

# Istraživanje agregacije asfaltena iz uzoraka teške nafte pomoću spektroskopije DOSY NMR

---

**Kveštak, Martina**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2017**

*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:217:402320>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-14**



*Repository / Repozitorij:*

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



**MARTINA KVEŠTAK**

**Istraživanje agregacije asfaltena iz uzoraka teške nafte pomoću  
spektroskopije DOSY NMR**

**Diplomski rad**

predložen Kemijskom odsjeku  
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu  
radi stjecanja akademskog stupnja  
magistar prirodnih znanosti (kemija)

**Zagreb**

**2017.**

**MARTINA KVEŠTAK**

**Investigation of asphaltene aggregation in heavy oil samples using  
DOSY NMR spectroscopy**

**Diploma Thesis**

submitted to the Department of Chemistry,  
Faculty of Science, University of Zagreb,  
for the academic degree of  
Master of Science (Chemistry)

**Zagreb**

**2017.**

Ovaj diplomski rad izrađen je u Zagrebu,  
pod vodstvom mentora Predraga Novaka i Jelene Parlov-Vuković,  
te neposrednog voditelja rada Tomislava Jednačka.

## Zahvale

---

*Prvenstveno velika hvala mentoru i prof. dr. sc. Predragu Novaku na savjetima i preporukama te pruženoj prilici za izradu ovog diplomskog rada. Uložili ste svoje vrijeme i trud i na tome sam Vam neizmjereno zahvalna.*

*Zahvaljujem se svojoj mentorici dr. sc. Jeleni Parlov-Vuković koja je svojim gostoprimstvom i toplim srcem učinila izradu ovog diplomskog rada ugodnim iskustvom.*

*Velika hvala neposrednom voditelju doc. dr. sc. Tomislavu Jednačku na savjetima i satima provedenim uz snimanje spektara, na dobrom društvu i potpori.*

*Srdačno se zahvaljujem prof. dr. sc. Davoru Kovačeviću sa Zavoda za fizikalnu kemiju, PMF na pomoći izrade ovog rada.*

*Zahvaljujem se doc. dr. sc. Ivani Biljan sa Zavoda za organsku kemiju na savjetima.*

*Posebna hvala mojim roditeljima koji su mi omogućili školovanje i upućivali me na pravi put tijekom svih ovih godina.*

*S ljubavlju se zahvaljujem Srđanu na bezuvjetnoj potpori i strpljenju.*

*Velika hvala svim mojim kolegama i prijateljima koji su me podržavali i bodrili, a posebice dragoj Karli koja je uvijek bila uz mene.*

# SADRŽAJ

---

|   |    |
|---|----|
| 1. UVOD.....  | 1  |
| 2. LITERATURNI PREGLED.....   | 2  |
| 2.1. Nafta.....   | 2  |
| 2.2. Asfalteni.....   | 3  |
| 2.3. Struktura asfaltena.....   | 3  |
| 2.4. Modeli strukture asfaltena.....                                    | 4  |
| 2.5. Difuzija i hidrodinamički radijus.....                             | 6  |
| 2.6. Molekulska masa asfaltena.....                                     | 7  |
| 2.7. Stvaranje agregata asfaltena.....                                  | 8  |
| 2.8. Spektroskopija NMR.....  | 9  |
| 2.9. Spektroskopija DOSY NMR.....                                       | 10 |
| 3. MATERIJALI I METODE.....   | 13 |
| 3.1. Priprema uzoraka.....  | 13 |
| 3.2. Uvjeti snimanja spektara $^1\text{H}$ NMR.....                     | 15 |
| 3.3. Uvjeti snimanja spektara DOSY NMR.....                             | 15 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA.....  | 16 |
| 4.1. Analiza spektara $^1\text{H}$ uzoraka S, AO i VO.....              | 16 |
| 4.2. Analiza spektara DOSY NMR uzoraka S, AO i VO.....                  | 20 |
| 4.3. Izračun hidrodinamičkih radijusa i molekulskih masa asfaltena..... | 33 |
| 5. ZAKLJUČAK.....   | 36 |
| 6. LITERATURNI VRELA.....   | 37 |
| 7. DODATAK.....   | 41 |
| 8. ŽIVOTOPIS.....   | 68 |

**Istraživanje agregacije asfaltena iz uzoraka teške nafte pomoću  
spektroskopije DOSY NMR**

*MARTINA KVEŠTAK*

Zavod za analitičku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,  
Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a,  
Zagreb, Hrvatska

Nafta, naftni derivati i proizvodi predstavljaju najkompleksnije prirodne smjese spojeva. Sastoje se od tisuća komponenata različitih veličina i struktura. U posljednje vrijeme, jedan od glavnih ciljeva u naftnoj industriji je prevesti teške naftne ostatke u lakše destilate, pa je u tom smislu zabilježen značajan napredak u analizi teških nafti i njenih ostataka. Asfalteni su najkompleksniji i najpolarniji spojevi u nafti i teškim ostacima koji uzrokuju probleme u transportu i proizvodnji. Zbog izuzetno složene strukture asfaltena njihova karakterizacija danas predstavlja veliki izazov istraživačima u naftnoj industriji.

U ovome radu istraživana je ovisnost koncentracije uzoraka nafte i translacijskih difuzijskih koeficijenata s ciljem određivanja najniže koncentracije pri kojoj dolazi do stvaranja agregata molekula asfaltena. U tu svrhu koristila se pseudo-dvodimenzijaska tehnika DOSY NMR kojom je moguće razdvojiti različite komponente smjese na temelju njihovih difuzijskih koeficijenata. Prema difuzijskim koeficijentima određeni su hidrodinamički radijus i molekulske mase asfaltena. Analizirane su tri vrste uzoraka: sirova nafta i uzorci dobiveni njenom destilacijom, atmosferski i vakuumski ostatak. Praćene su promjene difuzijskih koeficijenata prilikom nastajanja različitih vrsta agregata molekula asfaltena. Očekuje se da će dobiveni rezultati doprinijeti boljem razumijevanju agregacije ove vrste spojeva.

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici, Prirodoslovno-matematički fakultet, Horvatovac 102a, Zagreb, Hrvatska.

Ključne riječi: agregati / asfalteni / difuzijski koeficijent / DOSY NMR / nafta

Mentori: Prof. dr. sc. Predrag Novak, red. prof., dr. sc. Jelena Parlov-Vuković, zn. sur.

Ocjenitelji: Prof. dr. sc. Predrag Novak, prof. dr. sc. Davor Kovačević, doc. dr. sc. Ivana Biljan  
Zamjena: Doc. dr. sc. Tomislav Jednačak

Rad prihvaćen 14. veljače 2017.

**Investigation of asphaltene aggregation in heavy oil samples  
using DOSY NMR spectroscopy**

*MARTINA KVEŠTAK*

Division of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science,  
University of Zagreb, Horvatovac 102a,  
Zagreb, Croatia

Crude oil, crude oil residues and products represent the most complex natural compound mixtures. Crude oil is consisted of thousands of components with different sizes and structures. Over the last couple of years, one of the main goals in oil industry was to transfer heavy crude oil residues into light crude oil distillates. In that respect, a significant progress in the analysis of crude oil and crude oil residues was observed. Asphaltenes, which are the heaviest and least reactive molecules in crude oils, cause many problems during transport and production. Owing to complex asphaltene structures, their characterization posts a challenge in crude oil industry.

In this research, concentration dependent diffusion measurements have been performed in order to determine the lowest aggregation concentration of asphaltenes. Pseudo two-dimensional DOSY NMR technique was used to separate different mixture components according to their diffusion coefficients. Hydrodynamic radius and molecular weight of asphaltenes were determined from diffusion coefficients. Three different samples were analyzed: crude oil and samples obtained from crude oil distillation, atmospheric and vacuum residues. Changes in diffusion coefficients reflected formation of different types of asphaltene. It is expected that the results presented in this research will contribute to better understanding of asphaltene aggregation.

Thesis deposited in Central Library of Chemistry, Faculty of Science, Horvatovac 102a, Zagreb, Croatia.

Keywords: aggregates / asphaltenes / crude oil / diffusion coefficient / DOSY NMR

Supervisors: Prof. dr. Predrag Novak, Full Professor, dr. sc. Jelena Parlov-Vuković, Research Associate

Reviewers: Prof. dr. sc. Predrag Novak, prof. dr. sc. Davor Kovačević, doc. dr. sc. Ivana Biljan

Replacement: Doc. dr. sc. Tomislav Jednačak

Thesis accepted 14<sup>th</sup> of February 2017.



## 1. UVOD

Asfalteni uzrokuju značajne probleme u naftnoj industriji jer deaktiviraju katalizatore, začepljuju cijevi, povećavaju troškove procesa prerade, održavanja, transporta i proizvodnje. Sastoje se od velikog broja kondenziranih visokosupstituiranih aromatskih molekula, a elementni sastav je varijabilan, ovisno o podrijetlu. Određivanje fizikalnih svojstava kao što su molekulska masa, veličina i struktura molekule još uvijek predstavlja problem u analizi asfaltena. Stabilnost asfaltena ovisi o nekoliko faktora kao što su temperatura, tlak i koncentracija. Poznato je da ove molekule međusobno asociraju, stvarajući agregate različitih vrsta i veličina. Daljnjim povećanjem koncentracije mogu nastati i klasteri.

U ovome radu, primijenjena je spektroskopija NMR kako bi se analizirali uzorci asfaltena dobiveni iz teške nafte. Na temelju analize spektara  $^1\text{H}$  NMR mogu se asignirati različite vrste ugljikovodika kao što su alifati, aromati i nafteni. No, zbog izrazito kompleksne strukture molekule asfaltena, nije moguće dobiti detaljan uvid u njihovu strukturu. Za razliku od spektroskopije  $^1\text{H}$  NMR, spektroskopija DOSY NMR omogućuje odvajanje signala različitih komponenata prisutnih u smjesi. Osim navedenog, spektroskopija DOSY NMR daje informaciju o veličini i strukturi molekule, molekulskoj masi i agregacijskom stanju.

Cilj ovog rada je izmjeriti difuzijske koeficijente uzoraka asfaltena koristeći spektroskopiju DOSY NMR. Na temelju mjerenja difuzijskih koeficijenata različitih koncentracija uzoraka, pokušat će se odrediti koncentracijski raspon u kojem dolazi do početka agregacije i nastajanja klastera. Isto tako će se na temelju izmjerenih difuzijskih koeficijenata izračunati hidrodinamički radijusi i procijeniti veličine nastalih agregata asfaltena.

## 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Nafta

Nafta je tekuća do polučvrsta prirodna tvar, smeđe-zelene do smeđe-crne boje. Sastavljena je od smjese brojnih alifatskih, cikličkih i aromatskih ugljikovodika. U nafti su prisutni spojevi s heteroatomima poput dušika, kisika i sumpora te veći broj različitih metala u tragovima. Od brojnih teorija o postanku nafte, danas se smatra kako je nafta organskog podrijetla nastala od ostataka organskih tvari biljnog i životinjskog svijeta taloženih u Zemljinim slojevima, a najčešće se pronalazi u ležištima stijena nastalim pod utjecajem erozije.

Ovisno o podrijetlu i nalazištu, sastav nafte se značajno razlikuje. Razlika u prosječnoj molekularnoj masi, gustoći, viskoznosti, vrelištu i drugim fizičko-kemijskim svojstvima značajno utječe na svojstva nafte, čimbenike procesa prerade, sastav i kakvoću proizvoda. Prosječni elementni sastav nafte je: C (84–87%), H (11–14%), S (0,1–3,0%), N (0,1–0,6%), O (0,1–1,5%), teški metali V, Ni, Cr, Fe, Al (0,01–0,03%). Najzastupljeniji teški metali su V i Ni koji sudjeluju u deaktivaciji katalizatora tijekom procesa prerade nafte. Potom, u najzastupljenije naftne spojeve ubrajaju se *n*-alkani i izoalkani (od metana do asfaltena), cikloalkani (derivati ciklopentana i cikloheksana), aromatski ugljikovodici (benzen, alkilbenzeni, naftalen, alkilnaftaleni), sumporovi spojevi (merkaptani, disulfidi, tioeteri, tiofen), dušikovi spojevi (piridin i njegovi derivati, porfirin), kisikovi spojevi (karboksilne kiseline, masne kiseline) i anorganske nečistoće (NaCl, MgCl<sub>2</sub>, teški metali poput V, Ni, Cr, Fe).<sup>1</sup> Vrijednost nafte prvenstveno ovisi o sadržaju lakih frakcija (benzin, petrolej i plinsko ulje) te o količini sumpora. Veću vrijednost imaju nafte s više lakih frakcija i manjim sadržajem sumpora.

Kako bi se pripremila za primjenu, sirova nafta podliježe složenoj rafinerijskoj preradi. Procesi prerade nafte dijele se na fizikalno-separacijske (primarne) i kemijsko-konverzijske (sekundarne) procese. Za vrijeme fizikalno-separacijskih procesa ne mijenja se ni veličina ni struktura molekula ugljikovodika. To su u prvom redu procesi destilacije pod atmosferskim (atmosferska destilacija) i sniženim tlakom (vakuumaska destilacija) i procesi separacije fizikalnim postupcima. U svakoj rafineriji postrojenje atmosferske destilacije predstavlja primarno postrojenje te se prema njegovom kapacitetu procjenjuje kapacitet cijele rafinerije. Destilacijom se dobivaju temeljne frakcije, plinska frakcija, laki benzin, lako plinsko ulje, teško plinsko ulje, vakuumski destilati i ostatak. Frakcije se dalje koriste kao sirovine u sekundarnoj preradi nafte. Atmosferskom destilacijom odvajaju se frakcije s vrelištem najviše do 400 °C jer iznad 400 °C

dolazi do reakcija krekiranja. Daljnja frakcionacija provodi se vakuumskom destilacijom kojom se odvajaju manje hlapljive frakcije kao vakuumska plinska ulja i vakumski ostatak. Glavni cilj vakuumske destilacije je maksimalni iscrpak vakuum plinskih ulja uz minimalni potrošak energije. Sekundarni procesi prerade nafte kao što su krekiranje, izomerizacija, polimerizacija i alkilacija su konverzijski procesi u kojima se mijenja veličina ili tip molekule.

## 2.2. Asfalteni

Asfalteni su vrlo kompleksne organske makromolekule koje sadrže polikondenzirane aromatske i naftenske prstenove, alifatske lance te heteroatome kao što su kisik, dušik i sumpor. U asfaltenima mogu biti prisutni metali nikal, željezo i vanadij. Asfalteni mogu precipitirati i tvoriti agregate. Poznato je da asfalteni uzrokuju niz problema kao što su smanjenje protoka nafte, blokiranje cijevi, katalitička deaktivacija te trovanje pri izvođenju rafinerijskih procesa. Proučavanje svojstava i sastava takvih kompleksnih smjesa, analitičarima predstavlja veliki izazov. Više znanstvenika i stručnjaka uz pomoć različitih analitičkih tehnika istraživalo je strukturu asfaltena, ali zbog tako kompleksnog sastava još uvijek postoje dvojbe o točnoj strukturi.

## 2.3. Struktura asfaltena

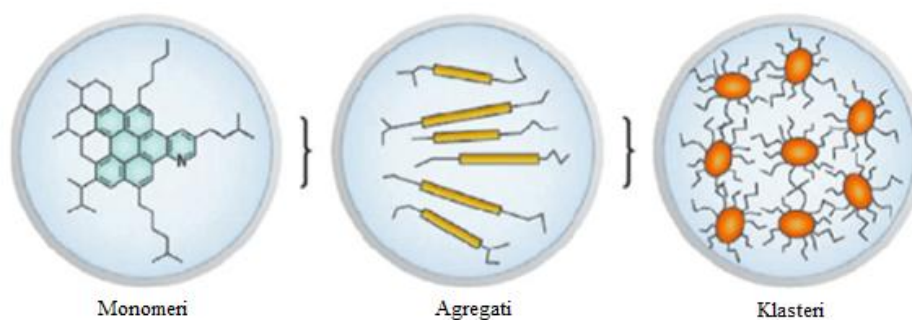
Asfalteni dobiveni iz različitih izvora sirove nafte imaju različita svojstva i sastav. Netopljivi su u parafinskim otapalima kao što su pentan i heptan, a topljivi u aromatskim otapalima, benzenu i toluenu.<sup>2,3</sup> Razvijena su dva modela koja opisuju strukturiranje molekula asfaltena. Yen-Mullinsov model ili „model otoka“ opisuje monomer asfaltena kao jedan policiklički aromatski prsten na kojem se nalaze bočni ugljikovi lanci, dok „model otočja“ prikazuje monomere asfaltena sastavljene od manjih kondenziranih aromatskih prstenova međusobno premoštenih alkilnim lancima i tioeterskom vezom. Molekulska masa kreće im se u rasponu od 500–1800 Da.

Zbog svoje složene poliaromatske strukture okarakterizirani su kao teško topljivi ostaci nafte. Najčešće se pojavljuju kao tamnosmeđe ili crne amorfne krutine, nepoznate točke taljenja, koje se raspadaju prilikom zagrijavanja i tvore kruto umjetno gorivo odnosno koks.

Neke studije uspjele su odrediti pojedine razrede spojeva ovako kompleksne molekule, pa je dokazana prisutnost karboksilne, karbonilne, fenolne, pirolne i piridinske funkcijske skupine.<sup>4</sup>

## 2.4. Modeli strukture asfaltena

Na temelju rezultata mjerenja potaknuta je ideja razvijanja modela strukture asfaltena. Uz Gray-ev, Yarranton's-onov i PAC-ov model, veću važnost zauzimaju sljedeća dva modela strukture asfaltena: „model otoka“ i „model otočja“. Yen-Mullinsov model ili „model otoka“ (engl. „*island model*“) predstavlja molekulu asfaltena kao jedan policiklički aromatski prsten (engl. *polycyclic aromatic hydrocarbon*, PAH) molekulske mase  $\approx 750$  Da, a najčešće u rasponu od 500–1000 Da na kojem se nalaze bočni alkilni lanci. Policiklički aromatski prsten sadrži sedam kondenziranih aromatskih prstenova što potvrđuju tehnike Ramanove i optičke spektroskopije, te apsorpcijska i emisijska spektroskopija.<sup>5–8</sup> Molekula PAH je polarizabilna i sadrži heteroatome (N, S, O, V, Ni) od kojih sumpor djelomično pridonosi intermolekulskim interakcijama. Dok se sumpor nalazi u nepolarnim funkcijskim skupinama, atom dušika nalazi se u polarnim skupinama i većim dijelom je odgovoran za stvaranje intermolekulskih interakcija između molekula PAH. Ujedno ovaj model zastupa postojanje asfaltena u tri strukture: slobodne molekule (monomeri), agregati i klasteri (Slika 2.4.1.).



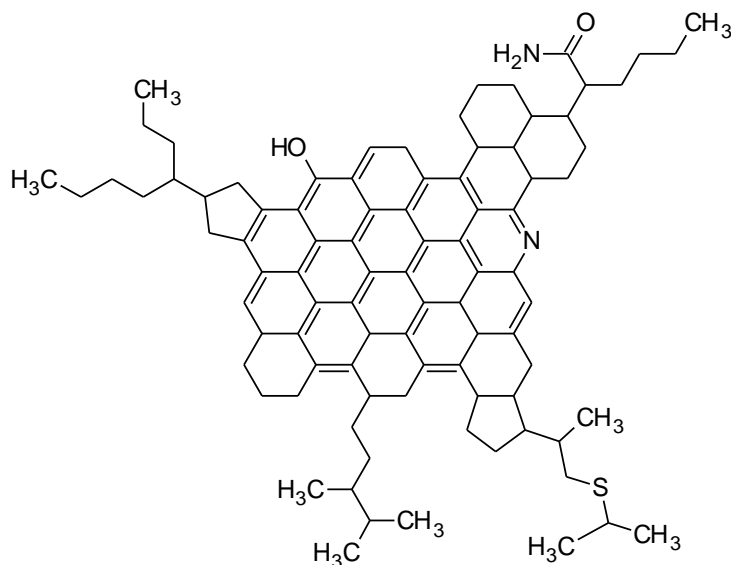
Slika 2.4.1. Shematski prikaz Yen-Mullinsova modela.<sup>9,10</sup>

Na slici 2.4.1. prikazana je molekulska struktura monomera asfaltena koja se sastoji od jedne molekule PAH (lijevo) i agregata koji nastaju asocijacijom monomera, a sastoje se od  $\approx 6$  molekula PAH prikazanih u obliku štapića (sredina). Agregacijom agregata mogu nastati klasteri s agregacijskim brojem  $\approx 6$ , a prikazani su u obliku narančastih krugova s vezanim bočnim alkilnim i cikloalkilnim lancima (desno).

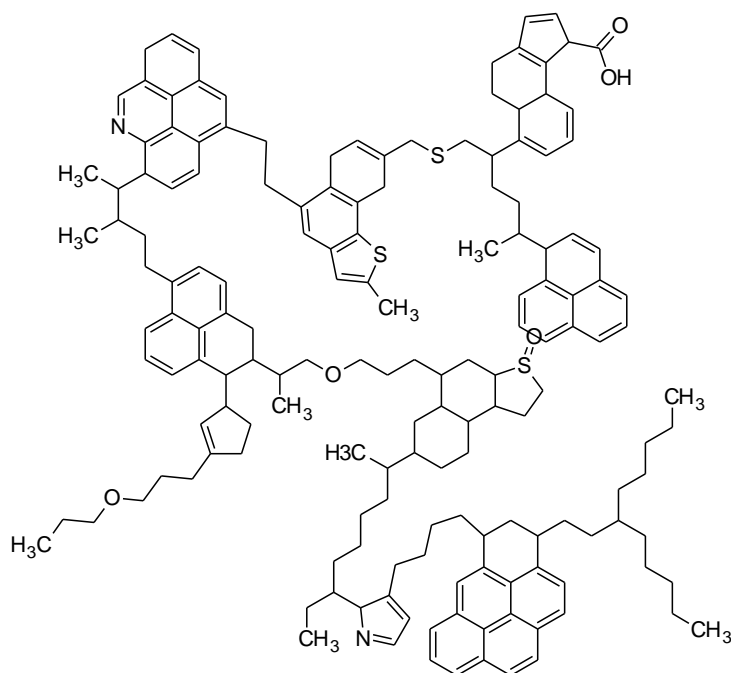
Nadalje, pomoću nuklearne magnetske rezonancije (engl. *nuclear magnetic resonance*, NMR)<sup>11</sup> i vremenski razlučene fluorescencijske depolarizacije (engl. *time-resolved fluorescence depolarization*, TRFD)<sup>12</sup> određeno je da jedan monomer asfaltena sadrži maksimalno dvije molekule PAH (Slika 2.4.2.a). Modelom je objašnjeno privlačenje molekula asfaltena i stvaranje agregata kao posljedica prostorno ograničene interakcije molekula PAH. Interakcija je ograničena zbog prostornog odbijanja alifatskih lanaca koji okružuju kondenzirane aromatske prstenove.<sup>3</sup>

S druge strane „model otočja“ (engl. „*archipelago model*“) prikazuje monomere asfaltena sastavljene od manjih kondenziranih aromatskih prstenova (od kojih neki sadrže polarnu funkcijsku skupinu) međusobno premoštenih metilenskim lancima i tioeterskom vezom (Slika 2.4.2.b), a stvaranje agregata posljedica je premoštavanja i nastajanja vodikovih veza.<sup>3,4</sup>

a)



b)



**Slika 2.4.2.** Pretpostavljene strukture asfaltena opisane dvama modelima: a) „model otoka“ („*island model*“) i b) „model otočja“ („*archipelago model*“).<sup>3</sup>

„Model otočja“ potvrđen je rezultatima pirolize, oksidacije, termičke razgradnje i tehnikom raspršenja neutrona pod malim kutom (engl. *small-angle neutron scattering*, SANS). Navedene

tehnike pokazuju da aromatske skupine u molekuli asfaltena sadrže od 1–4 aromatska prstena međusobno povezanih alifatskim lancima dugim do 24 ugljikova atoma.<sup>11</sup>

## 2.5. Difuzija i hidrodinamički radijus

Translacijsko gibanje ili Brownovo gibanje molekula/iona najčešće se još naziva translacijskom difuzijom. Ono predstavlja osnovni mehanizam kretanja molekula u otapalu. Ujedno ima značajnu ulogu u kemijskim reakcijama, koje se zbivaju sudarom najmanje dviju specija. Ovisi o fizikalnim parametrima kao što su oblik i veličina molekule, temperatura i viskoznost.

Pod pretpostavkom da su molekule sferičnog oblika, difuzijski koeficijent može se izraziti Stokes-Einsteinovom jednažbom:

$$D = \frac{k_B T}{6 \pi \eta R_H} \quad (1)$$

Iz Stokes-Einsteinove jednažbe može se izračunati hidrodinamički radijus molekule ( $R_H$ ) na temelju izmjerenog difuzijskog koeficijenta ( $D$ ) koji je specifičan za svaku molekulu. Difuzijski koeficijenti direktno daju informaciju o agregacijskom stanju molekula. Stalna vrijednost u jednažbi je Boltzmannova konstanta ( $k_B$ ) koja iznosi  $1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ Pa m}^3 \text{ K}^{-1}$ , dok je viskoznost otapala ( $\eta$ ) specifična za svako otapalo. Termodinamička temperatura ( $T$ ) predstavlja temperaturu pri kojoj je izvođen eksperiment. S obzirom da Stokes-Einsteinova jednažba vrijedi za sferične molekule koje su veće od molekula otapala ( $R_H > 5 R_{\text{otapalo}}$ ), potrebno je uzeti u obzir oblik i veličinu otopljenе molekule preko funkcije  $f_s$  pa stoga Stokes-Einsteinova jednažba poprima oblik:

$$D = \frac{k_B T}{c (R_{\text{otapalo}}, R_H) f_S(a,b) \pi \eta R_H} \quad (2)$$

Kako se sirova nafta i njezini teški ostaci sastoje od tisuća komponenata teških ugljikovodika različitih oblika molekula (izduženi ili spljošteni elipsoidi), navedena svojstva je teško izraziti pomoću funkcije  $f_s$ , pa se molekula prikazuje kao sfera gdje  $f_s$  iznosi 1. Ujedno, Stokes-Einsteinova jednažba sadrži korekcijski faktor ( $c$ ), koji ovisi o omjeru radijusa molekule otapala ( $R_{\text{otapalo}}$ ) i radijusa molekule otopljenе tvari ( $R_H$ ):

$$C = \frac{6}{1 + 0,695 \cdot \left( R_{\text{otapalo}} / R_H \right)^{2,234}} \quad (3)$$

Za određivanje difuzijskih koeficijenata može se koristiti otapalo kao unutarnji standard čime se postižu preciznije vrijednosti difuzijskih koeficijenata. Prema jednadžbi:

$$D_{\text{rel}} = \frac{D_{\text{otopljena tvar}}}{D_{\text{otapalo}}} \quad (4)$$

izračunava se relativna difuzivnost, a izražava se kao omjer difuzijskog koeficijenta otopljene tvari i difuzijskog koeficijenta otapala.<sup>13</sup> Ovakav pristup računanja difuzivnosti smanjuje utjecaj promjene temperature, viskoznosti otapala na mjerenje i utjecaj elektronike uređaja NMR.<sup>3</sup> Isto tako, određivanje hidrodinamičkog radijusa kao i molekulske mase asfaltena iz vrijednosti difuzijskih koeficijenata korisna je informacija u razvijanju novih katalizatora i unaprijeđenju tehnoloških procesa.

## 2.6. Molekulska masa asfaltena

Molekulska masa vrlo je bitno fizikalno svojstvo asfaltena, ali još uvijek nije u potpunosti poznata. Noviji rezultati mjerenja spektrometrijom masa upućuju na molekulsku masu monomera asfaltena od  $\approx 600$  Da, dok mjerenja VPO (engl. *vapor pressure osmometry*) pokazuju molekulsku masu monomera od  $\approx 1500$  Da do  $\approx 1800$  Da.<sup>16</sup> Pojedini rezultati mjerenja dobiveni spektrometrijom masa i difuzijskim tehnikama potvrđuju pretpostavljenu molekulsku masu monomera asfaltena  $\approx 750$  Da, a najčešće u rasponu od 500–1000 Da.<sup>17–24</sup> Navedene molekulske mase asfaltena ne mogu se uzeti kao egzaktni vrijednosti zbog tendencije molekula asfaltena da međusobno asociiraju u otopini, pri čemu nastaju nakupine molekula znatno većih molekulskih masa kao što su agregati i klasteri. Određivanje molekulske mase ne ovisi samo o primijenjenoj metodi već i o prirodi asfaltena. Asfalteni s povećanim udjelom ugljika imaju veći broj aromatskih prstenova, a također i veću poliaromatsku jezgru, dok se prosječna duljina bočnih alkilnih lanaca smanjuje kao i udio heteroatoma, a ujedno i molekulska masa.<sup>25</sup> Osim o prirodi asfaltena, ovisi i o drugim čimbenicima kao što su koncentracija asfaltena u otopini, priroda otapala (najčešće polarost) i temperatura pri kojoj se izvode eksperimenti.<sup>26</sup>

Molekulsku masu ( $M$ ) asfaltena moguće je procijeniti pomoću dva modela. Prvi model procjenjuje molekulske mase asfaltena iz vrijednosti difuzijskih koeficijenata ( $D$ ) prema jednadžbi:

$$D = KM^{-\alpha} \quad (5)$$

koja vrijedi za razrijeđene uvjete (Flory-ev zakon) i za molekule sfernog oblika (Stokes-Einsteinova jednadžba). Konstanta ( $K$ ) ovisi o prirodi promatrane molekule, dok koeficijent ( $\alpha$ ) predstavlja faktor oblika promatrane molekule i vrijedi da je  $\alpha > 0$ . Teorijska vrijednost faktora  $\alpha$  procijenjuje se na oko 0,33 i vrijedi za krute molekule sfernog oblika, dok se za linearne molekule procijenjuje na 0,5.<sup>13</sup> Iz modela je teško procijeniti vrijednosti  $K$  i  $\alpha$ , pa je predstavljen drugi model koji isključuje vrijednost  $K$  i uvodi efektivnu gustoću promatrane molekule, u ovom slučaju molekula asfaltena. Vrijednost  $\alpha$  izražava se preko molekulskih masa otapala i asfaltena.

