i arhipelaškim (b) strukturama.<sup>8</sup>

### 2.2.3. LDSPI-MS – Laser desorption single-photon ionization mass spectrometry


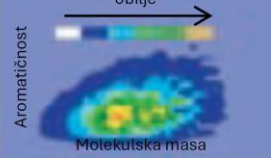
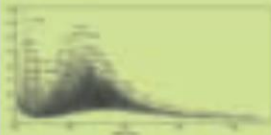
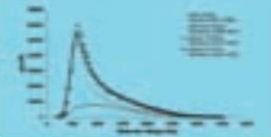

LDSPI-MS je vrlo korisna tehnika za analizu asfaltena jer ne dolazi do mnogo komplikacija s agregacijom i fragmentacijom molekula. Jedna istraživačka skupina<sup>8</sup> proučavala je moguće probleme u ovoj tehnici, kao što su osjetljivost na različite molekule, raspon mase koje može otkriti i učinak matrice. Otkrili su da je LDSPI-MS jednako osjetljiva na različite vrste molekula, uključujući poliaromatske ugljikovodike (PAH), njihove O-, N-, S- i alkil-supstituirane verzije, kao i porfirine i asfaltene, bez obzira na njihovu kemijsku klasu (slika 8.).



**Slika 8.** spektri LDSPI-MS pet smjesa različitih kemijskih klasa: (a) smjesa PAH-ova, (b) smjesa N-supstituiranih PAH-ova, (c) smjesa O-supstituiranih PAH-ova, (d) smjesa S-supstituiranih PAH-ova, (e) smjesa porfirina i (f) mješavina PAH-ova. Svi spektri masa ovdje su zabilježeni korištenjem istih eksperimentalnih uvjeta. Umetnuti grafovi predstavljaju PA svakog modelnog spoja prisutnog u određenoj smjesi. PA je proporcionalna LDSPI-MS osjetljivosti svakog spoja. Pogreške prikazane na umetnutim grafovima predstavljaju jednu standardnu devijaciju nakon ponavljanja svakog eksperimenta tri ili četiri puta.<sup>13</sup>

Važno je napomenuti da je tehnika jednako osjetljiva na spojeve s molekulskim masama većim i manjim od 1500 Da, bez obzira na masu molekula u istraživanom rasponu. Također, efekt matrice u LDSPI-MS je minimalan, što znači da različite molekule uglavnom reagiraju jednako bez obzira na prisutnost drugih tvari u uzorku. To je očekivano jer se molekule ne miješaju tijekom procesa desorpcije i ionizacije, za razliku od drugih tehnika.

Prethodni rezultati LDSPI-MS sugerirali su da je 1500 Da gornja granica molekulske mase asfaltena i da su asfalteni uglavnom u obliku otočnih geometrija. Međutim, povjerenje u te rezultate bilo je ograničeno zbog nedovoljno istraženih efekata različitih artefakata. Rezultati ovog istraživanja pokazuju da ti problemi minimalno utječu na analizu asfaltena pomoću LDSPI-MS, što povećava povjerenje u ranije dobivene rezultate<sup>13</sup>

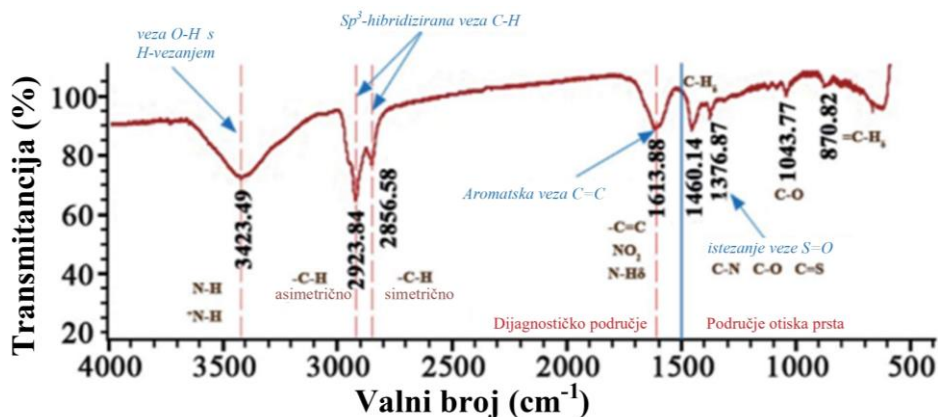
Grafički prikaz	Naziv metode	Kratki opis	Molekulska masa
 <p>Fracija asfaltena</p> <p>Molekulska masa</p>	Spektrometrija mase ionizacije polja (Field-ionization mass Spectrometry, FI-MS)	Asfalteni ispareni sondom prolazeći kroz električno polje visoke energije su ionizirani. Njihov omjer mase i naboja korišten je za generiranje spektra mase.	800 g/mol
 <p>Aromatičnost</p> <p>Molekulska masa</p>	Ionizacija elektrosprejom, spektrometrija masa ionsko ciklotronske rezonancije s Fourierovom transformacijom (Electrospray ionization, Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, ESI FT-ICR MS)	Ova metoda ionizacije isparava otapalo iz otopine, dopuštajući vrlo velikim molekulama da prijeđu u plinovito stanje.	Najčešće između 400 i 800 g/mol, sa rasponom od 300 do 1400 g/mol
	Fotoionizacijska spektrometrija mase pri atmosferskom tlaku (Atmospheric pressure photoionization mass spectrometry, APPI MS)	Uzorci nebulizirani plinom ionizirani su svjetlom kako bi se izmjerio omjer mase i naboja asfaltena.	750 g/mol, sa rasponom od 400 do 1,200 g/mol
	Spektrometrija mase desorpcije polja/ionizacije polja (Field-desorption/fieldionization mass spectrometry, FD-FI MS)	Uzorak asfaltena nataložen na površinu sličnu igli je desorbiran i ioniziran primijenom topline i visokog električnog polja. Omjer mase iona i naboja korišten je za generiranje spektra mase.	~ 1,000 g/mol sa širokom distribucijom
	Laserska desorpcijska ionizacija (Laser desorption ionization, LDI)	Laserski puls na čvrstom uzorku asfaltena stvara plinski oblak. Za točnost su potrebne mala snaga lasera i niske gustoće plina	800 do 1,000 g/mol