Drugi model procjenjuje molekulsku masu iz vrijednosti difuzijskih koeficijenata prema jednadžbi:

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

U jednadžbi su opisani parametri: Boltzmannova konstanta ( $k_B$ ), termodinamička temperatura ( $T$ ), efektivna gustoća molekula asfaltena ( $\rho_{\text{eff}}$ ), viskoznost otapala ( $\eta$ ), molekulska masa otapala ( $M_{Ws}$ ), molekulska masa asfaltena ( $M_W$ ), Avogadrova konstanta ( $N_A$ ) i faktor oblika molekule ( $\alpha$ ). Upotreba parametra  $\rho_{\text{eff}}$  podrazumijeva da sve promatrane male molekule imaju istu efektivnu gustoću, kao što imaju i molekule otapala. Pojam male molekule odnosi se na molekule manje od molekule oblika polimernog lanca. Ovaj model pruža jednostavan pristup procjene molekulske mase asfaltena i jednostavnu fizikalnu interpretaciju.<sup>27</sup>

## 2.7. Stvaranje agregata asfaltena

U molekuli asfaltena, intermolekulske interakcije ostvaruju policiklički aromatski prstenovi (PAH). Monomer asfaltena sastavljen od jedne molekule PAH, prilikom sudara s istim ili različitim molekulama PAH u otapalu, može stvarati agregate i to već pri vrlo niskim koncentracijama. Dok su neka istraživanja ustanovila kako se agregati stvaraju već pri koncentraciji nižoj od  $\approx 200 \text{ mg L}^{-1}$ , neka iznose rezultate od  $\approx 100 \text{ mg L}^{-1}$  i  $\approx 50 \text{ mg L}^{-1}$ .<sup>10,24,28–35</sup> Povećanjem koncentracije dolazi do stvaranja većih agregata ili klastera asfaltena u organskim otapalima kao što je toluen. Agregati mogu stvarati klasteru pri koncentraciji  $\approx 2 \text{ g L}^{-1}$  u toluenu. Točan mehanizam stvaranja agregata nije poznat, ali se pripisuje nekovalentnoj  $\pi$ - $\pi$  interakciji između aromatskih prstenova, Londonovim disperzijskim silama, vodikovim vezama između funkcijskih skupina (OH, NH, COOH) i van der Waalsovih interakcijama.<sup>3,4</sup>



## 2.8. Spektroskopija NMR

Spektroskopija nuklearne magnetne rezonancije (NMR) temelji se na pobudi spinova jezgri radiofrekvencijskim pulsevima ili primjenom vanjskog magnetnog polja. Kako bi došlo do interakcije spinova, jezgra mora posjedovati spin odnosno mora biti zadovoljeno izborno pravilo da je kvantni broj nuklearnog spina  $I > 0$ . Interakcije spinova mogu biti električne i magnetne. Električne interakcije uključuju kvadrupolno sprezanje s jezgrom kvantnog broja  $I > 1/2$ , dok magnetne uključuju kemijski pomak i sprezanje spin-spin, a prisutne su kod svih NMR aktivnih jezgri s  $I = 1/2$ .

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

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

Jednodimenzijskim spektroskopskim tehnikama ( $^1\text{H}$ ) detektiraju se signali kemijski neekvivalentnih protona. Broj neekvivalentnih protona proporcionalan je omjeru integrala površine ispod pojedinog signala. Spektri se prikazuju kao ovisnost intenziteta signala o kemijskom pomaku, a daju prvi uvid u strukturu spoja odnosno informaciju o okolini vodikovih atoma unutar molekule.

Dvodimenzijske tehnike NMR (COSY, DQF-COSY, DOSY, TOCSY, HMQC, HSQC, HMBC) kao i jednodimenzijske daju spektar u vremenskoj domeni koji se potom Fourierovom transformacijom prevodi u frekvencijsku domenu. Dobiveni spektar prikazan je u dvije dimenzije: F1 (evolucijska dimenzija) i F2 (detekcijska dimenzija). Svakom signalu odgovara određeni intenzitet te frekvencije u F1 to jest F2 dimenziji, a prikazuje se konturom čija gustoća odgovara intenzitetu pojedinog signala.<sup>36</sup>

## 2.9. Spektroskopija DOSY NMR

Mjerenje difuzijskih koeficijenata omogućeno je primjenom spektroskopije DOSY NMR (engl. *diffusion-ordered spectroscopy*). Spektar snimljen tehnikom DOSY NMR je pseudo-dvodimenzijski pri čemu se kemijski pomaci nalaze na horizontalnoj osi (F1), a koeficijenti difuzije na vertikalnoj osi (F2).<sup>13</sup> Ova tehnika primijenjuje se ukoliko rezonancije dviju ili više različitih vrsta spojeva nisu odijeljene pri čemu je potom moguće identificirati pojedine sastojke smjese spojeva. U tehnici DOSY NMR primijenjuju se pulsni sljedovi koji upotrebljavaju gradijente magnetskog polja (engl. *pulse-field gradients*, PFG) dobivenih pomoću tzv. gradijentnih zavojnica u probi NMR. Primijenom gradijenta narušava se homogenost polja, a snaga gradijenta mijenja se linearno po duljini uzorka u NMR cjevčici. Snaga gradijenta definirana je produktom amplitude gradijenta ( $g$ ), duljinom trajanja gradijenta ( $\delta$ ) i žiromagnetnim omjerom ( $\gamma$ ) koji za  $^1\text{H}$  jezgru iznosi  $2,675 \cdot 10^8 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Praćenje položaja jezgara prije i nakon eksperimentalnog vremena difuzije ( $\Delta$ ) omogućeno je gradijentnim pulsevima. U jednadžbu su uvršteni i faktor nestabilnosti ( $\alpha$ ) te vrijeme od polovine širine jednog gradijenta do polovine širine drugog gradijenta ( $\tau$ ). Tijekom mjerenja difuzijskih koeficijenata, intenzitet signala ( $I$ ) eksponencijalno se smanjuje s kvadratom površine gradijenta prema Stejskal-Tannerovoj jednadžbi:

$$I = I_0 e^{-D(\gamma \delta g)^2 \left( \Delta + \frac{\delta(\alpha^2 - 2)}{6} + \frac{\tau(\alpha^2 - 1)}{2} \right)} \quad (7)$$

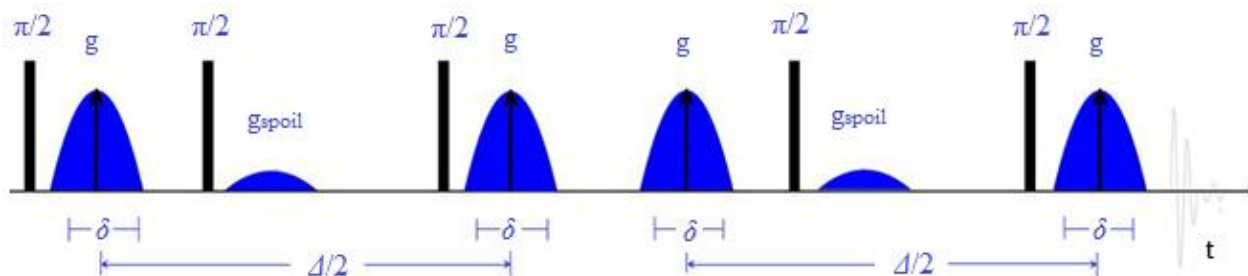
Logaritmiranjem jednadžbe dobiva se linearni pravac u kojoj logaritam intenziteta signala bez primijenjenog magnetnog polja gradijenta ( $\log I_0$ ) u jednadžbi predstavlja nagib pravca iz kojeg se izračunava difuzijski koeficijent ( $D$ ).<sup>14</sup> Difuzijski koeficijenti ovise o veličini (molekulske mase), obliku i agregaciji spoja. Prema Stokes-Einsteinovoj jednadžbi, difuzijski koeficijenti ovise i o temperaturi i viskoznosti otapala.

Stvaranje temperaturnih gradijenata uzrokuje konvekcijske struje u uzorku i dovodi do pogrešnih mjerenja vrijednosti difuzijskih koeficijenata. Isto tako, što je viskoznost otapala manja, brzina konvekcijskih struja je veća pa je i pogreška mjerenja difuzijskih koeficijenata molekula veća.<sup>15</sup>

Naglo povećanje ili smanjenje gradijenata uzrokuje stvaranje vrtložnih struja (engl. *eddy currents*) unutar vodiča izloženog promijenjivom magnetskom polju. Vrtložne struje stvaraju dodatno magnetsko polje koje u spektru uzrokuje promjene u fazi, širenje signala ali ujedno i

pomake u vanjskom magnetskom polju  $B_0$  koji se očituju kao zvonjava (engl. *ringing*) u spektru. Kako bi se reducirale vrtložne struje primijenjuje se odgoda (engl. *delay*) između kraja posljednjeg gradijenta i početka detekcije signala. Također, vrtložne struje mogu se suzbiti primjenom bipolnog gradijenta.

Za supresiju konvekcijskih i vrtložnih struja korišten je pulsni slijed PGDSTE-BPP uz upotrebu bipolnih gradijenata (engl. *pulse gradient double stimulated echo with bipolar pulse pair*) i 3 tzv. *spoil* gradijenta. Pulsni slijed PGDSTE (Slika 2.9.1.) je dvostruko primijenjen slijed PGSTE (engl. *pulse gradient stimulated echo*).

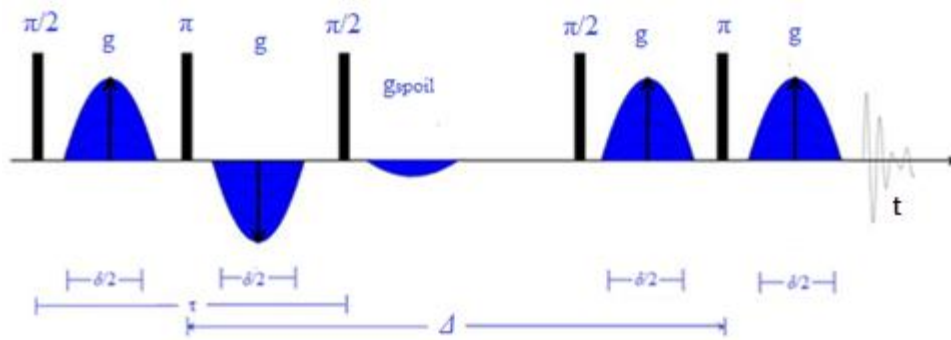


**Slika 2.9.1.** Shematski prikaz pulsnog slijeda PGDSTE. U shemi su označeni puls od  $90^\circ$  ( $\pi/2$ ), gradijent ( $g$ ), vrijeme akvizicije ( $t$ ), *spoil* gradijent ( $g_{\text{spoil}}$ ), vrijeme trajanja gradijenta ( $\delta$ ) i polovina vremena difuzije ( $\Delta/2$ ).<sup>15</sup>

Za razliku od osnovnog slijeda PGSE (engl. *pulse gradient spin echo*) tehnike DOSY NMR, u slijedu PGDSTE gradijenti su smješteni odmah nakon radiofrekvencijskog pulsa čime se postiže brže vrijeme akvizicije ( $t$ ). Polovina vremena difuzije ( $\Delta/2$ ) predstavlja vremenski razmak između centara dvaju gradijenata. Ovaj slijed primijenjuje dva identična *spoil* gradijenta ( $g_{\text{spoil}}$ ) između drugog i trećeg pulsa od  $90^\circ$  koji defokusira magnetizaciju. Minimalna snaga *spoil* gradijenta iznosi  $3,9 \text{ G cm}^{-1}$ . Prednost slijeda PGDSTE u odnosu na slijed PGSE je skraćeno vrijeme relaksacije  $T_2$ , što pogoduje detekciji signala makromolekula.

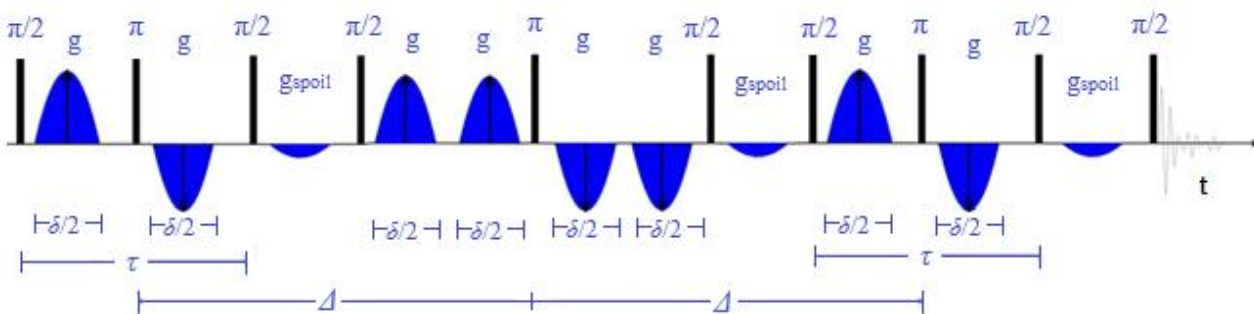
Pulsni slijed PGSTE-BPP sličan je slijedu PGSTE. Gradijenti u slijedu PGSTE dodatno se odvajaju parom dvaju gradijenata suprotnih smjerova i ograđeni su pulsom od  $180^\circ$  čime se dobiva slijed PGSTE-BPP (Slika 2.9.2.).

Primjenom slijeda PGSTE-BPP, točnije pulseva od  $180^\circ$  i gradijenata suprotnih smjerova uklanjaju se temperaturni gradijenti u otopini uzorka. U ovom slijedu gradijenti su smješteni između dva radiofrekvencijska pulsa.



**Slika 2.9.2.** Shematski prikaz pulsnog slijeda PGSTE-BPP. U shemi su označeni puls od  $90^\circ$  ( $\pi/2$ ), puls od  $180^\circ$  ( $\pi$ ), gradijent ( $g$ ), vrijeme akvizicije ( $t$ ), *spoil* gradijent ( $g_{\text{spoil}}$ ), polovina vremena trajanja gradijenta ( $\delta/2$ ), vrijeme odgode između dva pulsa od  $90^\circ$  ( $\tau$ ) i vrijeme difuzije ( $\Delta$ ).<sup>15</sup>

Pulsni slijed PGDSTE-BPP s tri *spoil* gradijenta primijenjen za mjerenje difuzijskih koeficijenata asfaltna prikazan je na slici **2.9.3**.



**Slika 2.9.3.** Shematski prikaz pulsnog slijeda PGDSTE-BPP prisutnog u pulsnom programu *dstebpgp3s*. U shemi su označeni puls od  $90^\circ$  ( $\pi/2$ ), puls od  $180^\circ$  ( $\pi$ ), gradijent ( $g$ ), vrijeme akvizicije ( $t$ ), *spoil* gradijent ( $g_{\text{spoil}}$ ), polovina vremena trajanja gradijenta ( $\delta/2$ ), vrijeme odgode između dva pulsa od  $90^\circ$  ( $\tau$ ) i vrijeme difuzije ( $\Delta$ ).

Često se slijed PGDSTE-BPP koristi za uzorke otopljene u deuteriranom otapalu uz zaključavanje signala otapala (engl. *lock*) čime se kontrolira homogenost i stabilnost magnetskog polja. Ujedno bipolni slijed za razliku od monopolnog manje narušava zaključavanje signala otapala.<sup>15</sup>

### 3. MATERIJALI I METODE

Prije snimanja spektara  $^1\text{H}$  i 2D DOSY NMR, kruti uzorci sirove nafte (S), vakuumskih (VO) i atmosferskih (AO) ostataka izvagani su na analitičkoj vagi, *Mettler Toledo XS 105 DU/A* s maksimalnom dopuštenom pogreškom od 0,1 mg, a zatim otopljeni u otapalu za spektroskopiju NMR, toluen- $d_8$  (*Merck*) s minimalnim postotkom deuterija 99,5%. Otopina je dodatno uronjena u ultrazvučnu kupelj kako bi se pospješilo otapanje uzoraka. Za prilagođavanje dubine cjevčice NMR s uzorkom unutar „*spinnera*“ korišten je kalibrator. Svaki pojedini spektar  $^1\text{H}$  i DOSY NMR uzoraka S, VO i AO snimljen je tri puta u otopini toluena- $d_8$  pri sobnoj temperaturi,  $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$  s BBI inverznom probom.

#### 3.1. Priprema uzoraka

Uzorci sirove nafte i teških ostataka nafte potječu iz Azije. Kraticama S, VO i AO označeni su redom sirova nafta, vakuumski ostatak dobiven vakuumskom destilacijom sirove nafte i atmosferski ostatak dobiven atmosferskom destilacijom sirove nafte. Kruti smolasti uzorci S, VO i AO sastrugani su sa stijenki staklenih okruglih tikvica i izvagane su četiri mase u rasponu od 0,10–10,27 mg za svaki uzorak i prikazane u tablici 3.1.1.

Tablica 3.1.1. Izvagane mase ( $m$ ) uzoraka asfaltna S, VO i AO.

| Uzorak | $m/\text{mg}$ |       |      |
|--------|---------------|-------|------|
|        | S             | VO    | AO   |
| 10     | 10,27         | 10,14 | 9,98 |
| 9      | 5,08          | 4,99  | 4,99 |
| 8      | 1,03          | 1,03  | 0,99 |
| 7      | 0,12          | 0,10  | 0,12 |

Pripremljene su otopine<sup>a</sup> S7, S8, S9 i S10 izvaganih masa uzoraka S u rasponu 0,10–10,27 mg i prenesene u čiste i suhe NMR cjevčice promjera 5 mm. Otopina S7 pripremljena je otapanjem 0,12 mg uzorka S u 500,0  $\mu\text{L}$  toluena- $d_8$  odmjerenih ručnom pipetom, otopina S8 otapanjem 1,03 mg uzorka S u 500,0  $\mu\text{L}$  toluena- $d_8$ , te otopine S9 i S10 otapanjem 5,08 mg i 10,27 mg uzorka S u 500,0  $\mu\text{L}$  toluena- $d_8$ . Na isti način pripremljene su i otopine VO7–VO10 i AO7–

<sup>a</sup> Nakon pripreme otopine, odmah su snimljeni spektri  $^1\text{H}$  NMR, a potom i spektri 2D DOSY NMR iste otopine.

AO10 otapanjem pripadnih masa uzoraka prikazanih u tablici **3.1.1**. Masene koncentracije pripremljenih otopina prikazane su u tablici **3.1.2**.

**Tablica 3.1.2.** Masene koncentracije ( $\gamma$ ) otopina S7–S10, VO7–VO10 i AO7–AO10.

| Uzorak    | $\gamma/\text{g L}^{-1}$ |       |       |
|-----------|--------------------------|-------|-------|
|           | S                        | VO    | AO    |
| <b>10</b> | 20,54                    | 20,28 | 19,96 |
| <b>9</b>  | 10,16                    | 9,98  | 9,98  |
| <b>8</b>  | 2,06                     | 2,06  | 1,98  |
| <b>7</b>  | 0,24                     | 0,20  | 0,24  |

Nakon snimljenih spektara  $^1\text{H}$  i DOSY NMR otopina S7–S10, pripremljene su otopine S1–S6. Za pripravu otopine S5, razrijeđeno je 250,0  $\mu\text{L}$  otopine S7 s 250,0  $\mu\text{L}$  otapala toluena- $d_8$ . Pripremljena je i otopina S4 razrijeđenjem 250,0  $\mu\text{L}$  otopine S5 s 250,0  $\mu\text{L}$  otapala. Razrijeđenjem 250,0  $\mu\text{L}$  otopine S4 s 250,0  $\mu\text{L}$  otapala dobivena je otopina S3. Na isti način pripremljene su otopine S2 i S1 te otopine VO1–VO5 i AO1–AO5. Pripremljene otopine prenesene su u NMR cjevčicu i snimljeni su spektri  $^1\text{H}$  i DOSY NMR otopina.

**Tablica 3.1.3.** Masene koncentracije ( $\gamma$ ) otopina S1–S6, VO1–VO6 i AO1–AO16.

| Uzorak   | $\gamma/\text{g L}^{-1}$ |         |         |
|----------|--------------------------|---------|---------|
|          | S                        | VO      | AO      |
| <b>6</b> | 0,15                     | 0,15    | 0,15    |
| <b>5</b> | 0,12                     | 0,10    | 0,12    |
| <b>4</b> | 0,06                     | 0,05    | 0,06    |
| <b>3</b> | 0,030                    | 0,025   | 0,030   |
| <b>2</b> | 0,0150                   | 0,0125  | 0,0150  |
| <b>1</b> | 0,00750                  | 0,00625 | 0,00750 |

Otopina S6 pripremljena je dodatkom 125,0  $\mu\text{L}$  otapala toluena- $d_8$  u 375,0  $\mu\text{L}$  otopine S7.<sup>b</sup> Isto tako, otopine VO6 i AO6 pripremljene su dodatkom 125,0  $\mu\text{L}$  otapala toluena- $d_8$  u 375,0  $\mu\text{L}$  otopine VO7 i istog volumena otapala u 375,0  $\mu\text{L}$  otopine AO7, te su snimljeni spektri  $^1\text{H}$  i DOSY NMR. Masene koncentracije pripremljenih otopina prikazane su u tablici **3.1.3**.

<sup>b</sup> Otopine S6, VO6 i AO6 pripremljene su iz drugih otopina S7, VO7 i AO7 dobivenih otapanjem 0,10 mg S; 0,11 mg VO i 0,10 mg AO u 500,0  $\mu\text{L}$  toluena- $d_8$ .

### 3.2. Uvjeti snimanja spektara $^1\text{H}$ NMR

Spektri  $^1\text{H}$  NMR snimani su na spektrometru NMR *Bruker Avance III HD* 400 MHz/54 mm *Ascend* opremljen s 5 mm BBI inverznom probom i  $z$ -gradijentnom zavojnicom. Snimljeni su spektri otopina uzoraka S, AO i VO u rasponu masenih koncentracija  $\gamma = 0,00625\text{--}20,54 \text{ g L}^{-1}$  pri 25 °C. Kao otapalo koristio se toluen- $d_8$ , a kao referentni signal TMS (tetrametilsilan). Spektri  $^1\text{H}$  NMR širine 6009 Hz i razlučivanja 0,18 Hz dobiveni su uz 16 snimaka. Dobiveni podaci analizirani su i obrađeni programom *Dynamic center NMR*.

### 3.3. Uvjeti snimanja spektara DOSY NMR

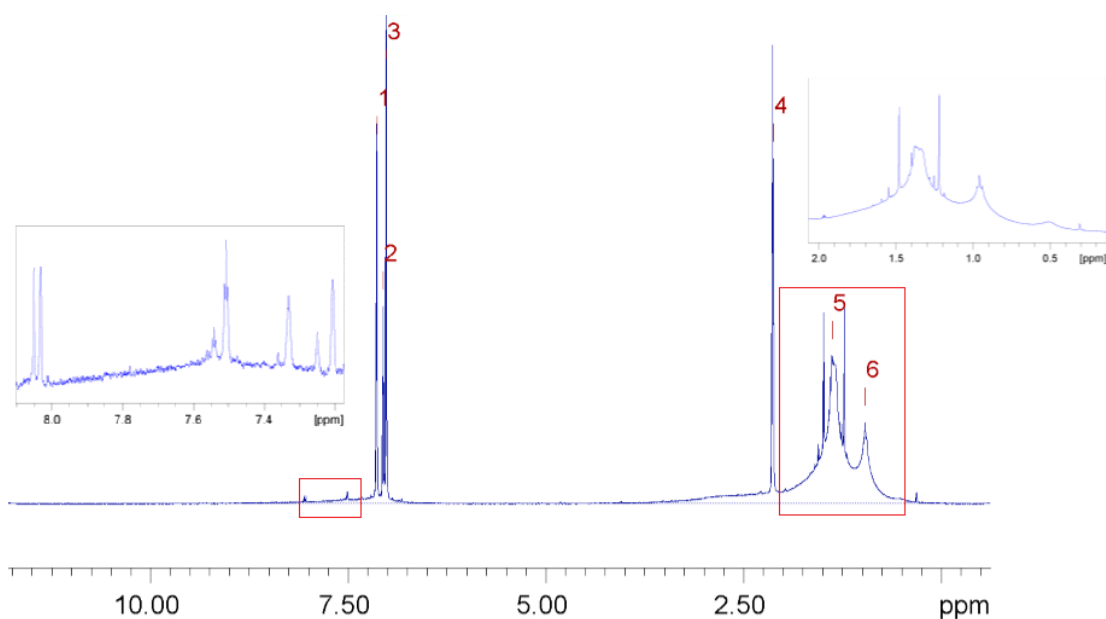
Spektri DOSY NMR snimani su na istom spektrometru NMR kao i spektri  $^1\text{H}$  NMR. Za mjerenje difuzijskih koeficijenata otopina uzoraka S, AO i VO primijenjen je slijed PGDSTE-BPP uz upotrebu 3 *spoil* gradijenta. Omjer gradijenata iznosio je 100: -13,17: -17,13: -15,37. Snaga gradijentnog pulsa unutar 16 snimanja bila je u rasponu od 0–0,05 G  $\text{cm}^{-1}$ . Duljina trajanja gradijenta ( $\delta$ ) i eksperimentalno vrijeme trajanja difuzije ( $\Delta$ ) održavane su konstantnima: 2,8 ms za  $\delta$  i 65,67 ms za  $\Delta$ . Spektri su snimani pri 25 °C. Vrijeme trajanja pulsa iznosilo je 7,0  $\mu\text{s}$ , a vrijeme relaksacije 30 s.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

Za istraživanje agregacije asfaltena iz teške nafte prvo su snimljeni pripadni spektri  $^1\text{H}$  NMR i DOSY NMR uzoraka S, AO i VO na instrumentu *Bruker Ascend 400*, te su obrađeni programom *Dynamic center NMR*. Odabrano je deuterirano otapalo toluen- $d_8$ , u kojem otopljeni uzorci asfaltena imaju tendenciju asocijacije. Dodatno su procijenjeni hidrodinamički radijusi i molekulske mase uzoraka asfaltena. Rezultati su prikazani u poglavljima 4.1.–4.3. i u dodatku (poglavlje 7.).

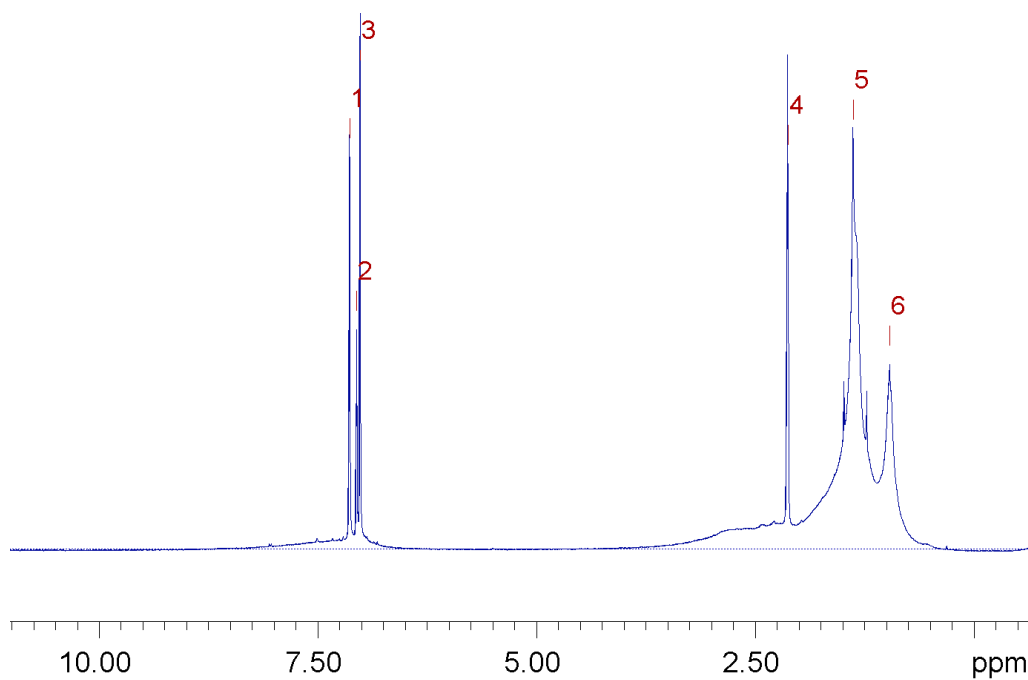
### 4.1. Analiza spektara $^1\text{H}$ uzoraka S, AO i VO

Spektri  $^1\text{H}$  NMR otopina uzoraka S1–S10, AO1–AO10 i VO1–VO10 snimani su pojedinačno tri puta da bi se moglo odrediti standardno odstupanje (red veličine  $10^{-12}$ – $10^{-11}$ ) pri 25 °C. Pokazano je da su najtočnija mjerenja difuzijskih koeficijenata ona koja uključuju kompenzaciju učinaka konvekcije koja nastaje zbog temperaturnih gradijenata. Masene koncentracije otopina uzoraka S1–S10 bile su u rasponu  $\gamma = 0,00750$ – $20,54 \text{ g L}^{-1}$ , AO1–AO10 u rasponu  $\gamma = 0,00625$ – $19,96 \text{ g L}^{-1}$  i VO1–VO10 u rasponu  $\gamma = 0,00750$ – $20,28 \text{ g L}^{-1}$ . Reprezentativni spektri  $^1\text{H}$  NMR uzoraka S, AO i VO prikazani su slikama 4.1.1.–4.1.3. Preostali spektri  $^1\text{H}$  NMR otopina uzoraka S, AO i VO nalaze se u dodatku (Slike 7.1.a–7.9.a), 7.10.a)–7.18.a), 7.19.a)–7.27.a)).

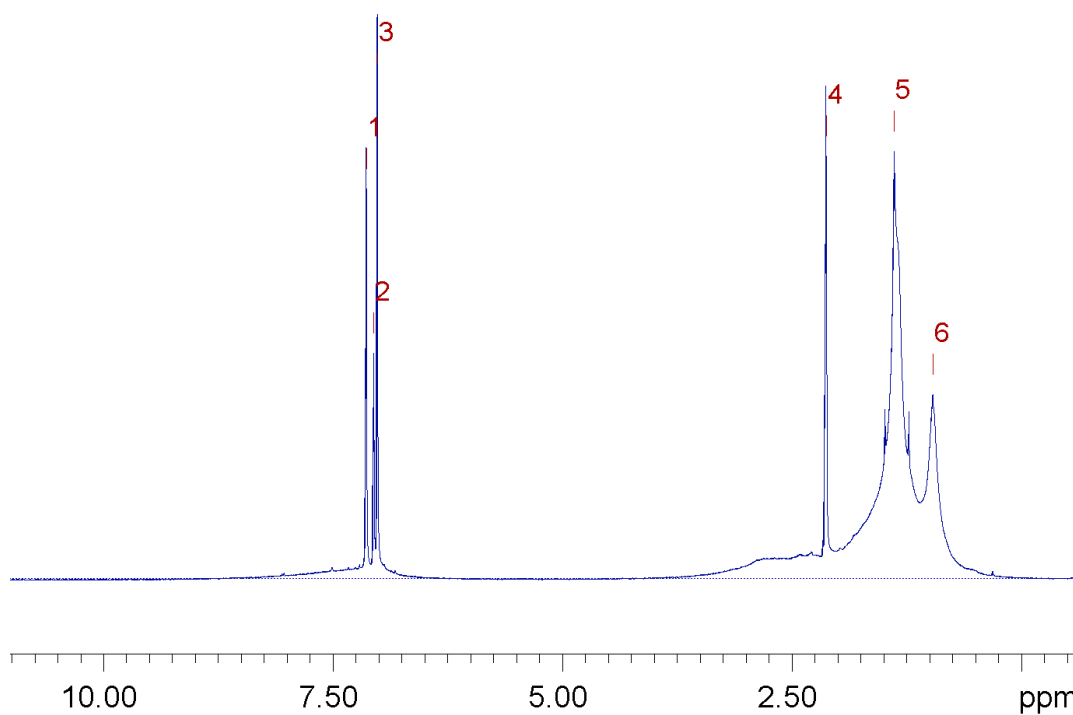


**Slika 4.1.1.** Reprezentativni spektar  $^1\text{H}$  NMR uzorka S10 ( $\gamma = 20,54 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $d_8$  pri 25 °C.





**Slika 4.1.2.** Reprezentativni spektar  $^1\text{H}$  NMR uzorka AO10 ( $\gamma = 19,96 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Slika 4.1.3.** Reprezentativni spektar  $^1\text{H}$  NMR uzorka VO10 ( $\gamma = 20,28 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Signali označeni brojevima od 1–3 u spektrima  $^1\text{H}$  NMR pripadaju protonima vezanim na benzenski prsten toluena, dok signal označen brojem 4 pripada skupini  $\text{CH}_3$  direktno vezanoj na

benzenski prsten. Brojevima 5 i 6 pripadaju alifatske skupine CH<sub>3</sub> odnosno CH<sub>2</sub>, koje se nalaze u dugim bočnim alifatskim lancima molekula asfaltena.

Detaljnija asignacija pojedinih skupina protona napravljena je usporedbom s literaturnim podacima.<sup>2,10,35,37,38</sup> U tablici 4.1.1. navedene su karakteristične funkcijske skupine uzoraka asfaltena i pripadni kemijski pomaci. S obzirom na složenost uzoraka S, AO i VO nije moguće asignirati pojedine vodikove atome već skupine protona u aromatskim i alifatskim dijelovima molekule. Područje kemijskih pomaka od 6,0–10,0 ppm pripada aromatskim protonima, a od 0,0–4,5 ppm području alifatskih protona.

**Tablica 4.1.1.** Assignacija kemijskih pomaka protona u uzorcima asfaltena.

| $\delta$ / ppm | Asignacija  |
|----------------|---|
| 6,0–10,0       | Aromatski protoni   |
| ≈7,05          | Toluen  |
| 0,0–4,5        | Alifatski protoni   |
| 8,9–9,3        | Tetraaromatski  |
| 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        | Premošćujuća skupina CH <sub>2</sub>  |
| 2,4–3,5        | $\alpha$ -CH, skupina CH <sub>2</sub> aromatskog prstena  |
| 2,1–2,4        | $\alpha$ -CH <sub>3</sub> u aromatskom prstenu  |
| 1,9–2,1        | $\alpha$ -CH <sub>3</sub> u olefinima   |
| 1,7–1,9        | CH, CH <sub>2</sub> na položaju $\beta$   |
| 1,0–1,7        | $\beta$ -CH <sub>2</sub> , $\beta$ -CH  |
| ≈1,3           | Protoni iz CH i CH <sub>2</sub> u naftenima; CH i CH <sub>2</sub> u parafinskim lancima; protoni u $\beta$ -položaju s obzirom na aromatski prsten; $\gamma$ -CH <sub>2</sub> |
| 0,5–1,0        | Protoni iz terminalne ili izolirane CH <sub>3</sub> skupine; $\gamma$ -CH <sub>3</sub> ; CH i CH <sub>2</sub> u naftenima   |

Signali u aromatskom području pri kemijskim pomacima od 6,0–7,2 ppm pripadaju protonima nesupstituiranih ili monosupstituiranih aromatskih molekula asfaltena koje u prstenovima sadrže 18–20 ugljikovih atoma. U području kemijskih pomaka od 7,2–7,6 ppm protoni pripadaju disupstituiranim aromatskim molekulama asfaltena. Svi signali pri kemijskim pomacima 8,3–8,9 ppm pripadaju protonima tri- i tetra-supstituiranim aromatskim molekulama

asfaltena.<sup>38</sup> U području kemijskih pomaka iznad  $\approx 7,5$  ppm prema slici **4.1.1.** nalaze se aromatski protoni kondenziranih molekula asfaltena. Signali aromatskih protona u uzorcima asfaltena (Slike **4.1.1.–4.1.3.**) djelomično se preklapaju sa signalima otapala u području kemijskih pomaka 6,5–7,5 ppm, što otežava detaljniju identifikaciju. Takvo preklapanje specifično je za spektre  $^1\text{H}$  NMR asfaltena zbog njihove izrazito kompleksne strukture. Unutar strukture asfaltena postoje aromatski protoni koji se nalaze vezani na supstituirane aromatske jezgre što dovodi do širenja i smanjenja intenziteta signala pa se ujedno teško mogu razlikovati od drugih signala.

U alifatskom području, signal pri kemijskom pomaku  $\approx 2,1$  ppm (označen brojem 4 u spektrima) pripada skupini  $\text{CH}_3$  direktno vezanoj na aromatski prsten toluena. Dva karakteristična signala označena brojevima 5 i 6, pri kemijskim pomacima  $\approx 0,9$  ppm i  $\approx 1,3$  ppm pripadaju alifatskim skupinama  $\text{CH}_3$  odnosno  $\text{CH}_2$ , koje se nalaze u dugim bočnim alifatskim lancima. U alifatskom području dolazi do preklapanja velikog broja signala koji odgovaraju istim ili različitim funkcijskim skupinama u uzorcima asfaltena, kao što su skupine  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  i  $\text{CH}$  iz naftena i olefina.

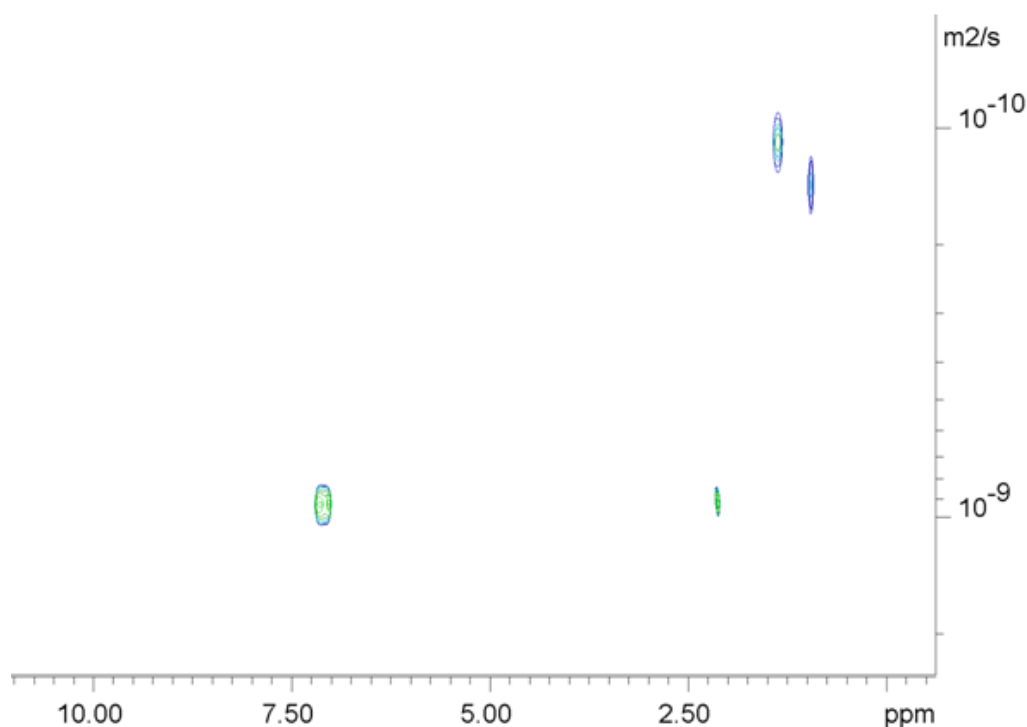
Nadalje, širina i intenzitet signala ovise o koncentraciji. Signali koji odgovaraju skupinama  $\text{CH}_3$  i  $\text{CH}_2$  pri kemijskim pomacima  $\approx 0,9$  ppm i  $\approx 1,3$  ppm, porastom masene koncentracije uzoraka asfaltena postaju širi i višeg intenziteta. Daljnja identifikacija pojedinih funkcijskih skupina u asfaltenima nižih koncentracija analogna je asignaciji reprezentativnih spektara uzoraka S10, AO10 i VO10 prema tablici **4.1.1.**

S obzirom da u spektru  $^1\text{H}$  NMR dolazi do preklapanja signala otapala i uzoraka asfaltena snimljeni su spektri DOSY NMR koji daju bolje razlučivanje i omogućuju vidljivo odvajanje signala otapala od signala molekula asfaltena. Spektri DOSY NMR snimani su zbog istraživanja interakcija između molekula asfaltena odnosno stvaranja agregata i klastera.

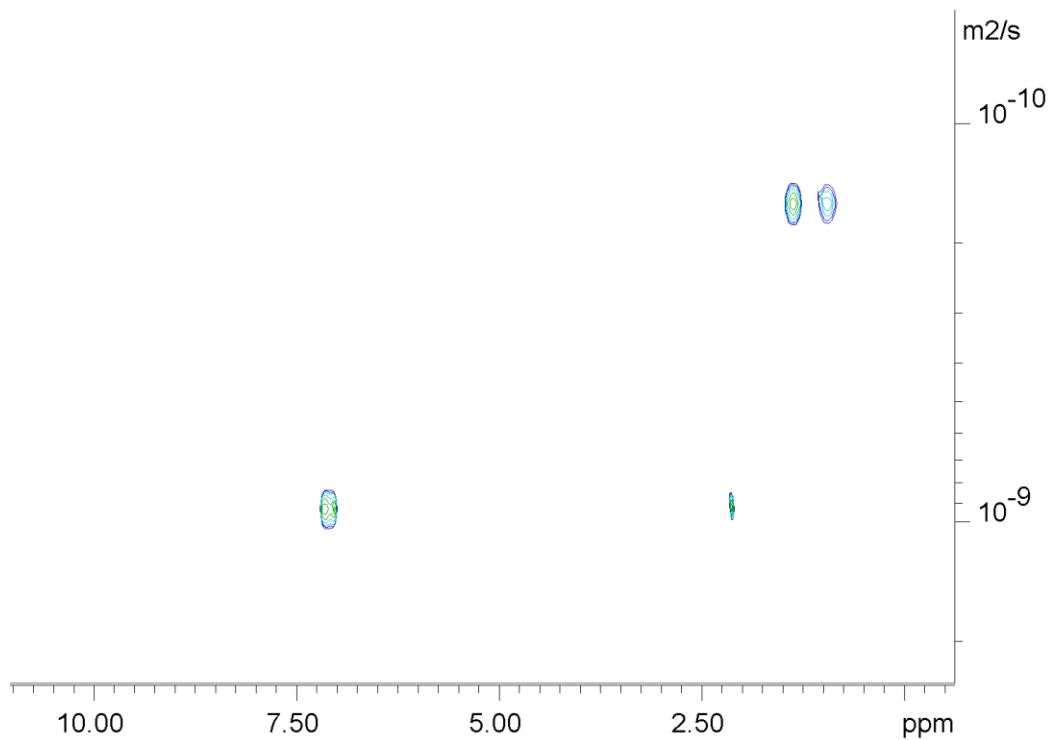
## 4.2. Analiza spektara DOSY NMR uzoraka S, AO i VO

Spektri DOSY NMR otopina uzoraka S, AO i VO snimani su pojedinačno tri puta za svaki uzorak pri temperaturi 25 °C. Masene koncentracije otopina uzoraka S1–S10 bile su u rasponu  $\gamma = 0,00750\text{--}20,54 \text{ g L}^{-1}$ , AO1–AO10 u rasponu  $\gamma = 0,00625\text{--}19,96 \text{ g L}^{-1}$  i VO1–VO10 u rasponu  $\gamma = 0,00750\text{--}20,28 \text{ g L}^{-1}$ . Spektri DOSY NMR uzoraka S10, AO10 i VO10 prikazani su slikama 4.2.1.–4.2.3., dok se preostali spektri DOSY NMR uzoraka S1–S9, AO1–AO9 i VO1–VO9 nalaze u dodatku (Slike 7.1.b)–7.9.b), 7.10.b)–7.18.b), 7.19.b)–7.27.b)).

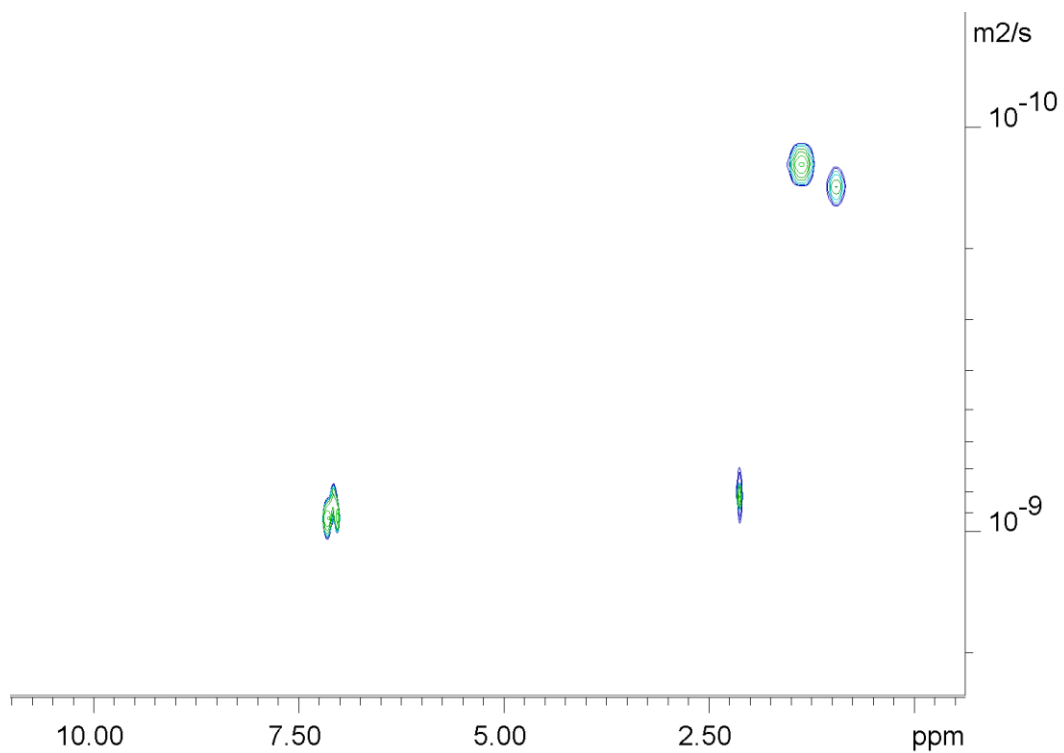
Na temelju analize spektara DOSY NMR moguće je odvojiti različite vrste molekula asfaltena prema molekulskoj masi i difuzijskim koeficijentima što nije slučaj kod preostalih jedno- i dvo-dimenzijskih tehnika NMR. Iz difuzijskih koeficijenata dobiva se informacija o agregaciji molekula asfaltena odnosno dolazi li do stvaranja agregata ili klastera asfaltena.



**Slika 4.2.1.** Reprezentativni spektar DOSY NMR uzorka S10 ( $\gamma = 20,54 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen-d<sub>8</sub> pri 25 °C.



**Slika 4.2.2.** Reprezentativni spektar DOSY NMR uzorka AO10 ( $\gamma = 19,96 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $d_8$  pri 25 °C.



**Slika 4.2.3.** Reprezentativni spektar DOSY NMR uzorka VO10 ( $\gamma = 20,28 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $d_8$  pri 25 °C.

Budući da su difuzijski koeficijenti ovisni ne samo o veličini molekula nego i o dodatnim faktorima kao što su male lokalne promjene u temperaturi i utjecaj elektronike uređaja NMR, izračunata je relativna difuzivnost kako bi se umanjili ovi učinci. Da bi se mogla odrediti relativna difuzivnost asfaltena, određeni su i difuzijski koeficijenti toluena koji je ujedno poslužio kao unutarnji standard. Relativna difuzivnost izračunata je kao omjer vrijednosti difuzijskog koeficijenta uzorka asfaltena i vrijednosti difuzijskog koeficijenta toluena prema jednadžbi (4). Za određivanje difuzijskih koeficijenata uzoraka teških ostataka nafte poslužili su signali pri kemijskim pomacima  $\approx 0,9$  ppm i  $\approx 1,3$  ppm.

U tablici **4.2.1.** prikazane su vrijednosti difuzijskih koeficijenata ( $D$ ) uzoraka asfaltena S1–S10 ( $\gamma = 0,00750\text{--}20,54$  g L<sup>-1</sup>) kao srednje vrijednosti i standardna odstupanja difuzijskih koeficijenata triju mjerenja pri 25 °C. Isto tako, u tablicama **4.2.2.** i **4.2.3.** prikazane su vrijednosti difuzijskih koeficijenata za uzorke asfaltena AO1–AO10 ( $\gamma = 0,00625\text{--}19,96$  g L<sup>-1</sup>) i VO1–VO10 ( $\gamma = 0,00750\text{--}20,28$  g L<sup>-1</sup>).

Mjerenjem difuzijskih koeficijenata ujedno se mjeri pokretljivost molekula u otapalu. Prema tablicama **4.2.1.–4.2.3.**, eksperimentalne vrijednosti difuzijskih koeficijenata uzoraka asfaltena smanjuju se porastom masene koncentracije asfaltena. Dobiveni podaci pokazuju da porastom masene koncentracije asfaltena dolazi do stvaranja agregata pa se time smanjuje pokretljivost molekula asfaltena u otapalu odnosno vrijednosti pripadajućih difuzijskih koeficijenata.

**Tablica 4.2.1.** Srednje vrijednosti i standardna odstupanja difuzijskih koeficijenata triju mjerenja uzoraka S1–S10.

|                              | $D/m^2 s^{-1}$  | S1                     | S2                     | S3                     | S4                     | S5                     | S6                     | S7                     | S8                     | S9                     | S10                    |
|------------------------------|-----------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| <b>Srednja vrijednost</b>    | <b>0,9 ppm</b>  | $6,413 \cdot 10^{-10}$ | $6,817 \cdot 10^{-10}$ | $6,360 \cdot 10^{-10}$ | $6,547 \cdot 10^{-10}$ | $3,660 \cdot 10^{-10}$ | $4,103 \cdot 10^{-10}$ | $2,947 \cdot 10^{-10}$ | $2,380 \cdot 10^{-10}$ | $2,117 \cdot 10^{-10}$ | $2,350 \cdot 10^{-10}$ |
|                              | <b>1,3 ppm</b>  | $6,310 \cdot 10^{-10}$ | $5,210 \cdot 10^{-10}$ | $6,360 \cdot 10^{-10}$ | $6,393 \cdot 10^{-10}$ | $4,177 \cdot 10^{-10}$ | $3,350 \cdot 10^{-10}$ | $2,520 \cdot 10^{-10}$ | $1,943 \cdot 10^{-10}$ | $1,870 \cdot 10^{-10}$ | $1,877 \cdot 10^{-10}$ |
|                              | <b>7,05 ppm</b> | $1,750 \cdot 10^{-9}$  | $1,753 \cdot 10^{-9}$  | $1,743 \cdot 10^{-9}$  | $1,767 \cdot 10^{-9}$  | $1,757 \cdot 10^{-9}$  | $1,760 \cdot 10^{-9}$  | $1,750 \cdot 10^{-9}$  | $1,727 \cdot 10^{-9}$  | $1,660 \cdot 10^{-9}$  | $1,627 \cdot 10^{-9}$  |
| <b>Standardno odstupanje</b> | <b>0,9 ppm</b>  | $1,943 \cdot 10^{-11}$ | $1,000 \cdot 10^{-10}$ | $2,443 \cdot 10^{-11}$ | $6,506 \cdot 10^{-12}$ | $7,155 \cdot 10^{-11}$ | $2,084 \cdot 10^{-11}$ | $4,400 \cdot 10^{-11}$ | $1,100 \cdot 10^{-11}$ | $1,528 \cdot 10^{-12}$ | $1,732 \cdot 10^{-12}$ |
|                              | <b>1,3 ppm</b>  | $5,292 \cdot 10^{-12}$ | $4,496 \cdot 10^{-11}$ | $5,000 \cdot 10^{-12}$ | $3,512 \cdot 10^{-12}$ | $1,079 \cdot 10^{-11}$ | $3,464 \cdot 10^{-12}$ | $4,583 \cdot 10^{-12}$ | $3,512 \cdot 10^{-12}$ | $1,000 \cdot 10^{-12}$ | $1,528 \cdot 10^{-12}$ |
|                              | <b>7,05 ppm</b> | 0                      | $5,774 \cdot 10^{-12}$ | $5,774 \cdot 10^{-12}$ | $5,774 \cdot 10^{-12}$ | $5,774 \cdot 10^{-12}$ | 0                      | $1,000 \cdot 10^{-11}$ | $5,774 \cdot 10^{-12}$ | $1,000 \cdot 10^{-11}$ | $5,774 \cdot 10^{-12}$ |

**Tablica 4.2.2.** Srednje vrijednosti i standardna odstupanja difuzijskih koeficijenata triju mjerenja uzoraka AO1–AO10.

|                              | $D/m^2 s^{-1}$  | AO1                    | AO2                    | AO3                    | AO4                    | AO5                    | AO6                    | AO7                    | AO8                    | AO9                     | AO10                    |
|------------------------------|-----------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|
| <b>Srednja vrijednost</b>    | <b>0,9 ppm</b>  | $7,223 \cdot 10^{-10}$ | $6,910 \cdot 10^{-10}$ | $5,730 \cdot 10^{-10}$ | $5,300 \cdot 10^{-10}$ | $4,520 \cdot 10^{-10}$ | $3,773 \cdot 10^{-10}$ | $3,70 \cdot 10^{-10}$  | $3,20 \cdot 10^{-10}$  | $2,89 \cdot 10^{-10}$   | $2,75 \cdot 10^{-10}$   |
|                              | <b>1,3 ppm</b>  | $6,320 \cdot 10^{-10}$ | $6,430 \cdot 10^{-10}$ | $6,170 \cdot 10^{-10}$ | $5,820 \cdot 10^{-10}$ | $4,720 \cdot 10^{-10}$ | $3,420 \cdot 10^{-10}$ | $2,94 \cdot 10^{-10}$  | $3,07 \cdot 10^{-10}$  | $2,84 \cdot 10^{-10}$   | $2,69 \cdot 10^{-10}$   |
|                              | <b>7,05 ppm</b> | $1,750 \cdot 10^{-9}$  | $1,783 \cdot 10^{-9}$  | $1,760 \cdot 10^{-9}$  | $1,760 \cdot 10^{-9}$  | $1,760 \cdot 10^{-9}$  | $1,750 \cdot 10^{-9}$  | $1,74 \cdot 10^{-9}$   | $1,72 \cdot 10^{-9}$   | $1,64 \cdot 10^{-9}$    | $1,51 \cdot 10^{-9}$    |
| <b>Standardno odstupanje</b> | <b>0,9 ppm</b>  | $3,707 \cdot 10^{-11}$ | $1,836 \cdot 10^{-11}$ | $1,196 \cdot 10^{-10}$ | $7,432 \cdot 10^{-11}$ | $4,590 \cdot 10^{-11}$ | $1,950 \cdot 10^{-11}$ | $3,754 \cdot 10^{-11}$ | $7,550 \cdot 10^{-12}$ | $1,5528 \cdot 10^{-12}$ | $4,509 \cdot 10^{-12}$  |
|                              | <b>1,3 ppm</b>  | $3,000 \cdot 10^{-12}$ | $1,637 \cdot 10^{-11}$ | $1,069 \cdot 10^{-11}$ | $5,686 \cdot 10^{-12}$ | $1,343 \cdot 10^{-11}$ | $5,292 \cdot 10^{-12}$ | $4,041 \cdot 10^{-12}$ | $2,309 \cdot 10^{-12}$ | $5,7735 \cdot 10^{-13}$ | $2,0817 \cdot 10^{-12}$ |
|                              | <b>7,05 ppm</b> | 0                      | $3,215 \cdot 10^{-11}$ | $5,774 \cdot 10^{-12}$ | 0                      | $5,774 \cdot 10^{-12}$ | 0                      | $5,774 \cdot 10^{-12}$ | $1,155 \cdot 10^{-11}$ | $1,528 \cdot 10^{-11}$  | $5,7735 \cdot 10^{-12}$ |

**Tablica 4.2.3.** Srednje vrijednosti i standardna odstupanja difuzijskih koeficijenata triju mjerenja uzoraka VO1–VO10.

|                              | $D/m^2 s^{-1}$  | VO1                    | VO2                    | VO3                    | VO4                    | VO5                    | VO6                    | VO7                    | VO8                    | VO9                     | VO10                   |
|------------------------------|-----------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|
| <b>Srednja vrijednost</b>    | <b>0,9 ppm</b>  | $6,767 \cdot 10^{-10}$ | $5,963 \cdot 10^{-10}$ | $5,660 \cdot 10^{-10}$ | $4,670 \cdot 10^{-10}$ | $4,430 \cdot 10^{-10}$ | $4,367 \cdot 10^{-10}$ | $3,09 \cdot 10^{-10}$  | $2,71 \cdot 10^{-10}$  | $2,46 \cdot 10^{-10}$   | $2,32 \cdot 10^{-10}$  |
|                              | <b>1,3 ppm</b>  | $6,490 \cdot 10^{-10}$ | $6,347 \cdot 10^{-10}$ | $5,930 \cdot 10^{-10}$ | $5,270 \cdot 10^{-10}$ | $4,670 \cdot 10^{-10}$ | $3,530 \cdot 10^{-10}$ | $2,77 \cdot 10^{-10}$  | $2,57 \cdot 10^{-10}$  | $2,40 \cdot 10^{-10}$   | $2,27 \cdot 10^{-10}$  |
|                              | <b>7,05 ppm</b> | $1,760 \cdot 10^{-9}$  | $1,757 \cdot 10^{-9}$  | $1,740 \cdot 10^{-9}$  | $1,760 \cdot 10^{-9}$  | $1,770 \cdot 10^{-9}$  | $1,757 \cdot 10^{-9}$  | $1,74 \cdot 10^{-9}$   | $1,72 \cdot 10^{-9}$   | $1,61 \cdot 10^{-9}$    | $1,48 \cdot 10^{-9}$   |
| <b>Standardno odstupanje</b> | <b>0,9 ppm</b>  | $1,387 \cdot 10^{-11}$ | $2,454 \cdot 10^{-11}$ | $9,822 \cdot 10^{-11}$ | $5,069 \cdot 10^{-11}$ | $4,130 \cdot 10^{-11}$ | $3,855 \cdot 10^{-11}$ | $8,718 \cdot 10^{-12}$ | $4,041 \cdot 10^{-12}$ | $2,6458 \cdot 10^{-12}$ | $1,732 \cdot 10^{-12}$ |
|                              | <b>1,3 ppm</b>  | $9,539 \cdot 10^{-12}$ | $1,124 \cdot 10^{-11}$ | $9,074 \cdot 10^{-12}$ | $2,205 \cdot 10^{-11}$ | $7,937 \cdot 10^{-12}$ | $2,022 \cdot 10^{-11}$ | $5,132 \cdot 10^{-12}$ | $1,00 \cdot 10^{-12}$  | $5,7735 \cdot 10^{-13}$ | $1,155 \cdot 10^{-12}$ |
|                              | <b>7,05 ppm</b> | $2,646 \cdot 10^{-11}$ | $5,774 \cdot 10^{-12}$ | $1,000 \cdot 10^{-11}$ | $1,155 \cdot 10^{-11}$ | $5,774 \cdot 10^{-12}$ | $5,774 \cdot 10^{-12}$ | 0                      | $1,00 \cdot 10^{-11}$  | $2,082 \cdot 10^{-11}$  | $1,00 \cdot 10^{-11}$  |

Nadalje, kako bi se moglo odrediti kod koje koncentracije dolazi do najvećeg porasta iznosa  $D$  izračunate su razlike u vrijednostima difuzijskih koeficijenata ( $\Delta D$ ) za dvije susjedne vrijednosti i prikazane u tablicama **4.2.4.–4.2.6.** Vrijednost  $\Delta D$  izračunava se prema formuli  $\Delta D = D(\mathbf{X}_n) - D(\mathbf{X}_{n+1})$ , gdje  $n$  označava iznos difuzijskog koeficijenta uzorka niže koncentracije,  $n+1$  iznos difuzijskog koeficijenta susjednog uzorka više koncentracije, a  $X$  uzorak asfaltena.