Slika 9. Još neke metode spektrometrije mase u analizi asfaltena<sup>14</sup>

## 2.3. INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA

### 2.3.1. FTIR - Fourier-transform infrared spectroscopy

Xiong Qiyong i suradnici<sup>15</sup> analizirali su asfaltene teške nafte iz Xinjianga koristeći infracrvenu spektroskopiju uz Fourier-ovu transformaciju. Dobiveni spektar FTIR asfaltena prikazan je na slici 10.

Slika 10. FTIR spektar asfaltena iz Xinjianga<sup>15</sup>

Spektar je podijeljen na dva važna područja: dijagnostičko područje ( $< 1500 \text{ cm}^{-1}$ ) i područje otiska prsta ( $> 1500 \text{ cm}^{-1}$ ). Uočeno je da se na valnom broju  $3423,49 \text{ cm}^{-1}$  nalazi široki signal srednjeg intenziteta koji se pripisuje istezanju veza N–H i O–H. Međutim, u ovom slučaju široki oblik je karakterističan za istezanje veze O–H s prisutnim vodikovim vezama, što ukazuje na postojanje skupina –OH poput fenola i alkohola. Između  $3000 \text{ cm}^{-1}$  i  $2800 \text{ cm}^{-1}$  prisutno je istezanje  $\text{sp}^3$ -hibridizirane veze C–H, što predstavlja alkilne skupine. Dva signala su opažena zbog razlika u istezanju veze. Signal na višem valnom broju ( $2923,84 \text{ cm}^{-1}$ ) pripada asimetričnom istezanju veze jer zahtijeva više energije u usporedbi sa simetričnim vezama ( $2856,58 \text{ cm}^{-1}$ ).

Između  $1700 \text{ cm}^{-1}$  i  $1500 \text{ cm}^{-1}$  prisutno je područje dvostruke veze C=C, što ukazuje na aromatičnost i nezasićenost u asfaltenima. Signali aromatskih amina u ovom području preklapaju se s vibracijama alkilnih alifatskih skupina C–H. Vibracije sulfoksida i skupina C–O su primjetne u području otiska.

Vrpca C–O se pripisuje istezanju u eterima i skupinama C–O–H u fenolima i vjerojatno alkoholima.

Izostanak vrpce karbonila na  $1700 \text{ cm}^{-1}$  ukazuje na to da kisik potječe iz alkoholnih i eterskih funkcijskih skupina (–COOR ili C–OH skupine). Važno je napomenuti da sumpor potječe iz sulfida, sulfoksida i tiofena.<sup>8,15</sup>

## 2.4. ZAKLJUČAK

Spektroskopske analize asfaltena, temeljene na različitim istraživanjima, pokazale su da su asfalteni složeni spojevi pretežno aromatske strukture, bogati heteroatomima poput sumpora, dušika i kisika, ali i tragovima metala poput nikla i vanadija. Spektroskopija NMR pružila je detaljan uvid u raspodjelu različitih tipova ugljikovih i vodikovih jezgri, omogućujući razlikovanje između alifatskih i aromatskih dijelova molekula. Ova metoda ukazala je na prisutnost velikih aromatskih jezgri s razgranatim alifatskim lancima, što značajno doprinosi razumijevanju fizikalno-kemijskih svojstava asfaltena.