**Tablica 4.2.4.** Srednje vrijednosti difuzijskih koeficijenata uzorka S pri 0,9 ppm i 1,3 ppm za raspon masenih koncentracija  $\gamma = 0,00750\text{--}20,54 \text{ g L}^{-1}$ , i razlike u vrijednosti difuzijskih koeficijenata ( $\Delta$ ) uzorka S definirane prema

$$\Delta D = D(S_n) - D(S_{n+1}).$$

| Uzorak | $\gamma/\text{g L}^{-1}$ | $D/\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ |  |                        |  |
|--------|--------------------------|-------------------------------|--|------------------------|--|
|        |                          | 0,9 ppm                       | $\Delta_{(0,9 \text{ ppm})}$             | 1,3 ppm                | $\Delta_{(1,3 \text{ ppm})}$             |
| S1     | 0,00750                  | $6,413 \cdot 10^{-10}$        |  | $6,310 \cdot 10^{-10}$ |  |
| S2     | 0,0150                   | $6,817 \cdot 10^{-10}$        | $-4,04 \cdot 10^{-11}$                   | $5,210 \cdot 10^{-10}$ | $1,100 \cdot 10^{-10}$                   |
| S3     | 0,030                    | $6,360 \cdot 10^{-10}$        | $4,57 \cdot 10^{-11}$                    | $6,360 \cdot 10^{-10}$ | $-1,150 \cdot 10^{-10}$                  |
| S4     | 0,06                     | $6,547 \cdot 10^{-10}$        | $-1,87 \cdot 10^{-11}$                   | $6,393 \cdot 10^{-10}$ | $-3,3 \cdot 10^{-12}$                    |
| S5     | 0,12                     | $3,660 \cdot 10^{-10}$        | <b><math>2,887 \cdot 10^{-10}</math></b> | $4,177 \cdot 10^{-10}$ | <b><math>2,216 \cdot 10^{-10}</math></b> |
| S6     | 0,15                     | $4,103 \cdot 10^{-10}$        | $-4,43 \cdot 10^{-11}$                   | $3,350 \cdot 10^{-10}$ | $8,27 \cdot 10^{-11}$                    |
| S7     | 0,24                     | $2,947 \cdot 10^{-10}$        | $1,156 \cdot 10^{-10}$                   | $2,520 \cdot 10^{-10}$ | $8,3 \cdot 10^{-11}$                     |
| S8     | 2,06                     | $2,380 \cdot 10^{-10}$        | $5,67 \cdot 10^{-11}$                    | $1,943 \cdot 10^{-10}$ | $5,77 \cdot 10^{-11}$                    |
| S9     | 10,16                    | $2,117 \cdot 10^{-10}$        | $2,63 \cdot 10^{-11}$                    | $1,870 \cdot 10^{-10}$ | $7,3 \cdot 10^{-12}$                     |
| S10    | 20,54                    | $2,350 \cdot 10^{-10}$        | $-2,33 \cdot 10^{-11}$                   | $1,877 \cdot 10^{-10}$ | $-7 \cdot 10^{-13}$                      |

Prema tablici **4.2.4.** najviša razlika između dviju susjednih vrijednosti difuzijskih koeficijenata vidljiva je između uzoraka S4 i S5, odnosno masenih koncentracija  $0,06\text{--}0,12 \text{ g L}^{-1}$ . Razlika  $\Delta D_{(0,9 \text{ ppm})} = D(S4) - D(S5)$  iznosi  $2,887 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , dok  $\Delta D_{(1,3 \text{ ppm})} = D(S4) - D(S5)$  iznosi  $2,216 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Prema tome, pretpostavljeno je kako u rasponu koncentracija  $0,06\text{--}0,12 \text{ g L}^{-1}$  dolazi do početka agregacije i stvaranja agregata asfaltena. Pri masenoj koncentraciji manjoj od  $0,06 \text{ g L}^{-1}$  molekule asfaltena prisutne su u obliku monomera. Iznad masene koncentracije  $0,12 \text{ g L}^{-1}$  ne dolazi do zamjetne razlike u vrijednostima difuzijskih koeficijenata, pa je stoga vrlo vjerojatno da su pri koncentraciji većoj od  $0,12 \text{ g L}^{-1}$  prisutne veće nakupine agregata. Može se zamijetiti da uzorak S6 pokazuje nešto višu vrijednost  $D$  od uzorka S5, što vrlo vjerojatno proizlazi iz različitog načina slaganja agregata odnosno intermolekulskih interakcija koje se



ostvaruju između molekula asfaltena. Drugi razlog varijacija u vrijednostima  $D$  može biti posljedica različitog sastava uzorka odnosno različitih vrsta asfaltena u uzorku.

**Tablica 4.2.5.** Srednje vrijednosti difuzijskih koeficijenata uzorka AO pri 0,9 ppm i 1,3 ppm za raspon masenih koncentracija  $\gamma = 0,00625\text{--}19,96 \text{ g L}^{-1}$ , i razlike u vrijednosti difuzijskih koeficijenata ( $\Delta$ ) uzorka AO definirane prema  $\Delta D = D(\text{AO}_n) - D(\text{AO}_{n+1})$ .

| Uzorak | $\gamma/\text{g L}^{-1}$ | $D/\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ |  |                        |  |
|--------|--------------------------|-------------------------------|--|------------------------|--|
|        |                          | 0,9 ppm                       | $\Delta_{(0,9 \text{ ppm})}$             | 1,3 ppm                | $\Delta_{(1,3 \text{ ppm})}$             |
| AO1    | 0,00625                  | $7,223 \cdot 10^{-10}$        |  | $6,320 \cdot 10^{-10}$ |  |
| AO2    | 0,0125                   | $6,910 \cdot 10^{-10}$        | $3,130 \cdot 10^{-11}$                   | $6,430 \cdot 10^{-10}$ | $-1,10 \cdot 10^{-11}$                   |
| AO3    | 0,025                    | $5,730 \cdot 10^{-10}$        | <b><math>1,180 \cdot 10^{-10}</math></b> | $6,170 \cdot 10^{-10}$ | $2,60 \cdot 10^{-11}$                    |
| AO4    | 0,05                     | $5,300 \cdot 10^{-10}$        | $4,30 \cdot 10^{-11}$                    | $5,820 \cdot 10^{-10}$ | $3,50 \cdot 10^{-11}$                    |
| AO5    | 0,10                     | $4,520 \cdot 10^{-10}$        | $7,80 \cdot 10^{-11}$                    | $4,720 \cdot 10^{-10}$ | $1,100 \cdot 10^{-10}$                   |
| AO6    | 0,15                     | $3,773 \cdot 10^{-10}$        | $7,47 \cdot 10^{-11}$                    | $3,420 \cdot 10^{-10}$ | <b><math>1,300 \cdot 10^{-10}</math></b> |
| AO7    | 0,24                     | $3,70 \cdot 10^{-10}$         | $7,3 \cdot 10^{-12}$                     | $2,94 \cdot 10^{-10}$  | $4,80 \cdot 10^{-11}$                    |
| AO8    | 1,98                     | $3,20 \cdot 10^{-10}$         | $5,00 \cdot 10^{-11}$                    | $3,07 \cdot 10^{-10}$  | $-1,30 \cdot 10^{-11}$                   |
| AO9    | 9,98                     | $2,89 \cdot 10^{-10}$         | $3,10 \cdot 10^{-11}$                    | $2,84 \cdot 10^{-10}$  | $2,3 \cdot 10^{-11}$                     |
| AO10   | 19,96                    | $2,75 \cdot 10^{-10}$         | $1,4 \cdot 10^{-11}$                     | $2,69 \cdot 10^{-10}$  | $1,50 \cdot 10^{-11}$                    |

Prema tablici 4.2.5., porast vrijednosti difuzijskog koeficijenta vidljiv je za uzorke AO2 i AO3 pri 0,9 ppm te AO5 i AO6 pri 1,3 ppm, odnosno masene koncentracije  $0,0125\text{--}0,025 \text{ g L}^{-1}$  i  $0,10\text{--}0,15 \text{ g L}^{-1}$ . Razlika  $\Delta D_{(0,9 \text{ ppm})} = D(\text{AO2}) - D(\text{AO3})$  iznosi  $1,180 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , dok  $\Delta D_{(1,3 \text{ ppm})} = D(\text{AO5}) - D(\text{AO6})$  iznosi  $1,300 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Standardno odstupanje podataka pri kemijskom pomaku 1,3 ppm manje je od kemijskog pomaka pri 0,9 ppm te je stoga kao najveća razlika između dvaju susjednih difuzijskih koeficijenata uzeta vrijednost između uzoraka AO5 i AO6. U području masenih koncentracija  $0,10\text{--}0,15 \text{ g L}^{-1}$  vrlo vjerojatno dolazi do početka agregacije asfaltena. Iz toga slijedi da su pri masenim koncentracijama nižim od  $0,10 \text{ g L}^{-1}$  prisutni monomeri asfaltena pri čemu ne dolazi do ostvarivanja intermolekulskih interakcija molekula asfaltena. Masene koncentracije više od  $0,15 \text{ g L}^{-1}$  upućuju na moguće postojanje nakupina agregata ili klastera. Potrebno je napomenuti da varijacije u vrijednostima  $D$  mogu biti posljedica različitog sastava uzorka ili načina slaganja agregata odnosno ostvarivanja intermolekulskih interakcija.

Za uzorke dobivene vakuum destilacijom, najviša razlika između dviju susjednih vrijednosti difuzijskih koeficijenata vidljiva je za uzorke VO6 i VO7 pri 0,9 ppm, VO5 i VO6 pri 1,3 ppm, odnosno masene koncentracije 0,15–0,20 g L<sup>-1</sup> i 0,12–0,15 g L<sup>-1</sup> (tablica 4.2.6.). Razlika  $\Delta D_{(0,9 \text{ ppm})} = D(\text{VO6}) - D(\text{VO7})$  iznosi  $1,277 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , dok  $\Delta D_{(1,3 \text{ ppm})} = D(\text{VO5}) - D(\text{VO6})$  iznosi  $1,140 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Kao i za uzorke dobivene atmosferskom destilacijom, točnija mjerenja dobivena su za kemijski pomak 1,3 ppm pa je stoga najviša razlika između dviju susjednih vrijednosti difuzijskih koeficijenata promatrana za uzorke VO5–VO6 uzeta kao početak stvaranja agregata što odgovara masenim koncentracijama 0,12–0,15 g L<sup>-1</sup>. Iz toga slijedi da se pri koncentraciji nižoj od 0,12 g L<sup>-1</sup> molekule asfaltene nalaze kao slobodne molekule i ne ostvaruju se interakcije između molekula asfaltene. Masena koncentracija viša od 0,15 g L<sup>-1</sup> upućuje na postojanje molekula asfaltene u obliku nakupina agregata ili klastera.

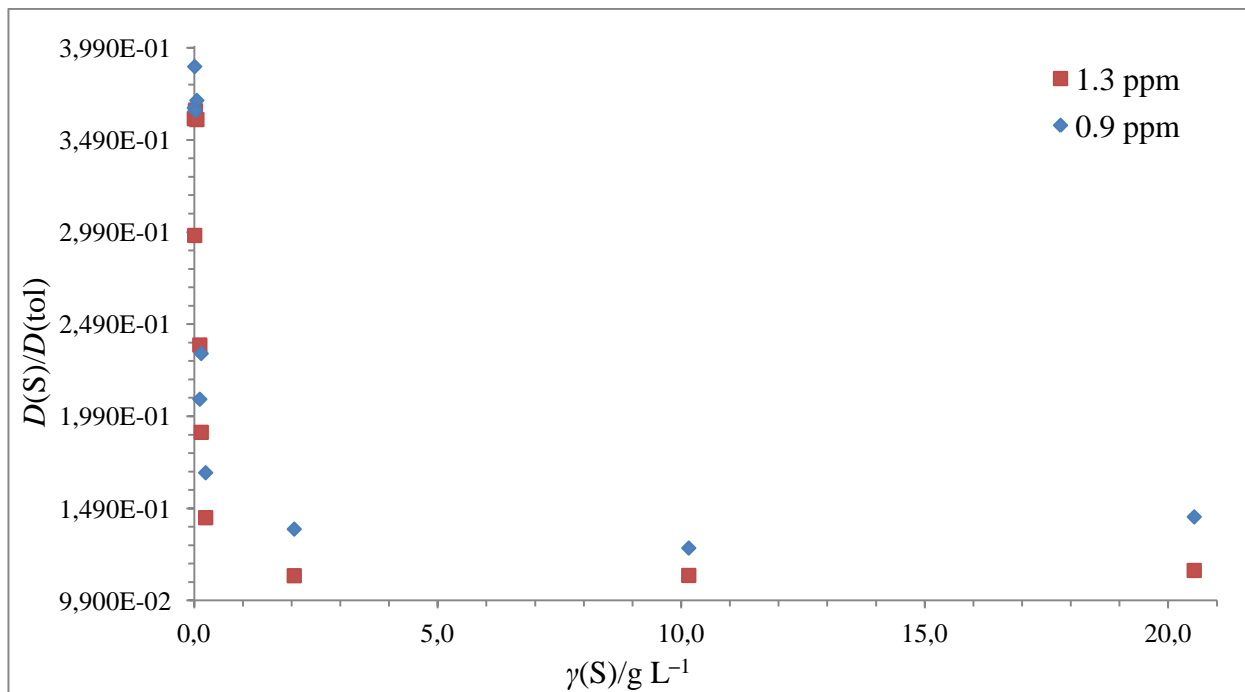
**Tablica 4.2.6.** Srednje vrijednosti difuzijskih koeficijenata uzorka VO pri 0,9 ppm i 1,3 ppm za raspon masenih koncentracija  $\gamma = 0,00750\text{--}20,28 \text{ g L}^{-1}$ , i razlike u vrijednosti difuzijskih koeficijenata ( $\Delta$ ) uzorka VO definirane prema  $\Delta D = D(\text{VO}_n) - D(\text{VO}_{n+1})$ .

| Uzorak | $\gamma/\text{g L}^{-1}$ | $D/\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ |  |                        |  |
|--------|--------------------------|-------------------------------|--|------------------------|--|
|        |                          | 0,9 ppm                       | $\Delta_{(0,9 \text{ ppm})}$             | 1,3 ppm                | $\Delta_{(1,3 \text{ ppm})}$             |
| VO1    | 0,00750                  | $6,767 \cdot 10^{-10}$        |  | $6,490 \cdot 10^{-10}$ |  |
| VO2    | 0,0150                   | $5,963 \cdot 10^{-10}$        | $8,04 \cdot 10^{-11}$                    | $6,347 \cdot 10^{-10}$ | $1,43 \cdot 10^{-11}$                    |
| VO3    | 0,030                    | $5,660 \cdot 10^{-10}$        | $3,03 \cdot 10^{-11}$                    | $5,930 \cdot 10^{-10}$ | $4,17 \cdot 10^{-11}$                    |
| VO4    | 0,06                     | $4,670 \cdot 10^{-10}$        | $9,90 \cdot 10^{-11}$                    | $5,270 \cdot 10^{-10}$ | $6,60 \cdot 10^{-11}$                    |
| VO5    | 0,12                     | $4,430 \cdot 10^{-10}$        | $2,40 \cdot 10^{-11}$                    | $4,670 \cdot 10^{-10}$ | $6,00 \cdot 10^{-11}$                    |
| VO6    | 0,15                     | $4,367 \cdot 10^{-10}$        | $6,3 \cdot 10^{-12}$                     | $3,530 \cdot 10^{-10}$ | <b><math>1,140 \cdot 10^{-10}</math></b> |
| VO7    | 0,20                     | $3,09 \cdot 10^{-10}$         | <b><math>1,277 \cdot 10^{-10}</math></b> | $2,77 \cdot 10^{-10}$  | $7,60 \cdot 10^{-11}$                    |
| VO8    | 2,06                     | $2,71 \cdot 10^{-10}$         | $3,80 \cdot 10^{-11}$                    | $2,57 \cdot 10^{-10}$  | $2,00 \cdot 10^{-11}$                    |
| VO9    | 9,98                     | $2,46 \cdot 10^{-10}$         | $2,50 \cdot 10^{-11}$                    | $2,40 \cdot 10^{-10}$  | $1,70 \cdot 10^{-11}$                    |
| VO10   | 20,28                    | $2,32 \cdot 10^{-10}$         | $1,40 \cdot 10^{-11}$                    | $2,27 \cdot 10^{-10}$  | $1,30 \cdot 10^{-11}$                    |

S obzirom da su mjerenja difuzijskih koeficijenata osjetljiva i na najmanje promjene prouzrokovane utjecajem elektronike ili promjenom temperature, srednja vrijednost difuzijskog koeficijenta uzorka asfaltene prikazana je kao relativna difuzivnost, kod koje je vrijednost  $D$  uzorka asfaltene podijeljena s vrijednosti  $D$  otapala, koji je ujedno poslužio kao korekcijski faktor.

Izračun relativne difuzivnosti uzoraka asfaltna izveden je za signale pri kemijskim pomacima 0,9 ppm i 1,3 ppm.

Ovisnost relativne difuzivnosti,  $D(S)/D(tol)$  o masenoj koncentraciji uzorka S,  $\gamma(S)$  prikazana je na slici 4.2.4. prema tablici 4.2.7.

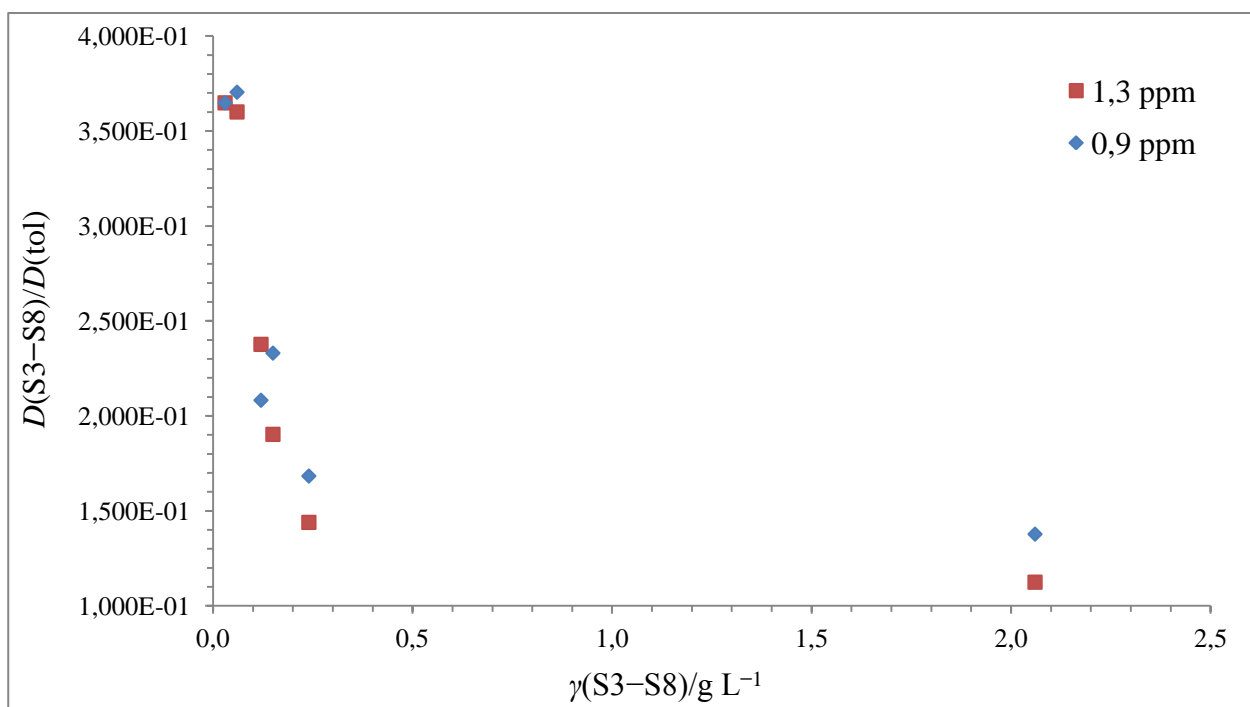


Slika 4.2.4. Ovisnost relativne difuzivnosti o masenoj koncentraciji za uzorke S1–S10.

Tablica 4.2.7. Masene koncentracije uzorka S,  $\gamma(S)$  i vrijednosti relativne difuzivnosti uzorka S,  $D(S)/D(tol)$  pri kemijskim pomacima 0,9 ppm i 1,3 ppm.

| Uzorak | $\gamma/g L^{-1}$ | 0,9 ppm       | 1,3 ppm       |
|--------|-------------------|---------------|---------------|
|        |                   | $D(S)/D(tol)$ | $D(S)/D(tol)$ |
| S1     | 0,00750           | 0,3665        | 0,3606        |
| S2     | 0,0150            | 0,3889        | 0,2972        |
| S3     | 0,030             | 0,3649        | 0,3649        |
| S4     | 0,06              | 0,3705        | 0,3601        |
| S5     | 0,12              | 0,2083        | 0,2377        |
| S6     | 0,15              | 0,2331        | 0,1903        |
| S7     | 0,24              | 0,1684        | 0,1440        |
| S8     | 2,06              | 0,1378        | 0,1125        |
| S9     | 10,16             | 0,1275        | 0,1127        |
| S10    | 20,54             | 0,1444        | 0,1154        |

Bolji uvid u porast vrijednosti relativne difuzivnosti vidljiv je na slici 4.2.5., a uzete su vrijednosti relativne difuzivnosti između uzoraka S3–S8.



Slika 4.2.5. Ovisnost relativne difuzivnosti o masenoj koncentraciji za uzorke S3–S8.

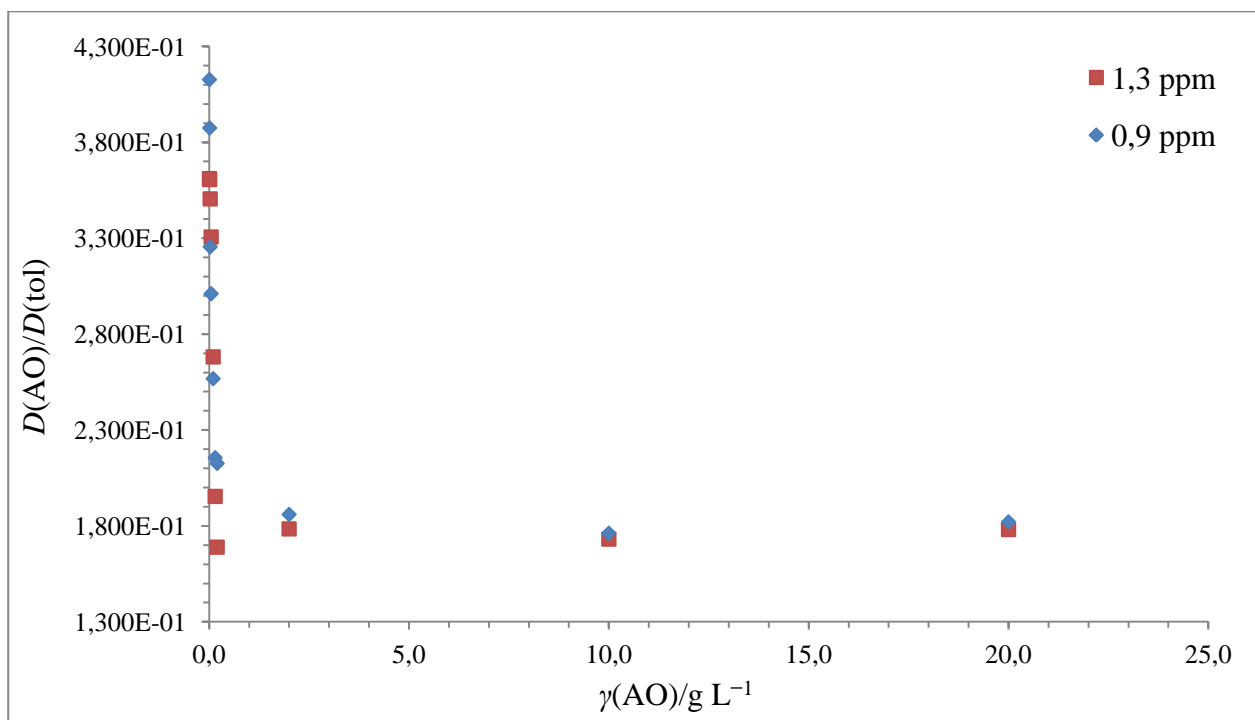
Ovisnost  $D(S)/D(tol)$  o  $\gamma(S)$  prikazuje kontinuirani pad vrijednosti difuzijskih koeficijenata s povećanjem masene koncentracije asfaltena. Vrijednosti difuzijskih koeficijenata slične su sve do masene koncentracije  $0,06 g L^{-1}$ , a potom vrijednost  $D$  naglo pada u rasponu od  $0,06-0,12 g L^{-1}$ . Prema izračunatim razlikama iz tablice 4.2.4. i grafičkih prikaza na slikama 4.2.4. i 4.2.5. pretpostavljeno je kako masena koncentracija u rasponu  $0,00750-0,06 g L^{-1}$  predstavlja koncentraciju pri kojoj se molekule asfaltena nalaze kao slobodne molekule/monomeri u otapalu, gdje ne dolazi do ostvarivanja intermolekulskih interakcija.

Potom, u rasponu masenih koncentracija  $0,12-0,15 g L^{-1}$  vrijednost ostaje približno konstantna, kada nakon  $0,15 g L^{-1}$  ponovno pada i ostaje približno konstantna u rasponu  $0,24-20,54 g L^{-1}$ . Može se pretpostaviti da u rasponu  $0,06-0,12 g L^{-1}$  ostvaruju intermolekulske interakcije koje dovode do stvaranja agregata asfaltena između istih ili različitih policikličkih aromatskih prstenova. Stvaranje agregata uzrokuje smanjenje pokretljivosti molekula asfaltena u otapalu, a očituje se smanjenjem vrijednosti difuzijskih koeficijenata.

U rasponu masenih koncentracija od  $0,15-20,54 g L^{-1}$  pretpostavljeno je da molekule asfaltena stvaraju veće nakupine agregata vrlo male pokretljivosti i niske vrijednosti difuzijskih koeficijenata koje ostaju približno konstantne u navedenom rasponu. Povišenjem koncentracije povećava se broj sudara već agregiranih molekula koje dodatno ostvaruju intermolekulske interakcije s drugim agregatima ili monomerima asfaltena što može dovesti i do stvaranja klastera.

Najviša razlika u vrijednostima  $D$  pri kemijskom pomaku 1,3 ppm, vidljiva je u rasponu masenih koncentracija  $\gamma = 0,06\text{--}0,12 \text{ g L}^{-1}$  odnosno između uzoraka S4–S5 pa se može pretpostaviti kako u navedenom koncentracijskom rasponu započinje agregacija asfaltena što za posljedicu ima smanjenje vrijednosti  $D$ .

Nadalje, ovisnost relativne difuzivnosti  $D(\text{AO})/D(\text{tol})$  o masenoj koncentraciji uzorka AO,  $\gamma(\text{AO})$  prikazana je na slici 4.2.6. prema tablici 4.2.8.