Spektrometrija masa, osobito tehnika LDSPI-MS, bila je ključna za analizu molekulskih masa i heteroatoma unutar strukture asfaltena. Rezultati su pokazali prisutnost molekula širokog raspona masa, uključujući one iznad i ispod 1500 Da. Ova tehnika otkrila je i prisutnost sumpora, kisika i dušika kao ključnih elemenata u strukturi asfaltena, što dodatno potvrđuje njihovu složenost.

Infracrvena spektroskopija pridonijela je razumijevanju prisutnih funkcijskih skupina u asfaltenima, poput veza O-H, C-H i C=C, te potvrdila postojanje aromatskih prstenova i alifatskih lanaca. Kombiniranjem ovih spektroskopskih tehnika dobiven je sveobuhvatan uvid u strukturu asfaltena, što je omogućilo preciznije definiranje njihovih agregacijskih svojstava i ponašanja u različitim uvjetima.

Svi dobiveni rezultati podržavaju Yen-Mullinsov model asfaltena, prema kojemu se asfalteni sastoje od velikih aromatskih jezgri povezanih alifatskim lancima i heteroatomima. Ovaj model također objašnjava njihovu sklonost formiranju nanoagregata i klastera, što ima značajan utjecaj na njihovu stabilnost i ponašanje tijekom prerade i transporta sirove nafte. Korištenjem spektroskopskih metoda osigurano je detaljnije razumijevanje strukture i agregacije asfaltena, što je ključno za optimizaciju procesa u naftnoj industriji, uključujući rafiniranje, proizvodnju i transport.

### § 3. LITERATURNI IZVORI

1. P. Qiao, D. Harbottle, P. Tchoukov, J. Masliyah, J. Sjoblom, Q. Liu, Z. Xu, *Energy Fuels* **31** (2017) 3330–3337.
2. F. B. Silva, M. J. O. C. Guimarães, P. R. Seidl, M. E. F. Garcia, *Brazilian Journal of Petroleum and Gas* **7** (2013) 107–118.
3. M. Djetelić Ibrahimpašić, Istraživanje utjecaja metala na agregaciju asfaltena iz nafte i naftnih frakcija pomoću spektroskopije NMR, Doktorski rad, Prirodoslovno – matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2020, str. 4.
4. D. Molina, V. E. Ariza, J. C. Poveda, *Energy Fuels* **31** (2017) 133–139.
5. O. Mullins, H. Sabbah, J. Eyssautier, A. Pomerantz, L. Barré, A. Andrews, Y. Ruiz-Morales, F. Mostowfi, R. McFarlane, L. Goual, R. Lepkowitz, T. Cooper, J. Orbulescu, R. Leblanc, J. Edwards, R. Zare, *Energy & Fuels* **26** (2012) 3986-4003.
6. O. Mullins, *Annual review of analytical chemistry (Palo Alto, Calif.)* **4** (2011) 393-418.
7. J. Parlov Vuković, P. Novak, T. Jednačak, *Croatica Chemica Acta* **92** (2019) 323-329.
8. Poveda-Jaramillo, J. C., Molina-Velasco, D. R., Bohorques-Toledo, N. A., Torres, M. H., & Ariza-León, E. (2016). Chemical characterization of the asphaltenes from Colombian Colorado light crude oil. *CT&F - Ciencia, Tecnología y Futuro*, 6(3), 105-122.
9. A. Andrews, J. Edwards, A. Pomerantz, O. Mullins, D. Nordlund, K. Norinaga, *Energy & Fuels* **25** (2011) 243-256.
10. J. Parlov Vuković, P. Novak, J. Plavec, M. Friedrich, L. Marinić Paj, T. Hrenar, *Croatica Chemica Acta*, **88** (2015) 89-95.
11. D. Raljević, J. Vuković, V. Smrecki, Lj. Pajc, P. Novak, T. Hrenar, T. Jednačak, L. Konjević, B. Pinević, T. Gašparac, *Fuel* **305** (2021) 121561.
12. H. Sabbah, A. L. Morrow, A. E. Pomerantz, R. N. Zare, *Energy & Fuels* **25** (2011) 1597-1604.
13. H. Sabbah, A. L. Morrow, A. E. Pomerantz, M. Wagner, K. Müllen, R. Zare, *Energy & Fuels* **26** (2012) 3521–3526.
14. K. Akbarzadeh, A. Hammami, A. Kharrat, D. Zhang, S. Allenson, J. Creek, S. Kabir, A. Jamaluddin, A. G. Marshall, R. Rodgers, O. Mullins, T. Solbakken, *Oilfield Review* **19** (2007) 22-43.



- 
15. X. Qiyong, W. Kiyingi, P. Jingjun, R. Xiong, W. Deng, S. Zhang, J. Guo, Y. Yang *RSC Advances* **10** (2020) 39425-39433.