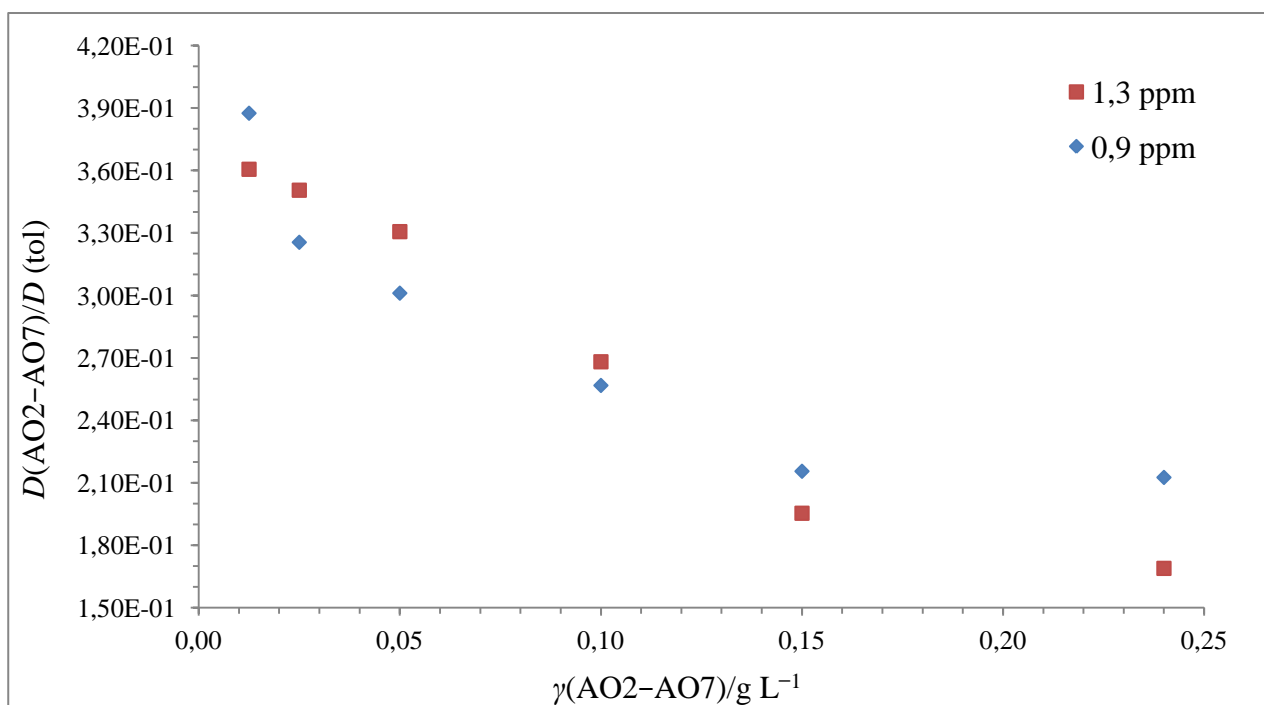


Slika 4.2.6. Ovisnost relativne difuzivnosti o masenoj koncentraciji za uzorke AO1–AO10.

Tablica 4.2.8. Masene koncentracije uzoraka AO,  $\gamma(\text{AO})$  i vrijednosti relativne difuzivnosti uzoraka AO,  $D(\text{AO})/D(\text{tol})$  pri kemijskim pomacima 0,9 ppm i 1,3 ppm.

| Uzorak | $\gamma/\text{g L}^{-1}$ | 0,9 ppm                      | 1,3 ppm                      |
|--------|--------------------------|------------------------------|------------------------------|
|        |                          | $D(\text{AO})/D(\text{tol})$ | $D(\text{AO})/D(\text{tol})$ |
| AO1    | 0,00625                  | 0,4127                       | 0,3611                       |
| AO2    | 0,0125                   | 0,3875                       | 0,3606                       |
| AO3    | 0,025                    | 0,3256                       | 0,3506                       |
| AO4    | 0,05                     | 0,3011                       | 0,3307                       |
| AO5    | 0,10                     | 0,2568                       | 0,2682                       |
| AO6    | 0,15                     | 0,2156                       | 0,1954                       |
| AO7    | 0,24                     | 0,2126                       | 0,1690                       |
| AO8    | 1,98                     | 0,1860                       | 0,1785                       |
| AO9    | 9,98                     | 0,1762                       | 0,1732                       |
| AO10   | 19,96                    | 0,1821                       | 0,1781                       |

Bolji uvid u porast vrijednosti relativne difuzivnosti prikazan je na slici 4.2.7., a uzete su vrijednosti relativne difuzivnosti za uzorke AO2–AO7.



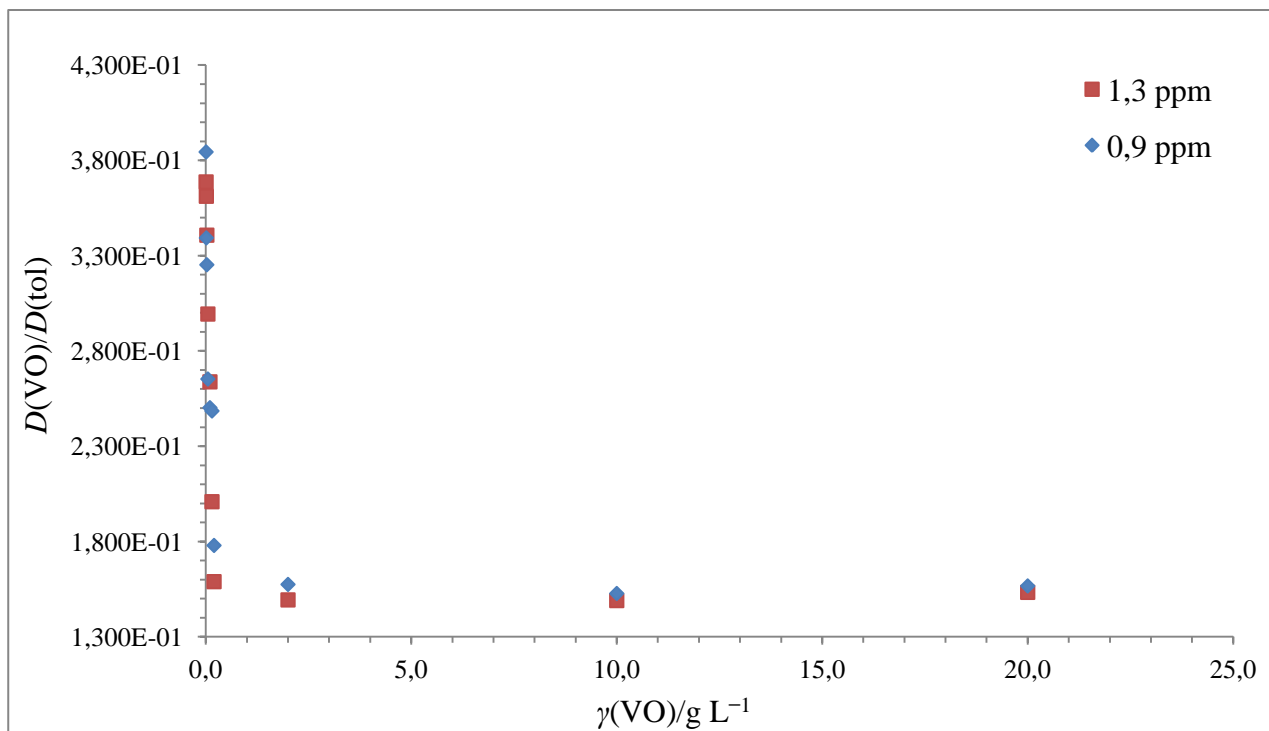
**Slika 4.2.7.** Ovisnost relativne difuzivnosti o masenoj koncentraciji za uzorke AO2–AO7.

Masene koncentracije  $0,00625\text{--}0,10 \text{ g L}^{-1}$  predstavljaju raspon u kojem se molekule asfaltene nalaze kao monomeri/slobodne molekule u otapalu. Sustav je toliko razrijeđen da se ne ostvaruju intermolekulske interakcije između molekula asfaltene. Vrijednosti difuzijskih koeficijenata monomera su najviše i kreću se u rasponu  $6,320 \cdot 10^{-10}\text{--}4,720 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .

U rasponu  $0,10\text{--}0,15 \text{ g L}^{-1}$  pretpostavljeno je ostvarivanje intermolekulskih interakcija istih ili različitih molekula asfaltene. Interakcije u navedenom rasponu masenih koncentracija uzrokuju stvaranje agregata asfaltene, što je popraćeno smanjenjem vrijednosti  $D$  koje se kreću u rasponu  $4,720 \cdot 10^{-10}\text{--}3,420 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Dakle, vrijednosti  $D$  se smanjuju zbog prisutnosti sve manjeg broja slobodnih molekula i stvaranja agregata manje pokretljivosti.

Daljnijim porastom masene koncentracije, vrijednosti  $D$  nalaze se u rasponu  $2,940 \cdot 10^{-10}\text{--}2,690 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , odnosno u rasponu masenih koncentracija  $0,15\text{--}19,96 \text{ g L}^{-1}$ . Stoga je pretpostavljeno kako dolazi do stvaranja većih nakupina agregata asfaltene slabije pokretljivosti i niskih vrijednosti difuzijskih koeficijenata. Najviša razlika u vrijednostima  $D$  pri kemijskom pomaku 1,3 ppm, vidljiva je u rasponu masenih koncentracija  $\gamma = 0,10\text{--}0,15 \text{ g L}^{-1}$  odnosno između uzoraka AO5–AO6 pa se može pretpostaviti kako u navedenom koncentracijskom rasponu započinje agregacija asfaltene što za posljedicu ima smanjenje vrijednosti  $D$ .

Na slici 4.2.8. prema tablici 4.2.9. prikazana je relativna difuzivnost,  $D(\text{VO})/D(\text{tol})$  u ovisnosti o masenoj koncentraciji uzorka asfaltene VO,  $\gamma(\text{VO})$ .

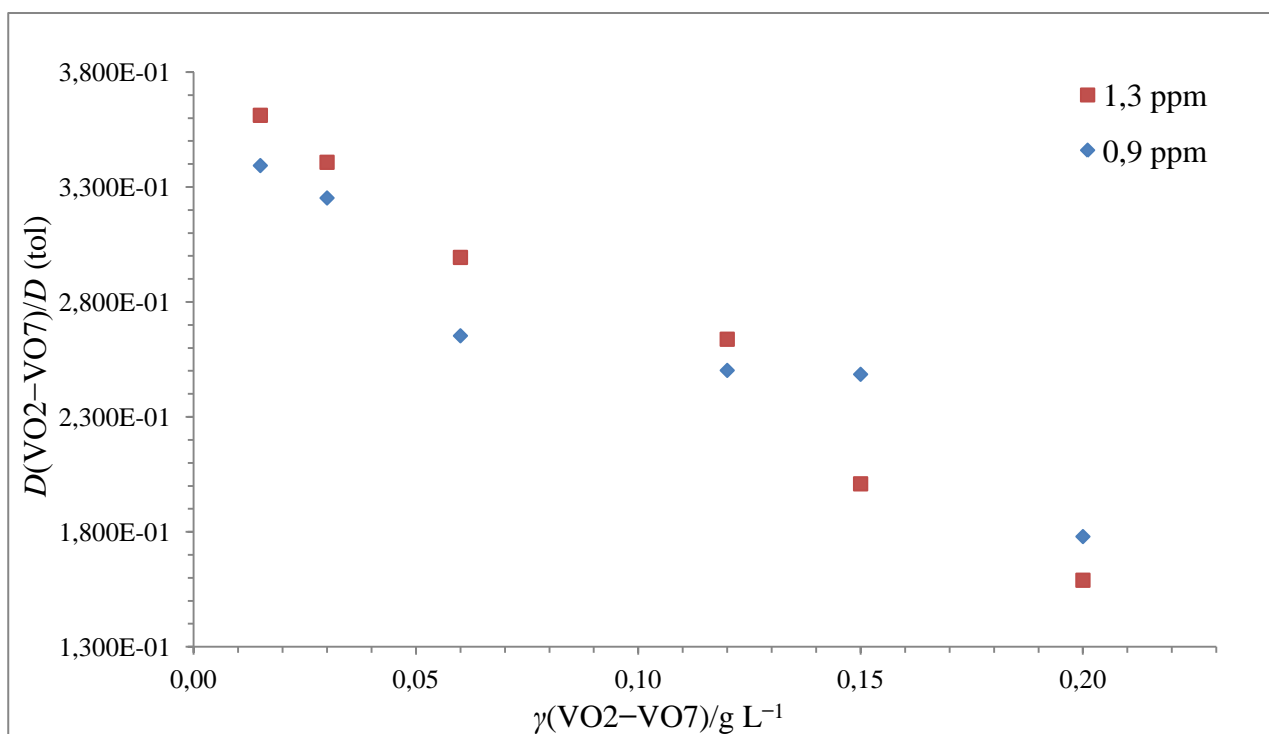


Slika 4.2.8. Ovisnost relativne difuzivnosti o masenoj koncentraciji za uzorke VO1–VO10.

Tablica 4.2.9. Masene koncentracije uzoraka VO,  $\gamma(\text{VO})$  i vrijednosti relativne difuzivnosti uzoraka VO,  $D(\text{VO})/D(\text{tol})$  pri kemijskim pomacima 0,9 ppm i 1,3 ppm.

| Uzorak | $\gamma/\text{g L}^{-1}$ | 0,9 ppm                      | 1,3 ppm                      |
|--------|--------------------------|------------------------------|------------------------------|
|        |                          | $D(\text{VO})/D(\text{tol})$ | $D(\text{VO})/D(\text{tol})$ |
| VO1    | 0,00750                  | $3,845 \cdot 10^{-1}$        | $3,688 \cdot 10^{-1}$        |
| VO2    | 0,0150                   | $3,394 \cdot 10^{-1}$        | $3,612 \cdot 10^{-1}$        |
| VO3    | 0,030                    | $3,253 \cdot 10^{-1}$        | $3,408 \cdot 10^{-1}$        |
| VO4    | 0,06                     | $2,653 \cdot 10^{-1}$        | $2,994 \cdot 10^{-1}$        |
| VO5    | 0,12                     | $2,503 \cdot 10^{-1}$        | $2,638 \cdot 10^{-1}$        |
| VO6    | 0,15                     | $2,486 \cdot 10^{-1}$        | $2,009 \cdot 10^{-1}$        |
| VO7    | 0,20                     | $1,780 \cdot 10^{-1}$        | $1,590 \cdot 10^{-1}$        |
| VO8    | 2,06                     | $1,576 \cdot 10^{-1}$        | $1,494 \cdot 10^{-1}$        |
| VO9    | 9,98                     | $1,528 \cdot 10^{-1}$        | $1,491 \cdot 10^{-1}$        |
| VO10   | 20,28                    | $1,568 \cdot 10^{-1}$        | $1,534 \cdot 10^{-1}$        |

Bolji uvid u porast vrijednosti relativne difuzivnosti prikazan je na slici 4.2.9. Vrijednosti relativne difuzivnosti promatrane su za uzorke VO2–VO7.



**Slika 4.2.9.** Ovisnost relativne difuzivnosti o masenoj koncentraciji za uzorke VO2–VO7.

Iz dobivenih vrijednosti difuzijskih koeficijenata (tablica 4.2.6.) i grafičkih prikaza ovisnosti relativne difuzivnosti o masenoj koncentraciji (slike 4.2.8. i 4.2.9.) može se pretpostaviti kako su pri masenim koncentracijama  $0,00750\text{--}0,12 \text{ g L}^{-1}$  molekule asfaltene slobodne u otapalu tj. ne ostvaruju intermolekulske interakcije. Slobodne molekule asfaltene imaju visoke vrijednosti difuzijskih koeficijenata, u rasponu  $6,490 \cdot 10^{-10}\text{--}4,670 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Raspon masenih koncentracija  $0,12\text{--}0,15 \text{ g L}^{-1}$  predstavlja sustav u kojem dolazi do asocijacije molekula asfaltene, odnosno stvaranja prvih agregata molekula asfaltene. Pritom dolazi do smanjenja vrijednosti difuzijskih koeficijenata te ujedno smanjenja pokretljivosti molekula asfaltene. Vrijednosti difuzijskih koeficijenata niže su od vrijednosti  $D$  slobodnih molekula, a iznose  $4,670 \cdot 10^{-10}\text{--}3,530 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Stvaranje većih nakupina agregata vrlo male pokretljivosti i niske vrijednosti difuzijskih koeficijenata  $3,530 \cdot 10^{-10}\text{--}2,270 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  zbiva se u rasponu masenih koncentracija  $0,15\text{--}20,28 \text{ g L}^{-1}$ . Prema niskim vrijednostima difuzijskih koeficijenata pretpostavljeno je kako su u navedenom rasponu masenih koncentracija intermolekulske interakcije dovoljno jake za stvaranje većih nakupina agregata istih ili različitih molekula asfaltene. Najviša razlika u vrijednostima  $D$  pri kemijskom pomaku 1,3 ppm, vidljiva je u rasponu masenih koncentracija  $\gamma = 0,12\text{--}0,15 \text{ g L}^{-1}$  odnosno između uzoraka VO5–VO6 pa se može pretpostaviti kako u navedenom koncentracijskom rasponu započinje agregacija asfaltene što za posljedicu ima smanjenje vrijednosti  $D$ .



### 4.3. Izračun hidrodinamičkih radijusa i molekulskih masa asfaltena

Neka prijašnja istraživanja su pokazala da agregacija odnosno stvaranje agregata započinje već pri koncentracijama  $\approx 0,05 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\approx 0,1 \text{ g L}^{-1}$  i  $\approx 0,2 \text{ g L}^{-1}$ .<sup>10,24,28–35</sup> U svrhu određivanja masene koncentracije pri kojoj dolazi do početka agregacije uzoraka S, AO i VO, obuhvaćen je raspon gore navedenih koncentracija te najniža i najviša pripremljena masena koncentracija i njihove pripadne vrijednosti difuzijskih koeficijenata. Iz vrijednosti difuzijskih koeficijenata izračunati su i hidrodinamički radijusi ( $R_H$ ) prema Stokes-Einsteinovoj jednadžbi za molekule sfernog oblika za koje vrijedi da je  $f_s = 1$ . Uz eksperimentalne vrijednosti difuzijskih koeficijenata pri kemijskim pomacima 0,9 ppm i 1,3 ppm uvrštene su: Boltzmannova konstanta ( $k_B = 1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ Pa m}^3 \text{ K}^{-1}$ ), termodinamička temperatura ( $T = 298,15 \text{ K}$ ) i viskoznost otapala ( $\eta = 5,497 \cdot 10^{-4} \text{ Pa s}$ ). Molekulska masa uzoraka asfaltena procijenjena je pomoću modela Gierer-Wirtz koji koristi jednadžbu (6).<sup>27</sup> U jednadžbu su uvrštene vrijednosti za molekulsku masu otapala ( $M_{WS}$ ) koja za toluen- $d_8$  iznosi  $100,19 \text{ g mol}^{-1}$ , Avogadrova konstanta  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  i efektivna gustoća molekula asfaltena  $\rho_{\text{eff}} = 619 \text{ kg m}^{-3}$ . Izračunati hidrodinamički radijusi i molekulske mase za uzorke S, AO i VO pri kemijskim pomacima 0,9 ppm i 1,3 ppm nalaze se u tablici **4.2.10**.

Hidrodinamički radijus molekule asfaltena obrnuto je proporcionalan vrijednosti difuzijskog koeficijenta. Prema Stokes-Einsteinovoj jednadžbi, procijenjen je hidrodinamički radijus asfaltena pri kemijskim pomacima 0,9 ppm i 1,3 ppm. S obzirom da je standardno odstupanje podataka manje pri kemijskom pomaku 1,3 ppm, procijenjeni hidrodinamički radijusi i molekulske mase razmotrit će se za upravo navedeni kemijski pomak.

Prema Yen-Mullinsovom modelu, monomer asfaltena sadrži jednu ili maksimalno dvije molekule PAH.<sup>10</sup> Ujedno, ako jedna molekula PAH prema Yen-Mullinsovom modelu ima molekulsku masu između  $500\text{--}1000 \text{ g mol}^{-1}$ , a monomer asfaltena može sadržavati i dvije takve molekule, raspon molekulskih masa monomera može iznositi od  $500\text{--}1800 \text{ g mol}^{-1}$ . Prema tome, iz procijenjenih molekulskih masa ( $780\text{--}1635 \text{ g mol}^{-1}$ ) uzoraka S, AO i VO može se pretpostaviti da se u rasponima koncentracija  $0,00750\text{--}0,06 \text{ g L}^{-1}$ ,  $0,00625\text{--}0,10 \text{ g L}^{-1}$  i  $0,00750\text{--}0,12 \text{ g L}^{-1}$  nalaze molekule monomera asfaltena. Hidrodinamički radijus monomera procijenjen na temelju vrijednosti difuzijskih koeficijenata iznosi  $\approx 0,62\text{--}0,85 \text{ nm}$ . Dobiveni hidrodinamički radijus manji je od eksperimentalne vrijednosti  $R_H$  dobivene centrifugiranjem asfaltena gdje se navodi da je  $R_H$  monomera asfaltena  $\approx 1,5 \text{ nm}$ .<sup>39</sup> Isto tako, mjerenja dobivena centrifugiranjem u skladu su s Yen-Mullinsovim modelom<sup>9,10</sup> kojeg dodatno potvrđuju i druge metode kao što su dielektrična vodljivost, spektrometrija masa i spektroskopija NMR.<sup>40–42</sup>

**Tablica 4.2.10.** Hidrodinamički radijusi i molekulske mase uzoraka S, AO i VO za određene vrijednosti difuzijskih koeficijenata pri kemijskim pomacima 0,9 ppm i 1,3 ppm.

| Uzorak      | $D/m^2 s^{-1}$         |                        | $R_H/m$                |                        | $M_w/g mol^{-1}$ |         |
|-------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------|---------|
|             | 0,9 ppm                | 1,3 ppm                | 0,9 ppm                | 1,3 ppm                | 0,9 ppm          | 1,3 ppm |
| <b>S1</b>   | $6,413 \cdot 10^{-10}$ | $6,310 \cdot 10^{-10}$ | $6,192 \cdot 10^{-10}$ | $6,293 \cdot 10^{-10}$ | 801,3            | 830,2   |
| <b>S4</b>   | $6,547 \cdot 10^{-10}$ | $6,393 \cdot 10^{-10}$ | $6,065 \cdot 10^{-10}$ | $6,211 \cdot 10^{-10}$ | 765,9            | 806,8   |
| <b>S5</b>   | $3,660 \cdot 10^{-10}$ | $4,177 \cdot 10^{-10}$ | $1,085 \cdot 10^{-9}$  | $9,511 \cdot 10^{-10}$ | 2908,3           | 2122,0  |
| <b>S6</b>   | $4,103 \cdot 10^{-10}$ | $3,350 \cdot 10^{-10}$ | $9,682 \cdot 10^{-10}$ | $1,186 \cdot 10^{-9}$  | 2213,6           | 3606,0  |
| <b>S7</b>   | $2,947 \cdot 10^{-10}$ | $2,520 \cdot 10^{-10}$ | $1,347 \cdot 10^{-9}$  | $1,576 \cdot 10^{-9}$  | 4950,6           | 7352,3  |
| <b>S10</b>  | $2,350 \cdot 10^{-10}$ | $1,877 \cdot 10^{-10}$ | $1,691 \cdot 10^{-9}$  | $2,116 \cdot 10^{-9}$  | 8796,8           | 15845,4 |
| <b>AO1</b>  | $7,223 \cdot 10^{-10}$ | $6,320 \cdot 10^{-10}$ | $5,497 \cdot 10^{-10}$ | $6,283 \cdot 10^{-10}$ | 619,5            | 827,3   |
| <b>AO4</b>  | $5,300 \cdot 10^{-10}$ | $5,820 \cdot 10^{-10}$ | $7,492 \cdot 10^{-10}$ | $6,823 \cdot 10^{-10}$ | 1224,2           | 992,4   |
| <b>AO5</b>  | $4,520 \cdot 10^{-10}$ | $4,720 \cdot 10^{-10}$ | $8,789 \cdot 10^{-10}$ | $8,416 \cdot 10^{-10}$ | 1763,9           | 1595,4  |
| <b>AO6</b>  | $3,773 \cdot 10^{-10}$ | $3,420 \cdot 10^{-10}$ | $1,053 \cdot 10^{-9}$  | $1,162 \cdot 10^{-9}$  | 2703,1           | 3428,4  |
| <b>AO7</b>  | $3,70 \cdot 10^{-10}$  | $2,94 \cdot 10^{-10}$  | $1,073 \cdot 10^{-9}$  | $1,351 \cdot 10^{-9}$  | 2833,1           | 4980,1  |
| <b>AO10</b> | $2,75 \cdot 10^{-10}$  | $2,69 \cdot 10^{-10}$  | $1,445 \cdot 10^{-9}$  | $1,750 \cdot 10^{-9}$  | 5889,7           | 6227,4  |
| <b>VO1</b>  | $6,767 \cdot 10^{-10}$ | $6,490 \cdot 10^{-10}$ | $5,868 \cdot 10^{-10}$ | $6,118 \cdot 10^{-10}$ | 712,9            | 780,7   |
| <b>VO4</b>  | $4,670 \cdot 10^{-10}$ | $5,270 \cdot 10^{-10}$ | $8,503 \cdot 10^{-10}$ | $7,535 \cdot 10^{-10}$ | 1635,2           | 1240,0  |
| <b>VO5</b>  | $4,430 \cdot 10^{-10}$ | $4,670 \cdot 10^{-10}$ | $8,968 \cdot 10^{-10}$ | $8,507 \cdot 10^{-10}$ | 1848,5           | 1635,2  |
| <b>VO6</b>  | $4,367 \cdot 10^{-10}$ | $3,530 \cdot 10^{-10}$ | $9,097 \cdot 10^{-10}$ | $1,125 \cdot 10^{-9}$  | 1911,4           | 3174,2  |
| <b>VO7</b>  | $3,09 \cdot 10^{-10}$  | $2,77 \cdot 10^{-10}$  | $1,285 \cdot 10^{-9}$  | $1,433 \cdot 10^{-9}$  | 4400,0           | 5783,0  |
| <b>VO10</b> | $2,32 \cdot 10^{-10}$  | $2,27 \cdot 10^{-10}$  | $1,712 \cdot 10^{-9}$  | $1,477 \cdot 10^{-9}$  | 9093,6           | 9621,2  |

U koncentracijskim rasponima  $0,06\text{--}0,12 \text{ g L}^{-1}$ ,  $0,10\text{--}0,15 \text{ g L}^{-1}$  i  $0,12\text{--}0,15 \text{ g L}^{-1}$  uzoraka S, AO i VO, dolazi do nagle promjene u vrijednostima difuzijskih koeficijenata, raste molekulska masa i hidrodinamički radijus. Procjenjene molekulske mase u navedenim rasponima koncentracija rastu od 806,8 na 2122  $\text{g mol}^{-1}$ , od 1635,2 na 3174,2  $\text{g mol}^{-1}$  i od 1595,4 na 3428,4  $\text{g mol}^{-1}$ , kao i hidrodinamički radijus koji iznosi  $\approx 0,95\text{--}1,16 \text{ nm}$ . Nagla promjena parametara upućuje na početak agregacije odnosno stvaranje agregata. Literaturno zabilježeni hidrodinamički radijusi agregata promatrani kao tvrde molekule sfernog oblika iznose  $\approx 2 \text{ nm}$ .<sup>43,44</sup> Takvi rezultati bili bi u skladu s teorijom o otvorenijoj strukturi agregata, pri čemu hidrodinamički radijus ima manje vrijednosti od  $\approx 3\text{--}4 \text{ nm}$  koje su dobivene SAXS (engl. *small angle X-ray scattering*) mjerenjima.<sup>45</sup> Razlog znatno manjih hidrodinamičkih radijusa odnosno  $\approx 0,95\text{--}1,16 \text{ nm}$  mogu biti različite vrste asfaltena prisutne u uzorku s obzirom da je sastav poprilično varijabilan ili se može pripisati različitim intermolekulskim interakcijama koje se ostvaruju između molekula asfaltena.

Kao što je spomenuto, daljnje povećanje masene koncentracije uzrokuje smanjenje vrijednosti difuzijskih koeficijenata, pa tako i porast molekulske mase i hidrodinamičkog radijusa.

Prema dobivenim podacima najveći hidrodinamički radijus agregata iznosi  $\approx 2,12$  nm pa je pretpostavljeno kako ni najviša masena koncentracija od  $\approx 20,0$  g L<sup>-1</sup> nije dovoljna za formiranje klastera, već su vrlo vjerojatno prisutne manje vrste agregata. Prema Yen-Mullinsovom modelu, klasteri imaju hidrodinamički radijus  $\approx 5,0$  nm. Interakcija klastera slabija je od interakcija agregata, pa je stoga za stvaranje klastera potrebna visoka masena koncentracija asfaltna u otapalu.<sup>46</sup>

## 5. ZAKLJUČAK

Promatrane su tri vrste uzoraka: sirova nafta (S), atmosferski ostatak (AO) i vakuumski ostatak (VO) u koncentracijskom rasponu 0,00625–20,54 g L<sup>-1</sup>. Uzorci su pripremljeni u otapalu toluen-d<sub>8</sub> i snimljeni su pripadni spektri <sup>1</sup>H NMR i DOSY NMR. Snimanjem spektara <sup>1</sup>H NMR dobiven je uvid u sastav sirove nafte i asfaltena iz teških ostataka nafte. U području alifatskih protona identificirane su skupine CH<sub>3</sub> pri kemijskom pomaku ≈1,3 ppm i CH<sub>2</sub> pri kemijskom pomaku ≈0,9 ppm. U području od 6,5–7,5 ppm preklapaju se signali aromatskih protona otapala i aromatskih protona iz uzoraka asfaltena pa je daljnja identifikacija otežana. Razlog tomu je izrazito kompleksna struktura asfaltena koja sadrži visokosupstituirane aromatske molekule, pa su u tu svrhu snimljeni spektri DOSY NMR koji daju bolje razlučivanje i omogućuju razlikovanje signala otapala toluena od signala asfaltena. Tehnikom DOSY NMR moguće je razlikovati komponente prisutne u smjesi spojeva prema njihovim difuzijskim koeficijentima. Navedenom tehnikom moguće je dobiti i informaciju o veličini i strukturi molekule, molekulskoj masi, agregacijskom stanju i sastavu smjese. Spektroskopija DOSY NMR prikladna je metoda za istraživanje kompleksnih smjesa kao što su sirova nafta i teški ostaci nafte, te procese agregacije asfaltena iz teških ostataka nafte. Prema dobivenim rezultatima uočeno je stvaranje agregata asfaltena, što se vidi i po različitim vrijednostima difuzijskih koeficijenata. Niske vrijednosti difuzijskih koeficijenata upućuju na malu pokretljivost molekula u otapalu i prisutnost agregata. Isto tako, visoke vrijednosti difuzijskih koeficijenata upućuju na visoku pokretljivost molekula i postojanja molekula kao slobodnih vrsta u otapalu. Koncentracijska područja u kojima je zamijećen početak agregacije za uzorke S, AO i VO su: 0,06–0,12 g L<sup>-1</sup>, 0,10–0,15 g L<sup>-1</sup> i 0,12–0,15 g L<sup>-1</sup>. Za uzorak S, zamijećeno je stvaranje agregata pri nižoj masenoj koncentraciji nego za uzorke AO i VO. Razlog tomu mogu biti različiti spojevi i teški metali prisutni u sirovoj nafti koji utječu na početak agregacije. U proučavanom rasponu masenih koncentracija iz dobivenih podataka može se pretpostaviti da nije došlo do stvaranja klastera, već samo manjih agregata jer je za stvaranja klastera potrebna veća masena koncentracija od ≈20,0 g L<sup>-1</sup>. Iz vrijednosti difuzijskih koeficijenata procijenjen je hidrodinamički radijus prema Stokes-Einsteinovoj jednadžbi za molekule sfernog oblika. Hidrodinamički radijusi monomera asfaltena u uzorcima S, AO i VO iznose ≈0,62–0,85 nm, a agregata ≈0,95–2,12 nm. Prema Gierer-Wirtzovom modelu procijenjene su i molekulske mase monomera i agregata asfaltena koje iznose ≈780–1635 g mol<sup>-1</sup> i 2120–15850 g mol<sup>-1</sup>. Budući da su tehnike NMR u stalnom razvoju, daljnja istraživanja pridonijela bi boljem razumijevanju agregacije asfaltena u sirovoj nafti i teškim ostacima nafte.

## 6. LITERATURNA VRELA

1. Z. Janović, *Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi*, Hrvatsko društvo za goriva i maziva, DENONA d.o.o., Zagreb, 2005., str. 39–80.
2. E. C. da Silva Oliviera, A. C. Neto, V. L. Junior, E. V. Ribeiro de Castro, S. M. Cabral de Menezes, Study of Brazilian asphaltene aggregation by Nuclear magnetic Resonance Spectroscopy, *Fuel*, **117** (2014) 146–151.
3. E. Durand, M. Clemancey, J.-M. Lancelin, J. Verstraete, D. Espinat, A.-A. Quoineaud, Effect of Chemical Composition on Asphaltenes Aggregation, *Energy Fuels*, **24** (2010) 1051–1062.
4. P. M. Spiecker, K. L. Gawrys, C. B. Trail, P. K. Kilpatrick, Effects of petroleum resins on asphaltene aggregation and water-in-oil emulsion formation, *Colloids and Surfaces A: Physicochem*, **220** (2003) 9–27.
5. Y. Ruiz-Morales, O. C. Mullins, Simulated and measured optical absorption spectra of asphaltenes, *Energy Fuels*, **23** (2009) 1169–1177.
6. Y. Ruiz-Morales, X. Wu, O. C. Mullins, Electronic absorption edge of crude oils and asphaltenes analyzed by molecular orbital calculations with optical spectroscopy, *Energy Fuels*, **21** (2007) 944–952.
7. Y. Bouhadda, D. Bormann, E. Y. Sheu, D. Bendedouch, A. Krallafa, M. Daaou, Characterization of Algerian Hassi–Messaoud asphaltene structure using Raman spectrometry and X-ray diffraction, *Fuel*, **86** (2007) 1855–1864.
8. Y. Ruiz-Morales, Aromaticity in pericondensed cyclopenta-fused polycyclic aromatic hydrocarbons determined by density functional theory nucleus-independent chemical shifts and the Y-rule-Implications in oil asphaltene stability, *Can. J. Chem.*, **87** (2009) 1280–1295.
9. O. C. Mullins, The modified Yen model, *Energy Fuels*, **24** (2009) 2179–2207.
10. O. C. Mullins, The asphaltenes, *Annu Rev. Anal. Chem.*, **4** (2011) 393–418.
11. J. M. Sheremata, M. R. Gray, H. D. Dettman, W. C. McCaffrey, Quantitative molecular representation and sequential optimization of Athabasca asphaltenes, *Energy Fuels*, **18** (2004) 1377–1384.
12. E. Buenrostro-Gonzalez, H. Groenzin, C. Lira-Galeana, O. C. Mullins, The overriding chemical principles that define asphaltenes, *Energy Fuels*, **15** (2001) 972–978.
13. E. Durand, M. Clemancey, J. M. Lancelin, J. Verstraete, D. Espinat and A. A. Quoineaud, Aggregation States of Asphaltenes: Evidence of Two Chemical Behaviors by <sup>1</sup>H Diffusion-

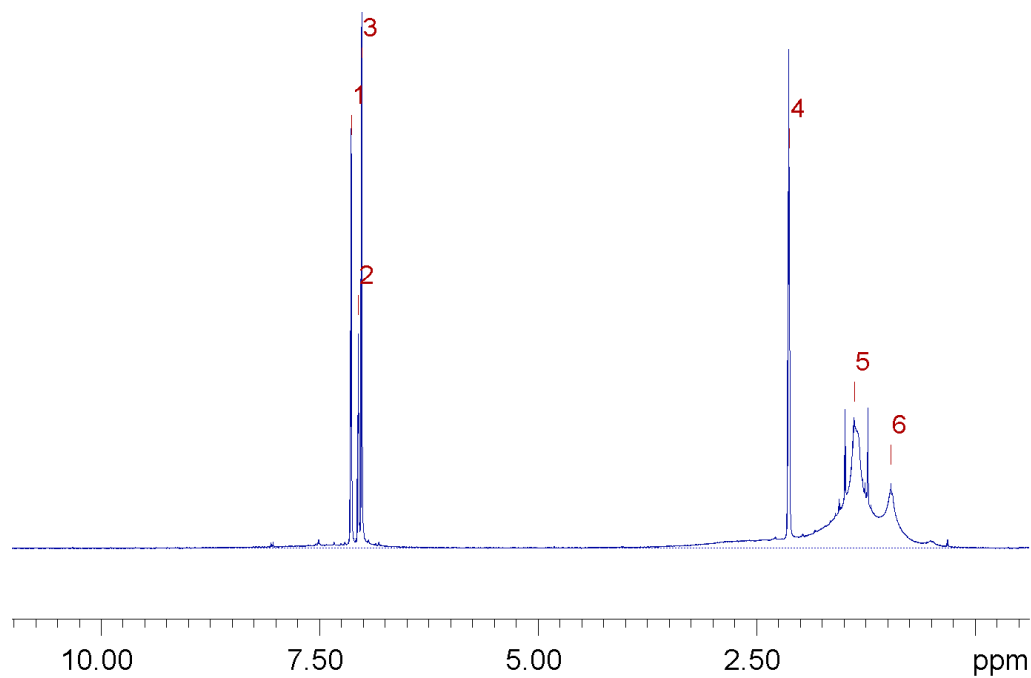
- Ordered Spectroscopy Nuclear Magnetic Resonance, *J. Phys. Chem. C*, **113** (2009) 16266–16276.
14. P. Tepeš i P. Novak, Interakcije receptora i liganda pod lupom spektroskopije NMR, *Kem. Ind.*, **57** (4) (2008) 165–173.
  15. K. Zick, *NMR User Manual*, Version 004, Bruker Corporation, 2016, str.64–72.
  16. Z. Chen, L. Zhang, S. Zhao, Q. Shi, C. Xu, Molecular Structure and Association Behavior of Petroleum Asphaltene, *Struct. Bond.*, **168** (2015) 1–38.
  17. D. E. Freed, N. V. Lisitza, P. N. Sen, Y. Q. Song, A study of asphaltene nanoaggregation by NMR, *Energy Fuels*, **23** (2009) 1189–1193.
  18. A. B. Andrews, R. Guerra, O. C. Mullins, P. N. Sen, Diffusivity of asphaltene molecules by fluorescence correlation spectroscopy, *J. Phys. Chem. A*, **110** (2006) 8093–8097.
  19. V. J. Wargadalam, K. Norinaga, M. Iino, Size and shape of a coal asphaltene studied by viscosity and diffusion coefficient measurements, *Fuel*, **81** (2002) 1403–1407.
  20. D. S. Pinkston, P. Duan, V. A. Gallardo, S. C. Habicht, X. Tan, K. Qian, M. Gray, K. Muellen, H. Kenttamaa, Analysis of asphaltenes and asphaltene model compounds by laser-induced acoustic desorption/Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, *Energy Fuels*, **23** (2009) 5564–5570.
  21. K. Qian, K. E. Edwards, M. Siskin, W. N. Olmstead, A. S. Mennito, G. J. Dechert, N. E. Hoosain, Desorption and ionization of heavy petroleum molecules and measurement of molecular weight distributions, *Energy Fuels*, **21** (2007) 1042–1047.
  22. A. R. Hortal, P. M. Hurtado, B. Martinez-Haya, O. C. Mullins, Molecular weight distributions of coal and petroleum asphaltenes from laser desorption ionization experiments, *Energy Fuels*, **21** (2007) 2863–2868.
  23. R. P. Rodgers, A. G. Marshall, *Petroleomics: Advanced characterization of petroleum derived materials by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FT-ICR MS)*, Springer, (2007) 63–93.
  24. O. C. Mullins, E. Y. Sheu, A. Hammami, A. G. Marshall, *Asphaltenes, Heavy Oils and Petroleomics*, Springer, New York, 2007, Chapter 3, str. 259–278.
  25. S. L. Silva, A. M. S. Silva, J. C. Ribeiro, F. G. Martins, F. A. Da Silva, C. M. Silva, Chromatographic and spectroscopic analysis of heavy crude oil mixtures with emphasis in nuclear magnetic resonance spectroscopy: A review, *Anal. Chim. Acta*, **707** (2011) 18–37.
  26. S. E. Moschopedis, J. F. Fryer, J. G. Speight, Investigation of asphaltene molecular weights, *Fuel*, **55** (1976) 227–232.

27. G. A. Morris i suradnici, Quantitative Interpretation of Diffusion-Ordered NMR Spectra: Can We Rationalize Small Molecule Diffusion Coefficients?, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52** (2013) 3199–3202.
28. G. Andreatta, N. Bostrom, O. C. Mullins, High Q-ultrasonic determination of the critical nanoaggregate concentration of asphaltenes and the CMC of standard surfactants, *Langmuir*, **21** (2005) 2728–2736.
29. E. Sheu, Y. Long, H. Hamza, Asphaltene Self-Association and Precipitation in Solvents-AC Conductivity Measurements, *Springer*, (2007) 259–277.
30. F. Mostowfi, K. Indo, O. C. Mullins, R. McFarlane, *Energy Fuels*, **23** (2009) 1194–1200.
31. H. Zeng, Y.-Q. Song, D. L. Johnso, O. C. Mullins, Critical nanoaggregate concentration of asphaltenes by direct-current (DC) electrical conductivity, *Energy Fuels*, **23** (2009) 1201–1208.
32. L. Goual, M. Sedghi, H. Zeng, F. Mostowfi, R. McFarlane, O. C. Mullins OC, On the formation and properties of asphaltene nanoaggregates and clusters by DC-conductivity and centrifugation, *Fuel*, **90** (2011) 2480–2490.
33. F. Mostowfi, K. Indo, O. C. Mullins, R. McFarlane, Asphaltene nanoaggregates studied by centrifugation, *Energy Fuels*, **23** (2009) 1194–1200.
34. S. Goncalves, J. Castillo, A. Fernandez, J. Hung, Absorbance and fluorescence spectroscopy on the aggregation behavior of asphaltene-toluene solutions, *Fuel*, **83** (2004) 1823–1828.
35. J. P. Vuković, P. Novak, J. Plavec, M. Friedrich, Lj. M. Pajc, T. Hrenar, NMR and Chemometric Characterization of Vacuum Residues and Vacuum Gas Oils from Crude Oils of Different Origin, *Croat. Chem. Acta*, **88** (2015) 89–95.
36. P. Novak, T. Jednačak, *Strukturna analiza spojeva spektroskopskim metodama*, TIVA Tiskara, Varaždin, 2013., str. 1–24.
37. T. Fergoug, Y. Bouhadda, Determination of Hassi Messaoud asphaltene aromatic structure from  $^1\text{H}$  &  $^{13}\text{C}$  NMR analysis, *Fuel*, **115** (2014) 521–526.
38. E. Durand, M. Clemancey, A.-A. Quoineaud, J. Verstraete, D. Espinat, J.-M. Lancelin,  $^1\text{H}$  Diffusion-Ordered Spectroscopy (DOSY) Nuclear Magnetic Resonance (NMR) as a Powerful Tool for the Analysis of Hydrocarbon Mixtures and Asphaltenes, *Energy Fuels*, **22** (2008) 2604–2610.
39. F. Mostowfi, K. Indo, O. C. Mullins and R. McFarlane, Asphaltene Nanoaggregates Studied by Centrifugation, *Energy Fuels*, **23** (2009) 1194–1200.

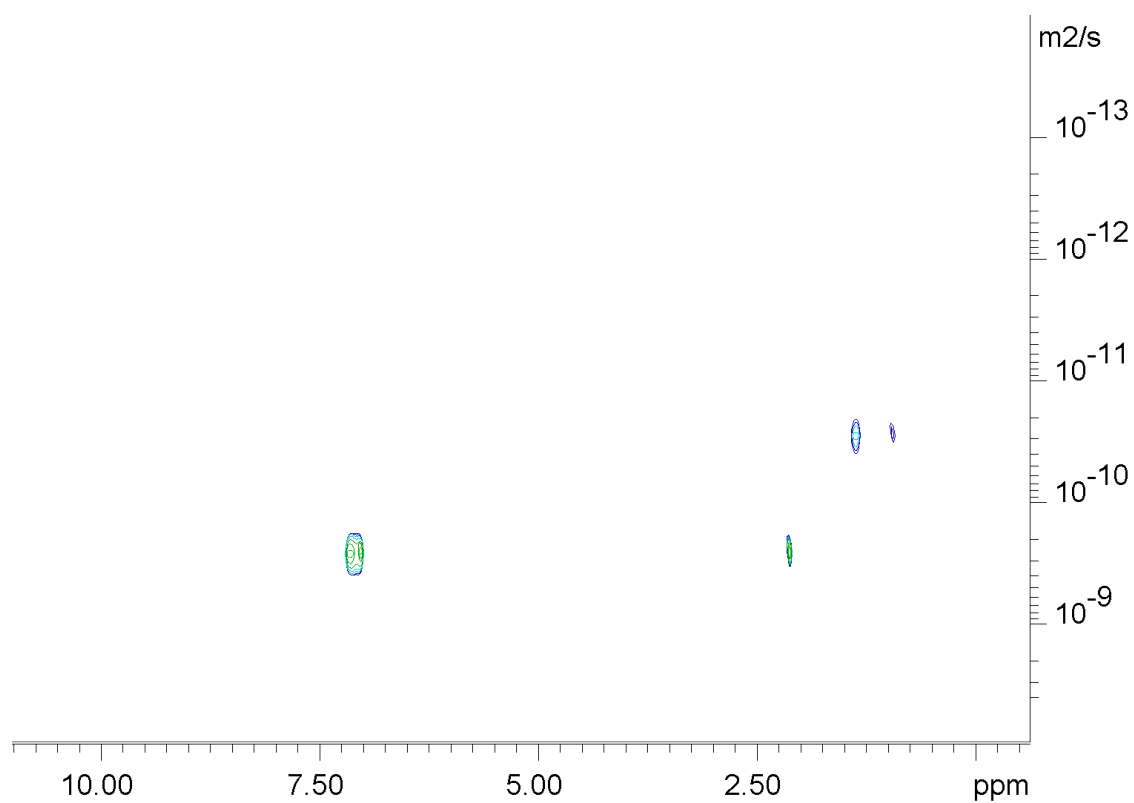
40. L. Goual, M. Sedghi, F. Mostow, R. McFarlane, A. E. Pomerantz, S. Saraji and O. C. Mullins, Cluster of Asphaltene Nanoaggregates by DC-Conductivity and Centrifugation, *Energy Fuels*, **28** (8) (2014) 5002–5013.
41. A. E. Pomerantz, Q. Wu, O. C. Mullins and R. N. Zare, Laser-Based Mass Spectrometric Assessment of Asphaltene Molecular Weight, Molecular Architecture and Nanoaggregate Number, *Energy Fuels*, **29** (5) (2015) 2833–2842.
42. R. D. Majumdar, M. Gerken, R. Mikula and P. Hazendonk, Validation of the Yen-Mullins Model of Athabasca Oil-Sands Asphaltenes using Solution-State  $^1\text{H}$  NMR Relaxation and 2D HSQC Spectroscopy, *Energy Fuels*, **27**(11) (2013) 6528–6537.
43. O. C. Mullins, S. S. Betancourt, M. E. Cribbs, J. L. Creek, B. A. Andrews, F. Dubost, L. Venkataramanan, The colloidal structure of crude oil and the structure of reservoirs, *Energy Fuels*, **21** (2007) 2785–2794.
44. S. S. Betancourt, G. T. Ventura, A. E. Pomerantz, O. Vilorio, F. X. Dubost, J. Zuo, G. Monson, D. Bustamante, J. M. Purcell, R. K. Nelson, R. P. Rodgers, C. M. Reddy, A. G. Marshall, O. C. Mullins, Nanoaggregates of asphaltenes in a reservoir crude oil, *Energy Fuels*, **23** (2009) 1178–1188.
45. K. Indo, J. Ratulowski, B. Dindoruk, J. Gao, J. Zuo and O. C. Mullins, Asphaltene Nanoaggregates Measured in a Live Crude Oil by Centrifugation, *Energy Fuels*, **23** (9) (2009) 4460–4469.
46. O. C. Mullins, D. J. Seifert, J. Y. Zuo and M. Zeybek, Clusters of Asphaltene Nanoaggregates Observed in Oilfield Reservoirs, *Energy Fuels*, **27** (4) (2013) 1752–1761.



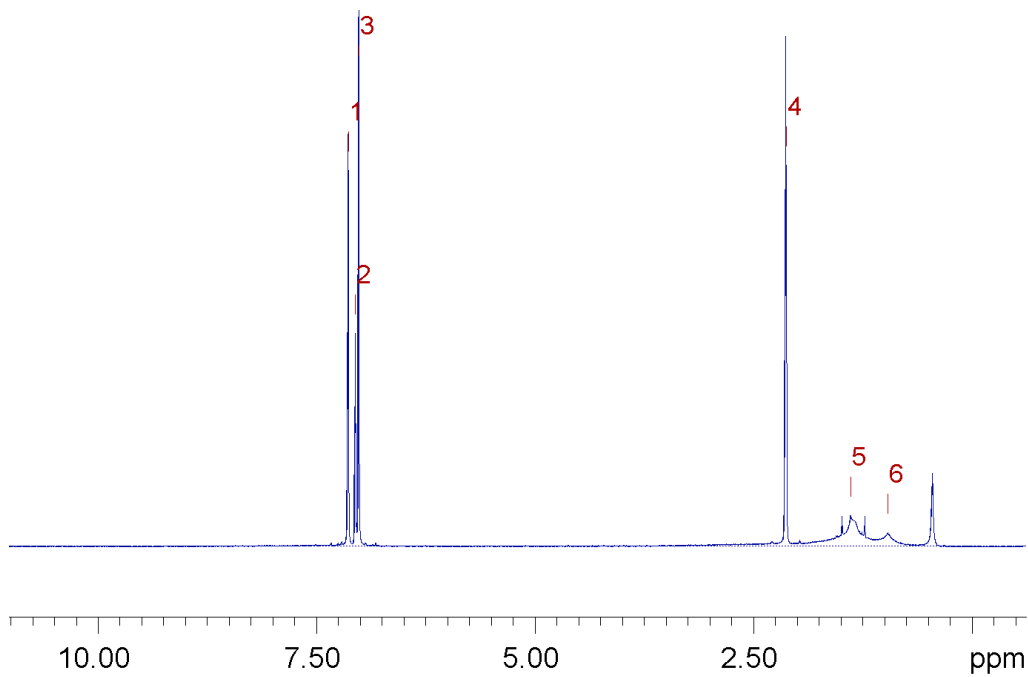
## 7. DODATAK



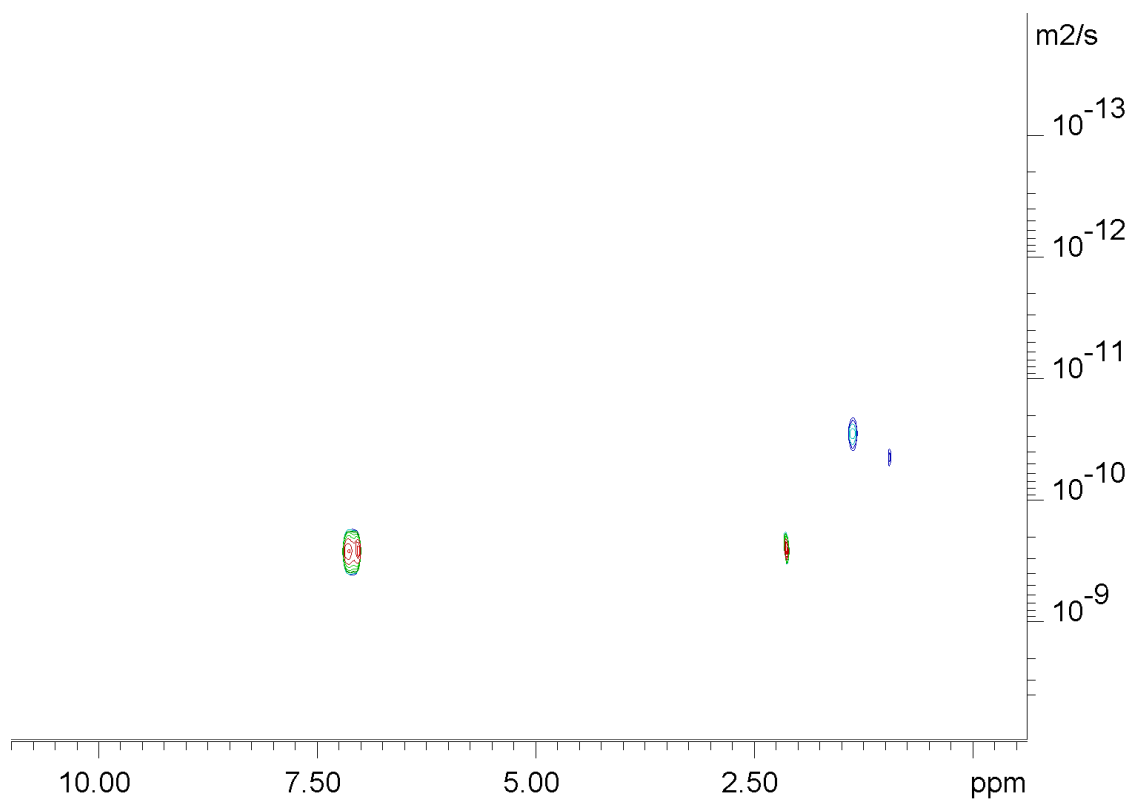
**Slika 7.1.a)** Spektar  $^1\text{H}$  NMR uzorka S9 ( $\gamma = 10,16 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri 25 °C.



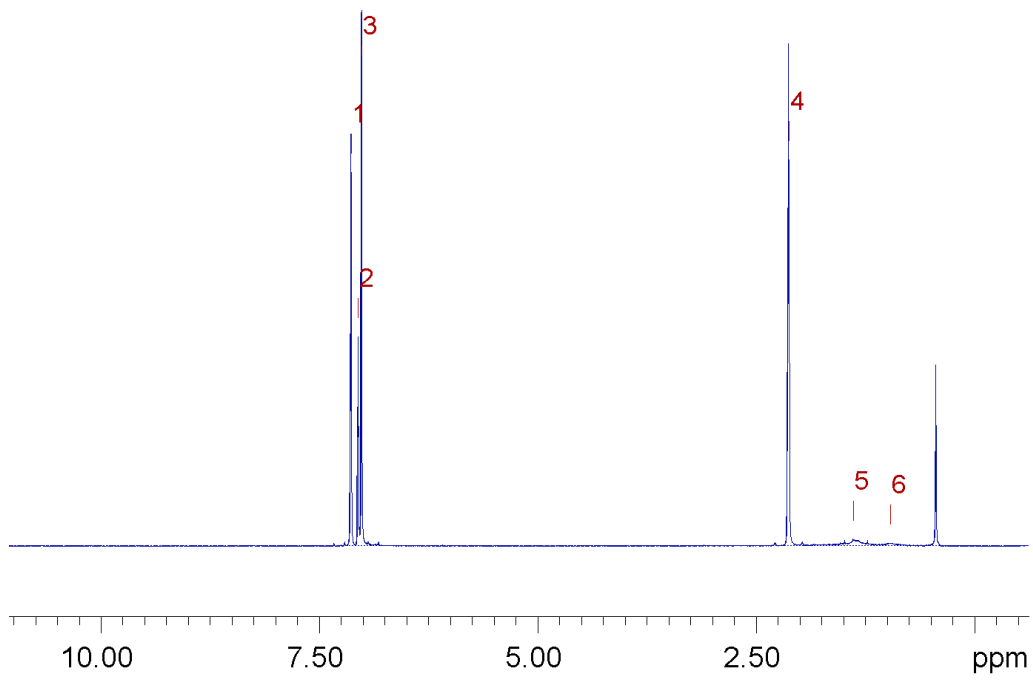
**Slika 7.1.b)** Spektar DOSY NMR uzorka S9 ( $\gamma = 10,16 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri 25 °C.



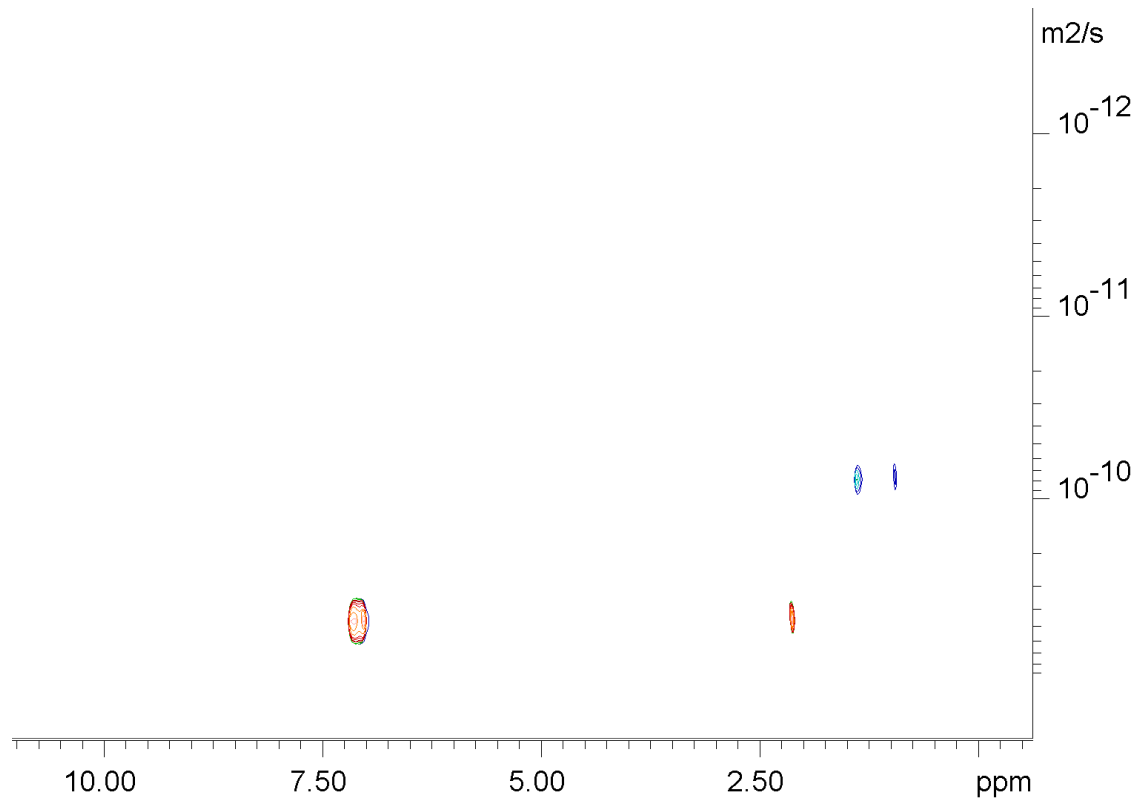
**Slika 7.2.a)** Spektar  $^1\text{H}$  NMR uzorka S8 ( $\gamma = 2,06 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



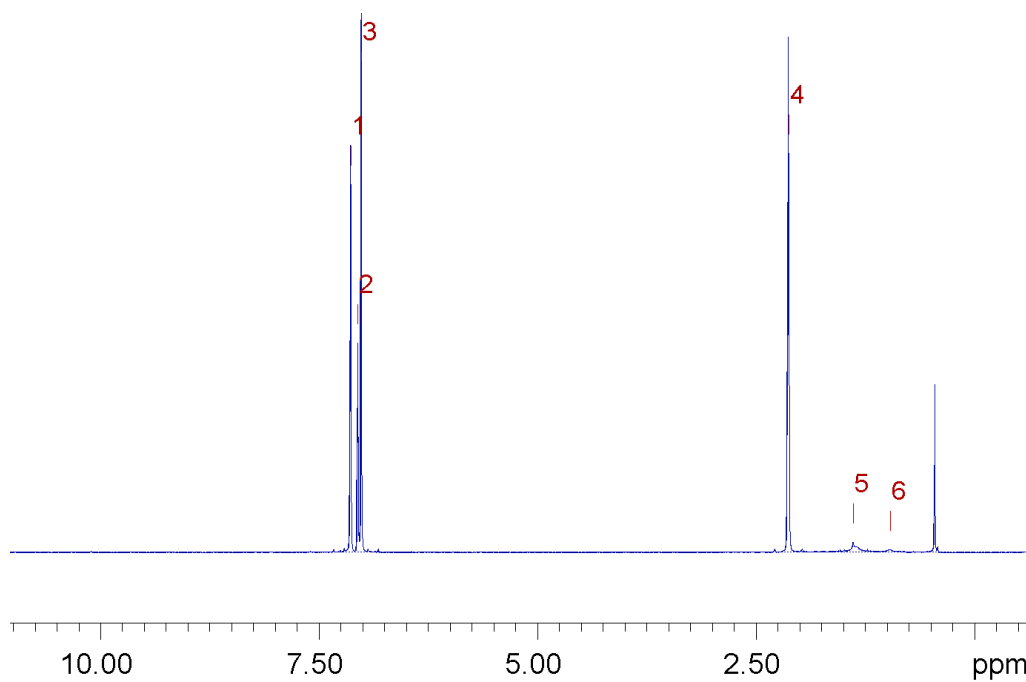
**Slika 7.2.b)** Spektar DOSY NMR uzorka S8 ( $\gamma = 2,06 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



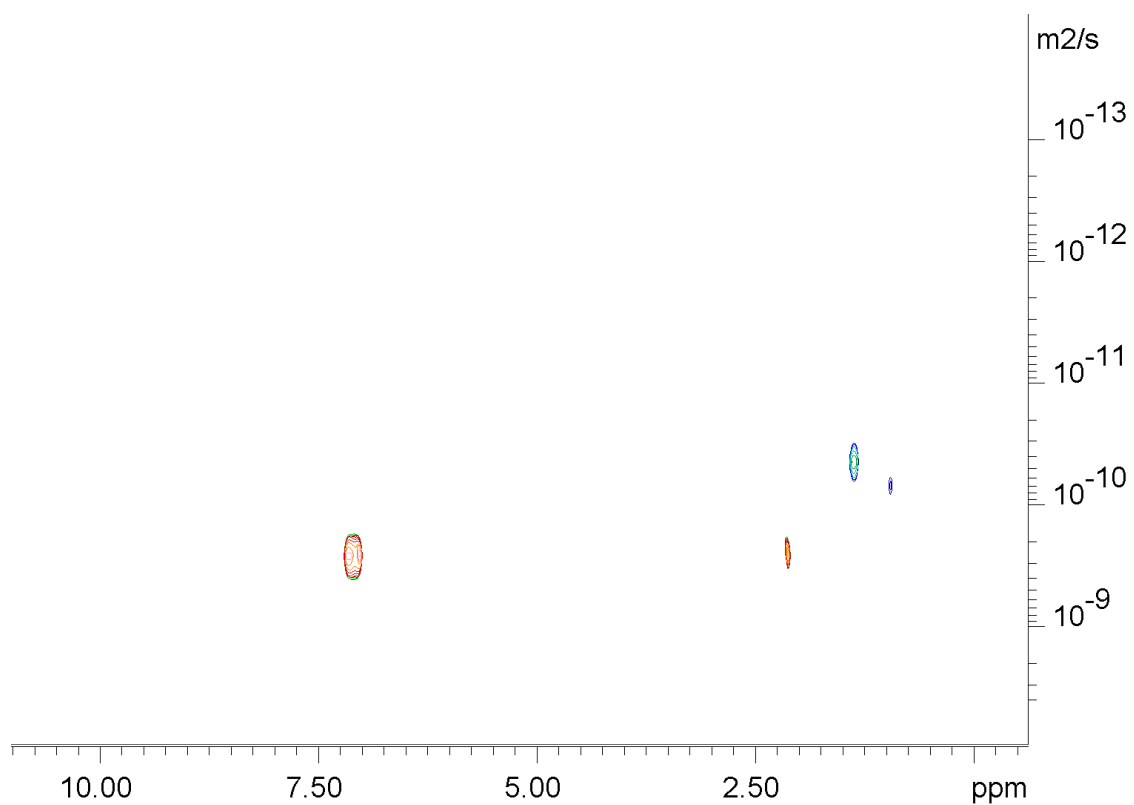
**Slika 7.3.a)** Spektar  $^1\text{H}$  NMR uzorka S7 ( $\gamma = 0,24 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri 25 °C.



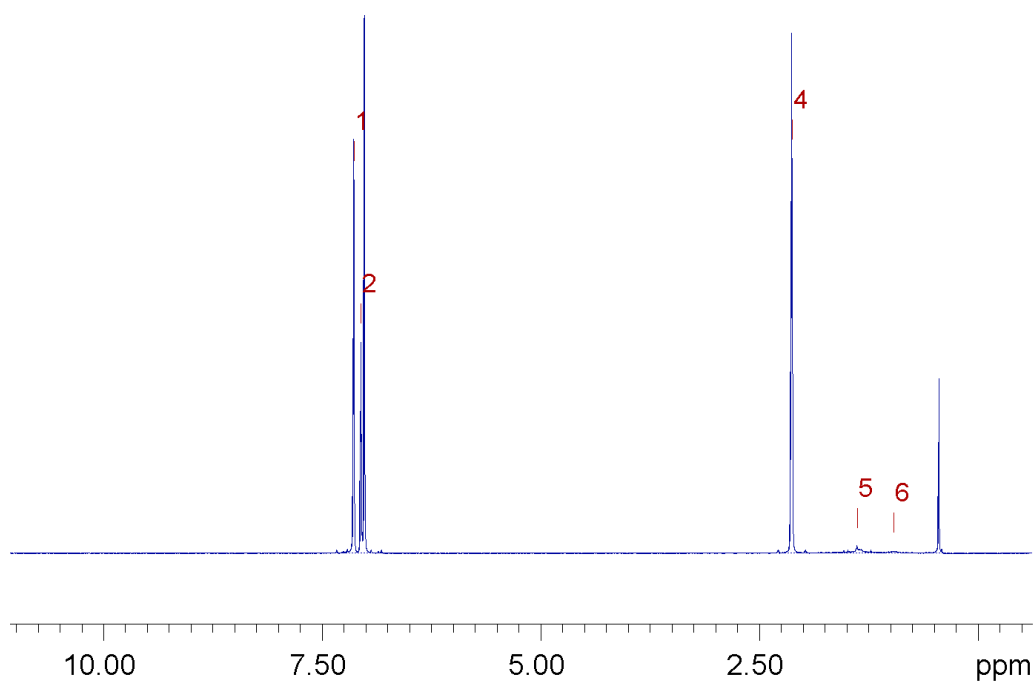
**Slika 7.3.b)** Spektar DOSY NMR uzorka S7 ( $\gamma = 0,24 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri 25 °C.



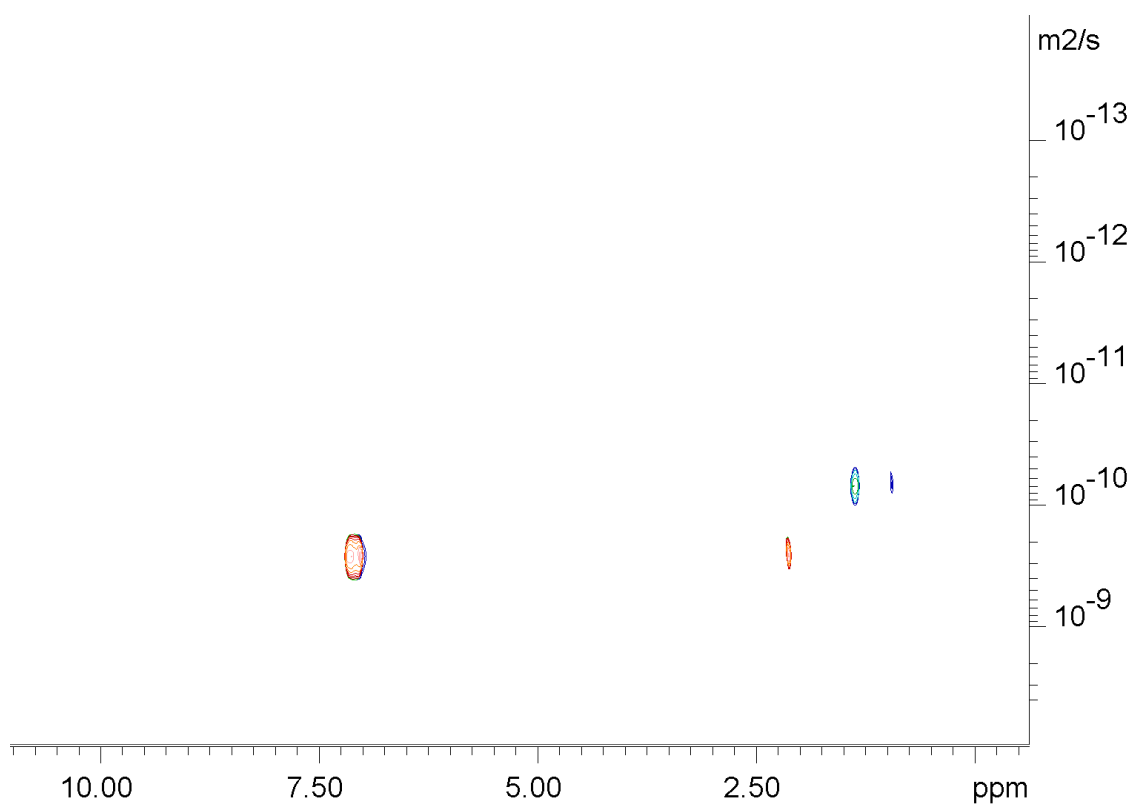
**Slika 7.4.a)** Spektar  $^1\text{H}$  NMR uzorka S6 ( $\gamma = 0,15 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



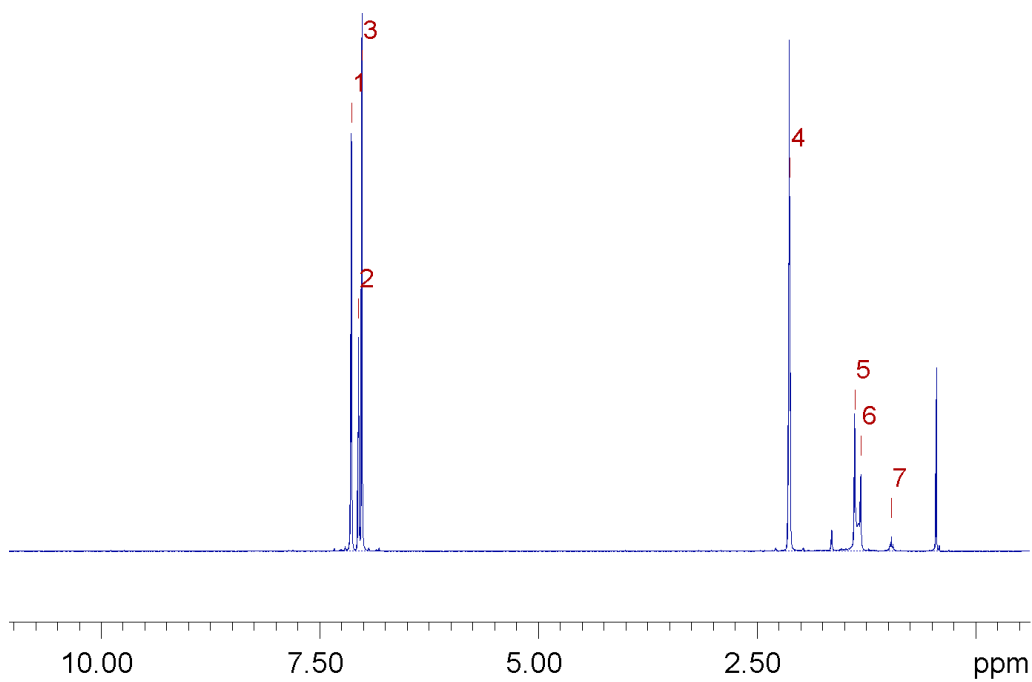
**Slika 7.4.b)** Spektar DOSY NMR uzorka S6 ( $\gamma = 0,15 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



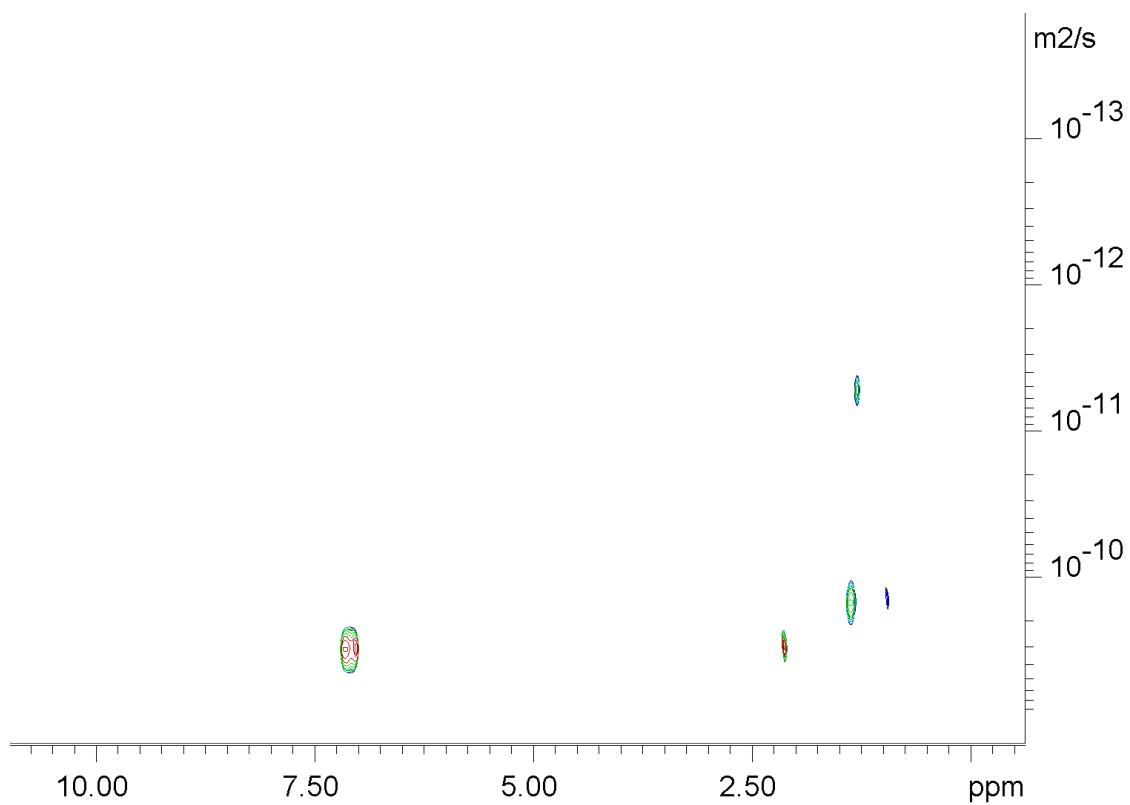
**Slika 7.5.a)** Spektar  $^1\text{H}$  NMR uzorka S5 ( $\gamma = 0,12 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



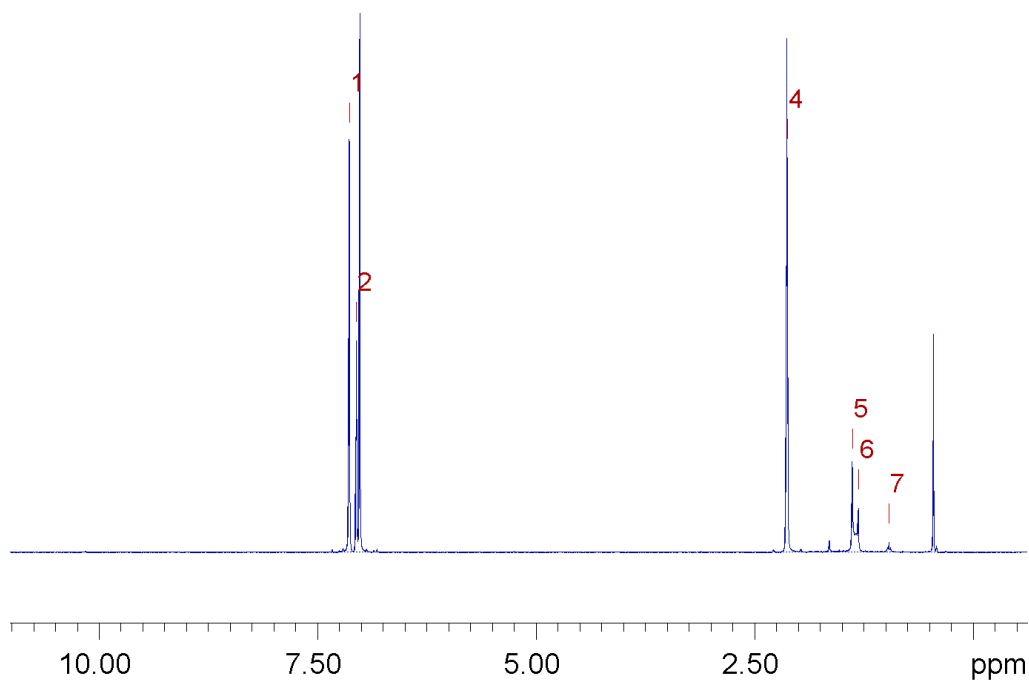
**Slika 7.5.b)** Spektar DOSY NMR uzorka S5 ( $\gamma = 0,12 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



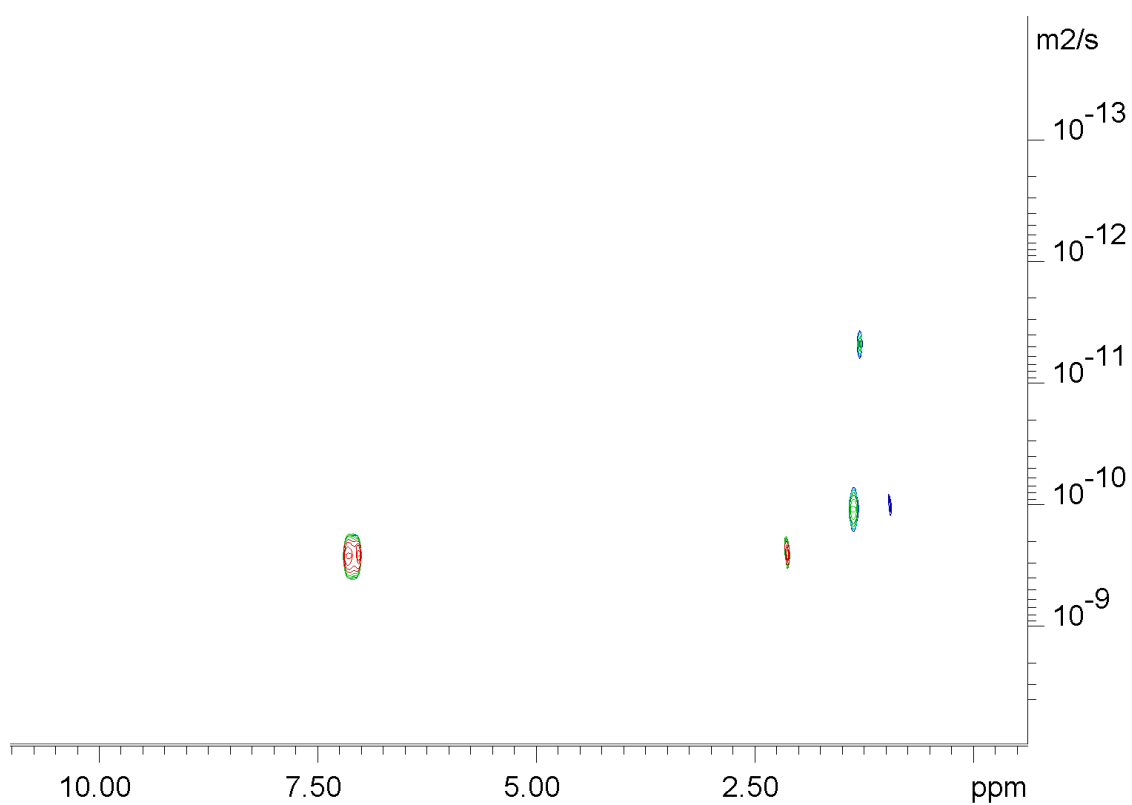
**Slika 7.6.a)** Spektar  $^1\text{H}$  NMR uzorka S4 ( $\gamma = 0,06 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



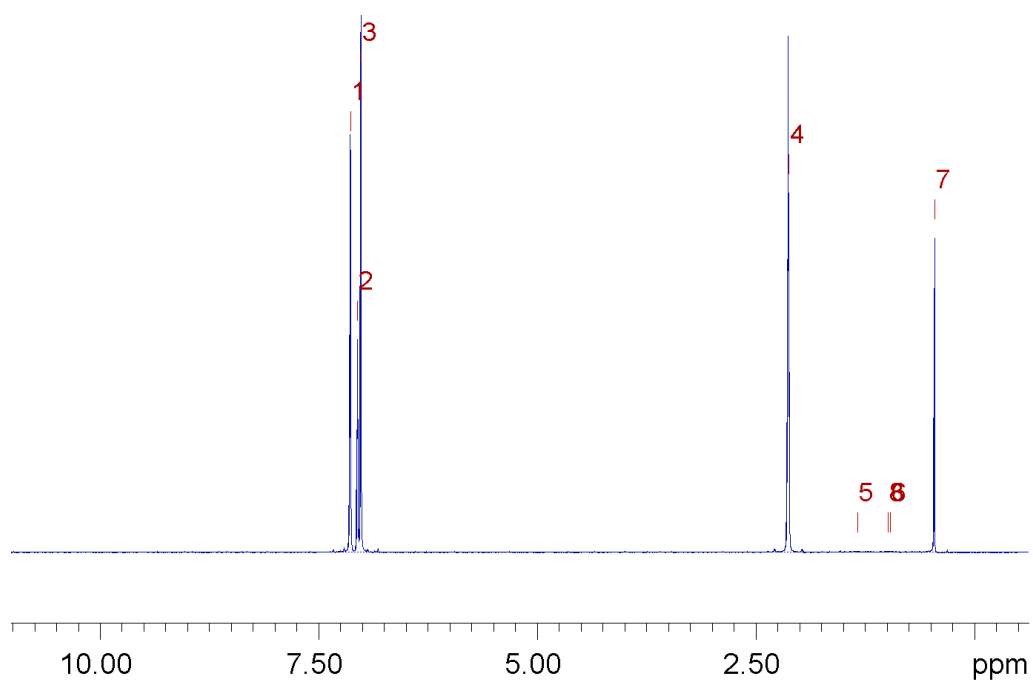
**Slika 7.6.b)** Spektar DOSY NMR uzorka S4 ( $\gamma = 0,06 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



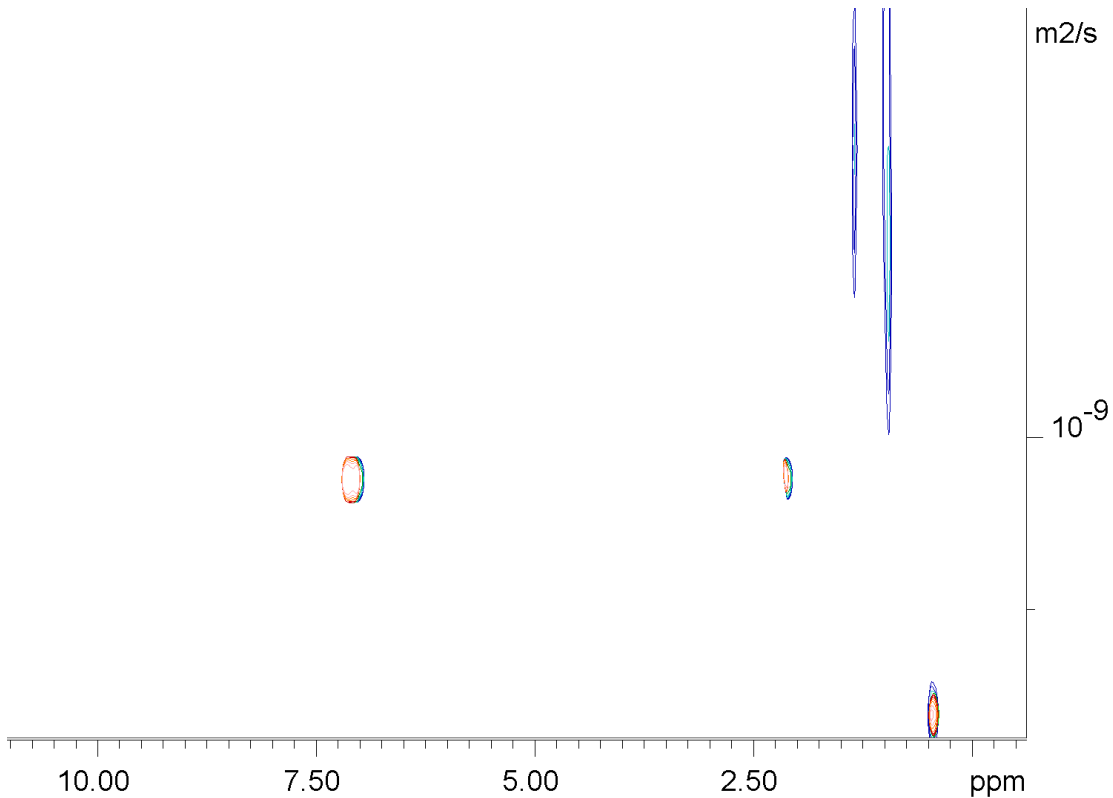
**Slika 7.7.a)** Spektar  $^1\text{H}$  NMR uzorka S3 ( $\gamma = 0,030 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri 25 °C.



**Slika 7.7.b)** Spektar DOSY NMR uzorka S3 ( $\gamma = 0,030 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri 25 °C.

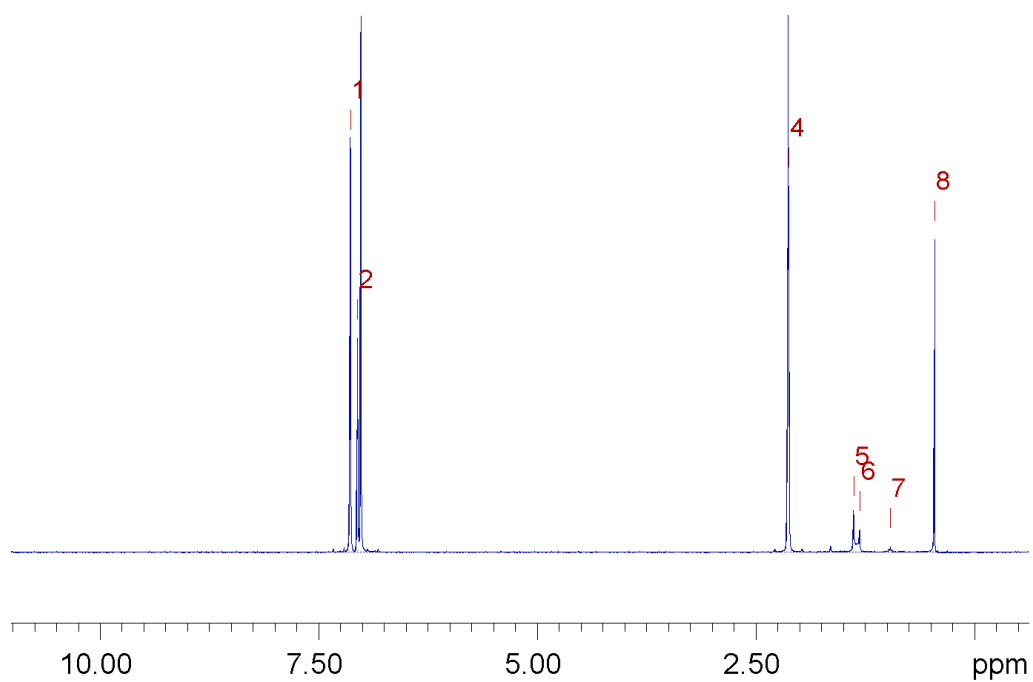


**Slika 7.8.a)** Spektar  $^1\text{H}$  NMR uzorka S2 ( $\gamma = 0,0150 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

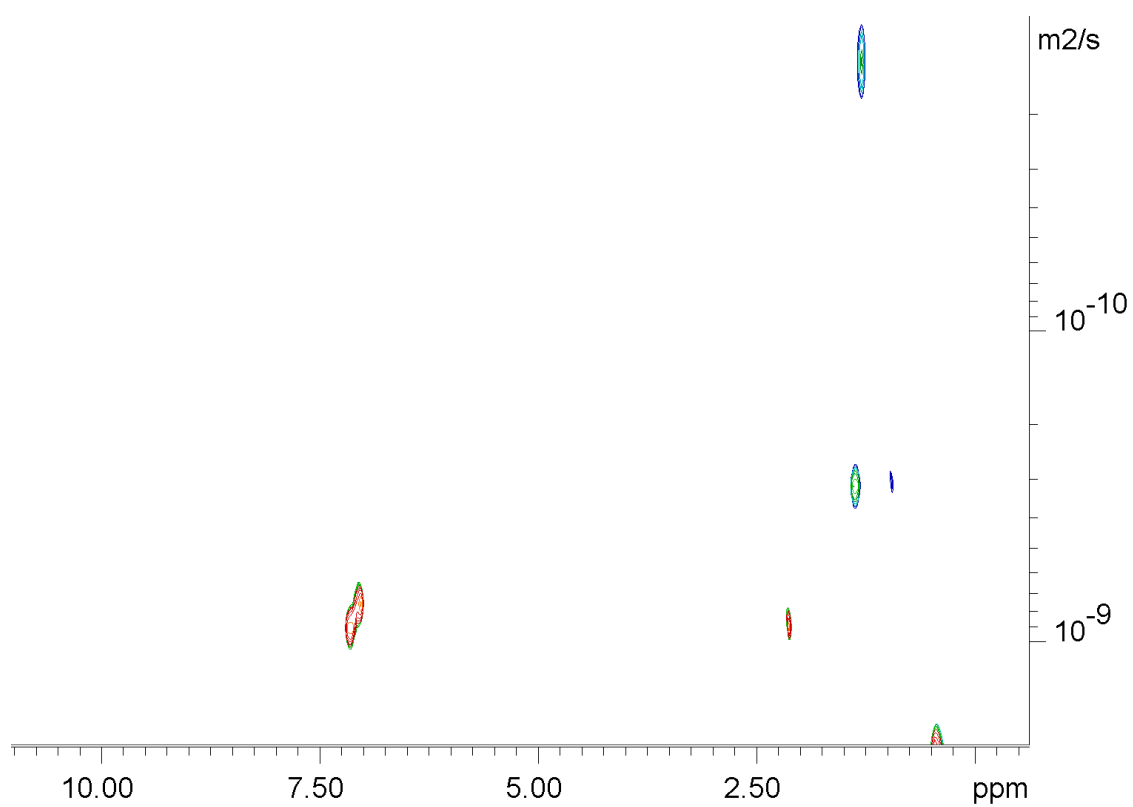


**Slika 7.8.b)** Spektar DOSY NMR uzorka S2 ( $\gamma = 0,0150 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

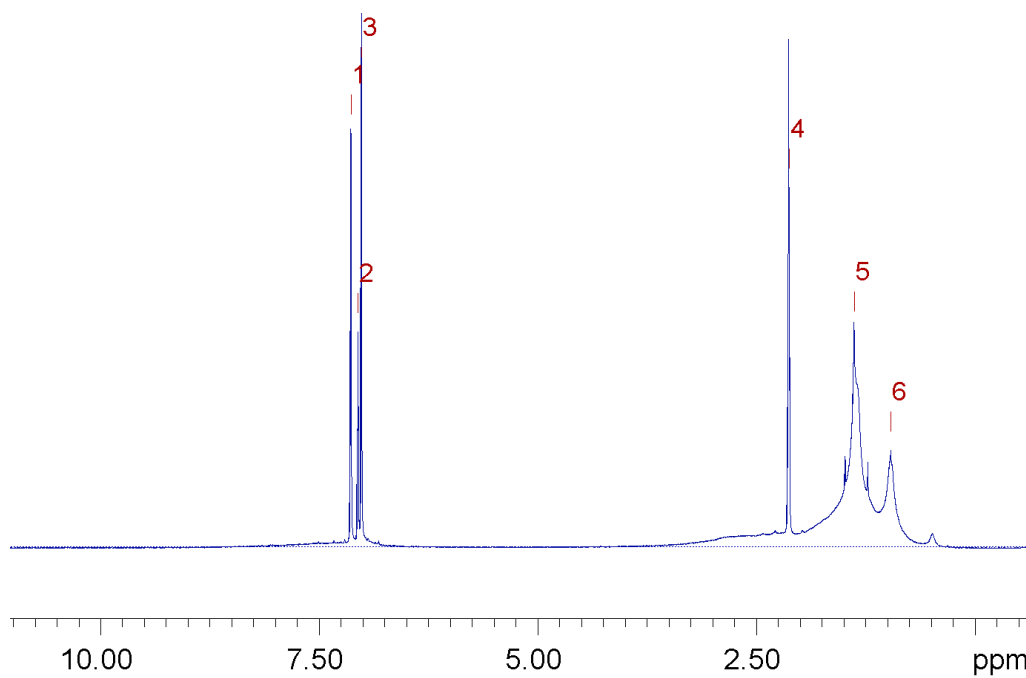




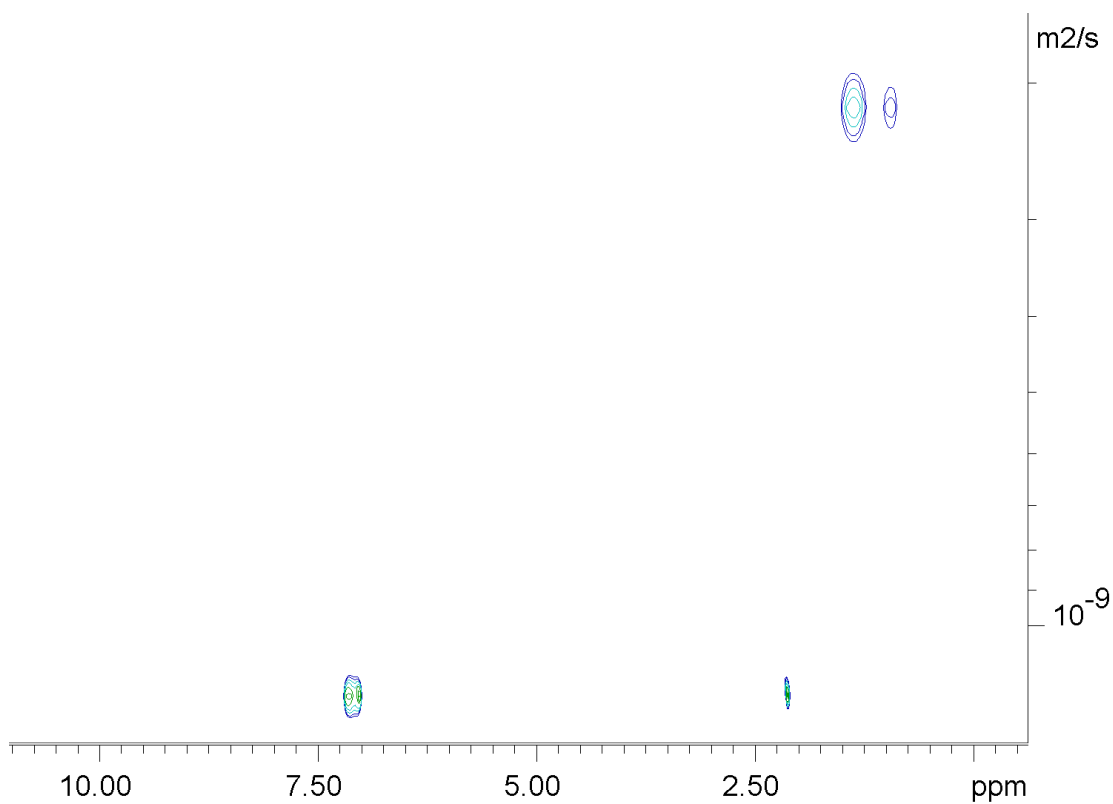
**Slika 7.9.a)** Spektar  $^1\text{H}$  NMR uzorka S1 ( $\gamma = 0,00750 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



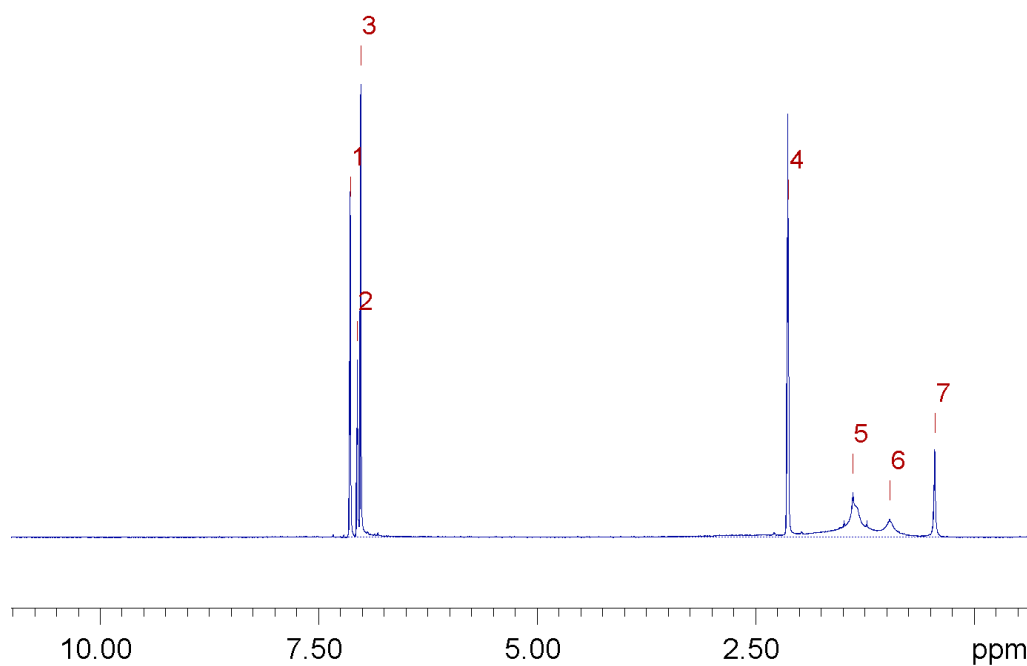
**Slika 7.9.b)** Spektar DOSY NMR uzorka S1 ( $\gamma = 0,00750 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



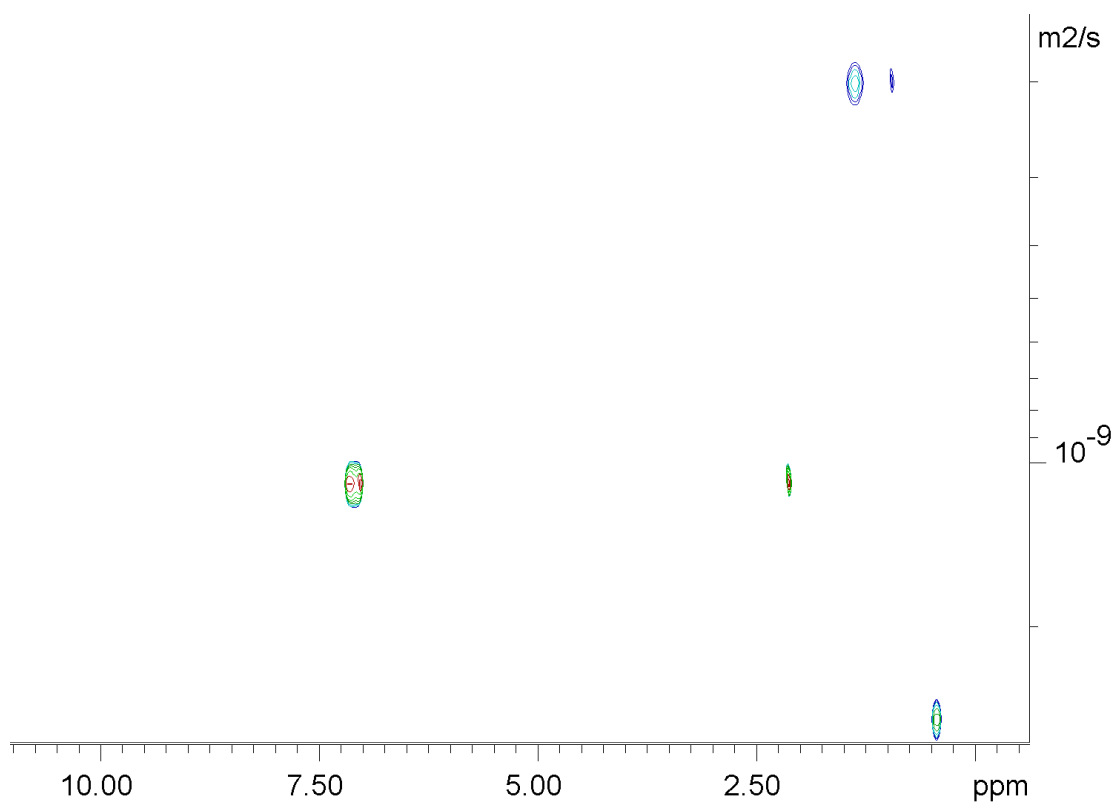
**Slika 7.10.a)** Spektar  $^1\text{H}$  NMR uzorka AO9 ( $\gamma = 9,98 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



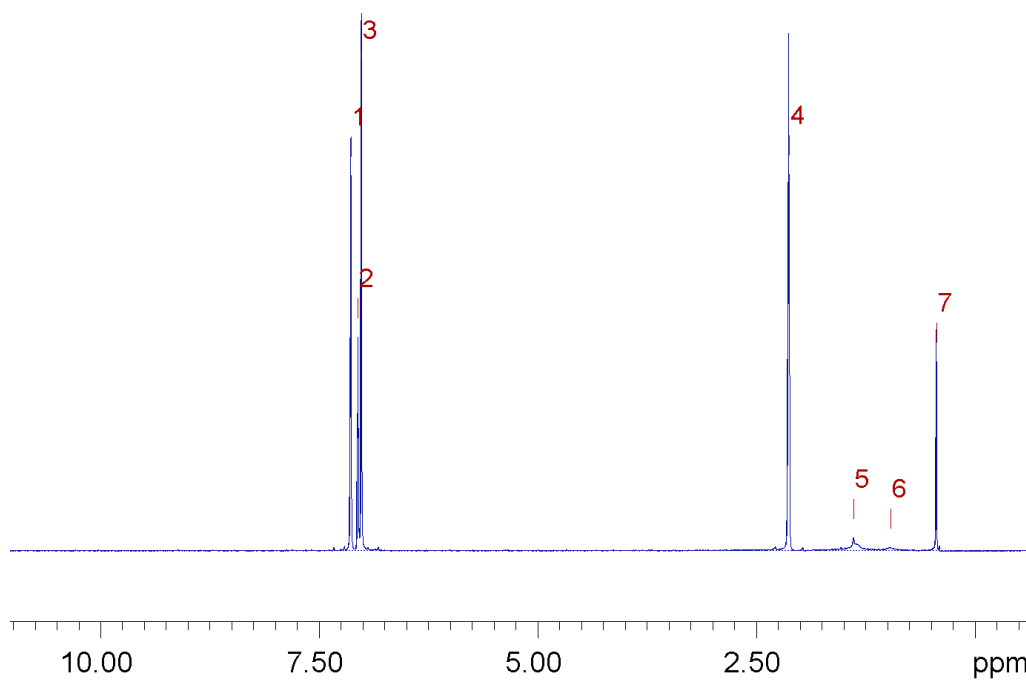
**Slika 7.10.b)** Spektar DOSY NMR uzorka AO9 ( $\gamma = 9,98 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



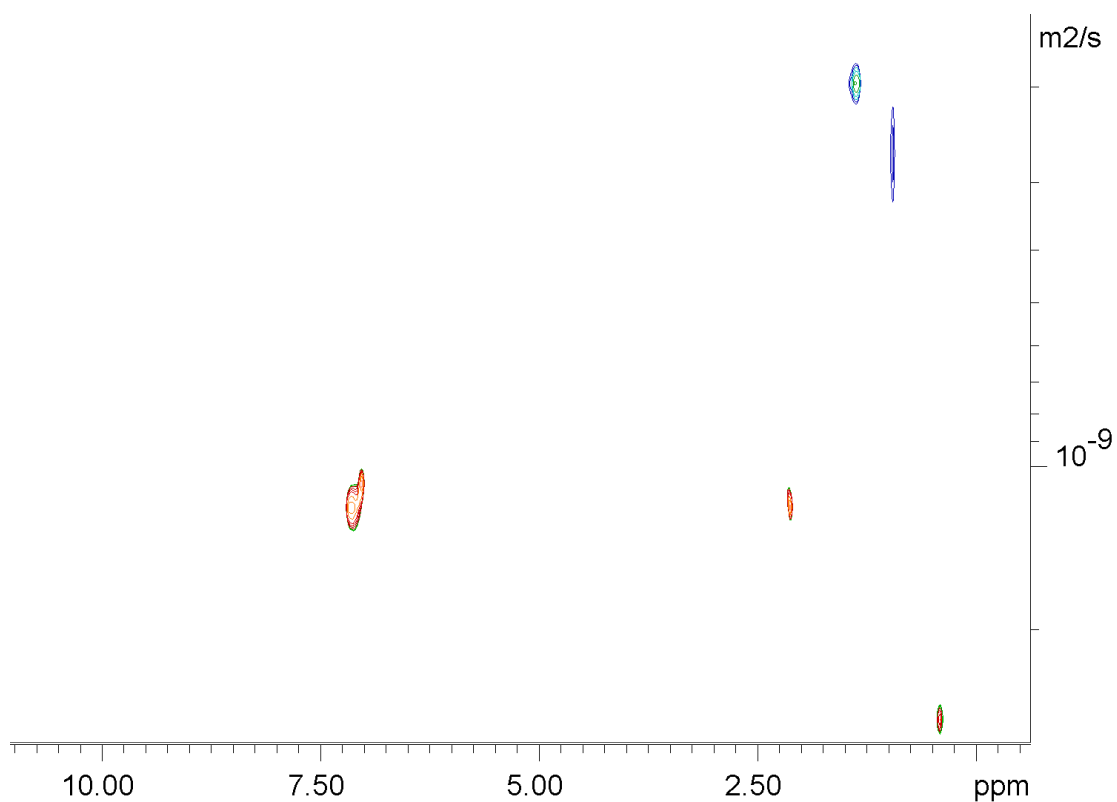
**Slika 7.11.a)** Spektar  $^1\text{H}$  NMR uzorka AO8 ( $\gamma = 1,98 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



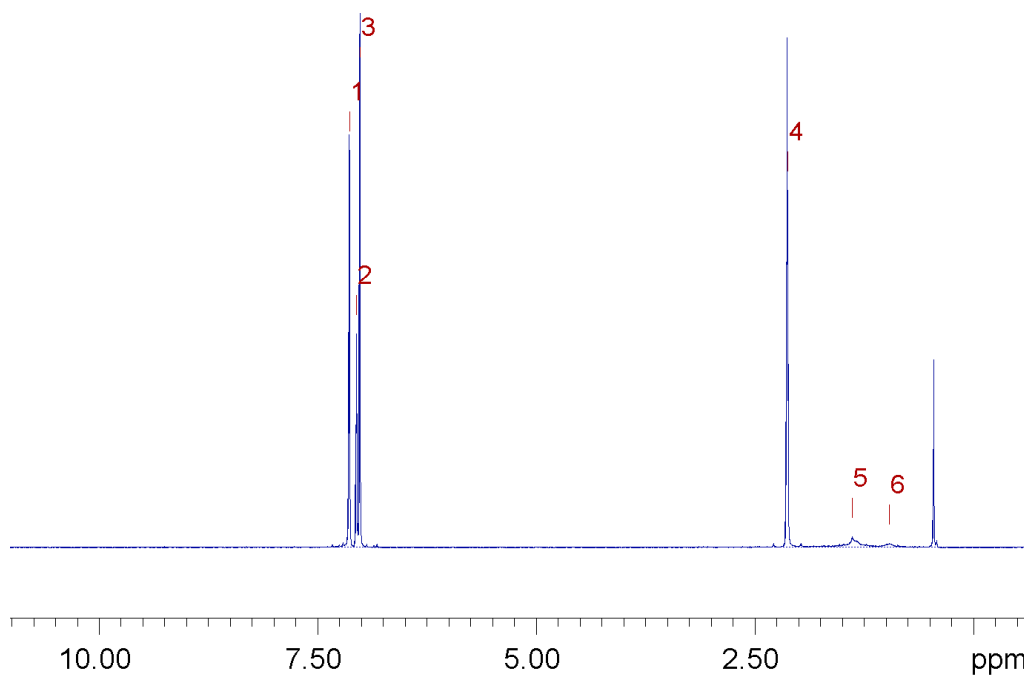
**Slika 7.11.b)** Spektar DOSY NMR uzorka AO8 ( $\gamma = 1,98 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



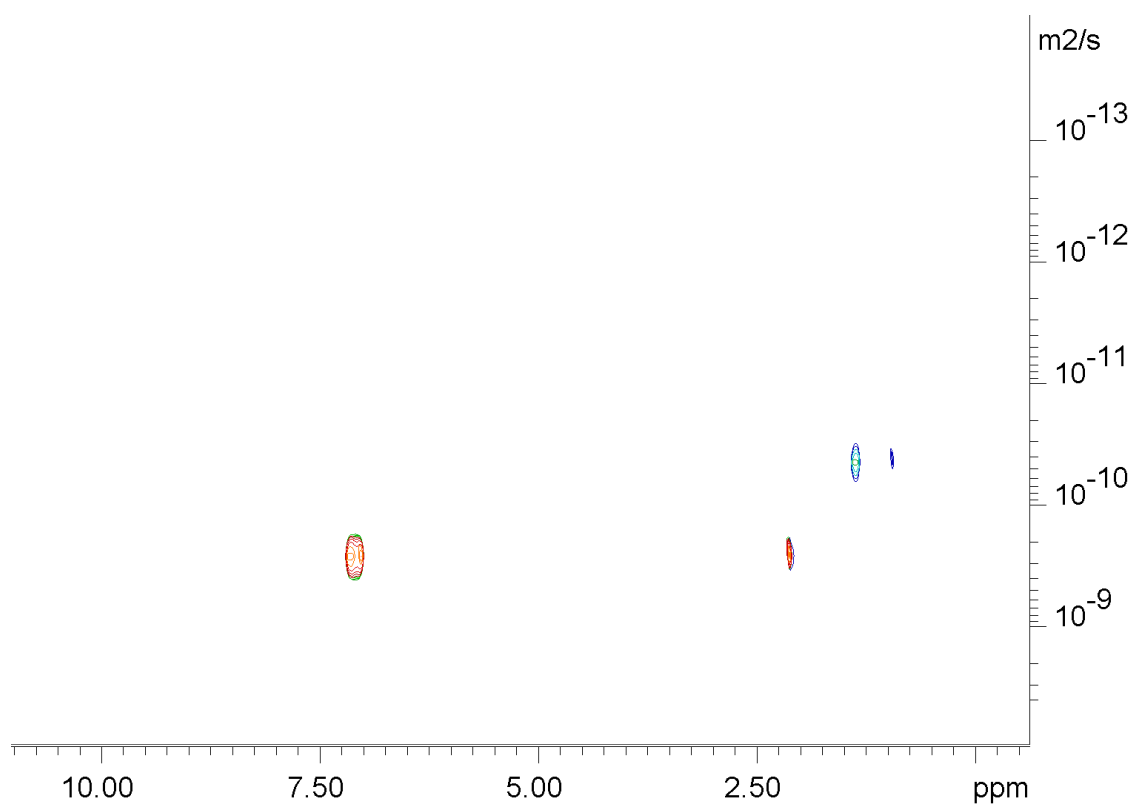
**Slika 7.12.a)** Spektar  $^1\text{H}$  NMR uzorka AO7 ( $\gamma = 0,24 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



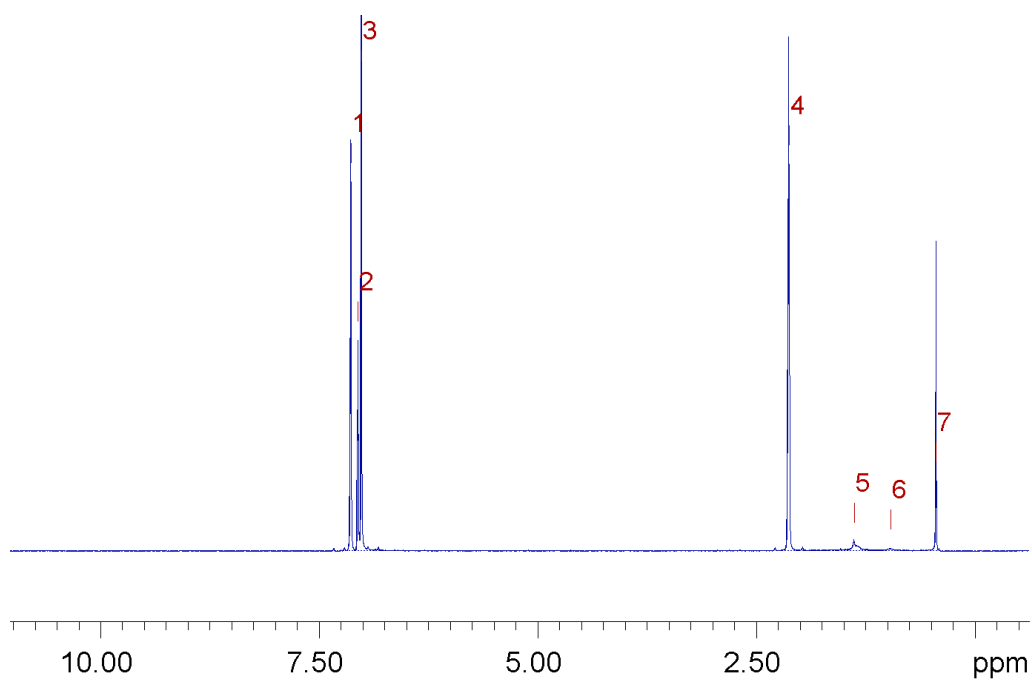
**Slika 7.12.b)** Spektar DOSY NMR uzorka AO7 ( $\gamma = 0,24 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



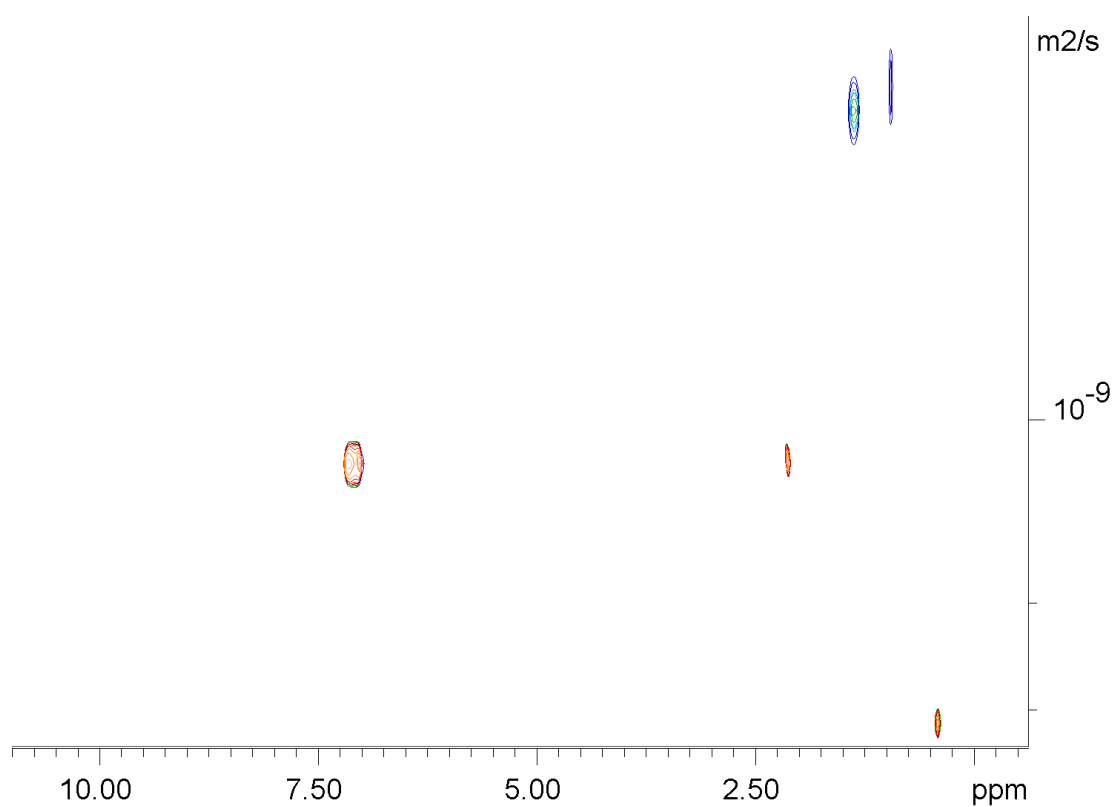
**Slika 7.13.a)** Spektar  $^1\text{H}$  NMR uzorka AO6 ( $\gamma = 0,15 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



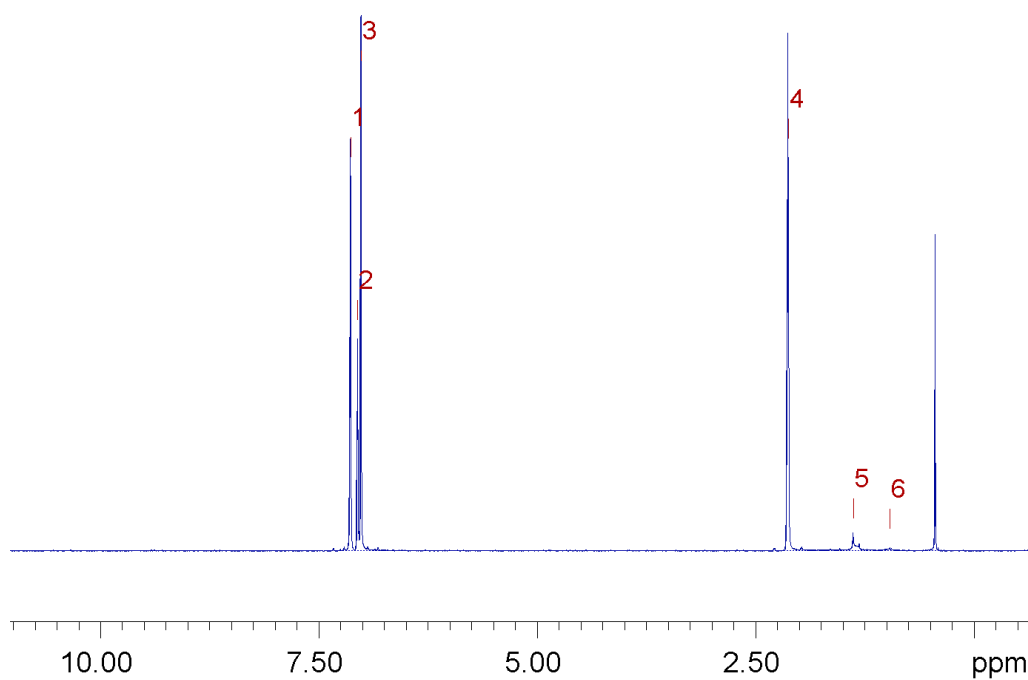
**Slika 7.13.b)** Spektar DOSY NMR uzorka AO6 ( $\gamma = 0,15 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



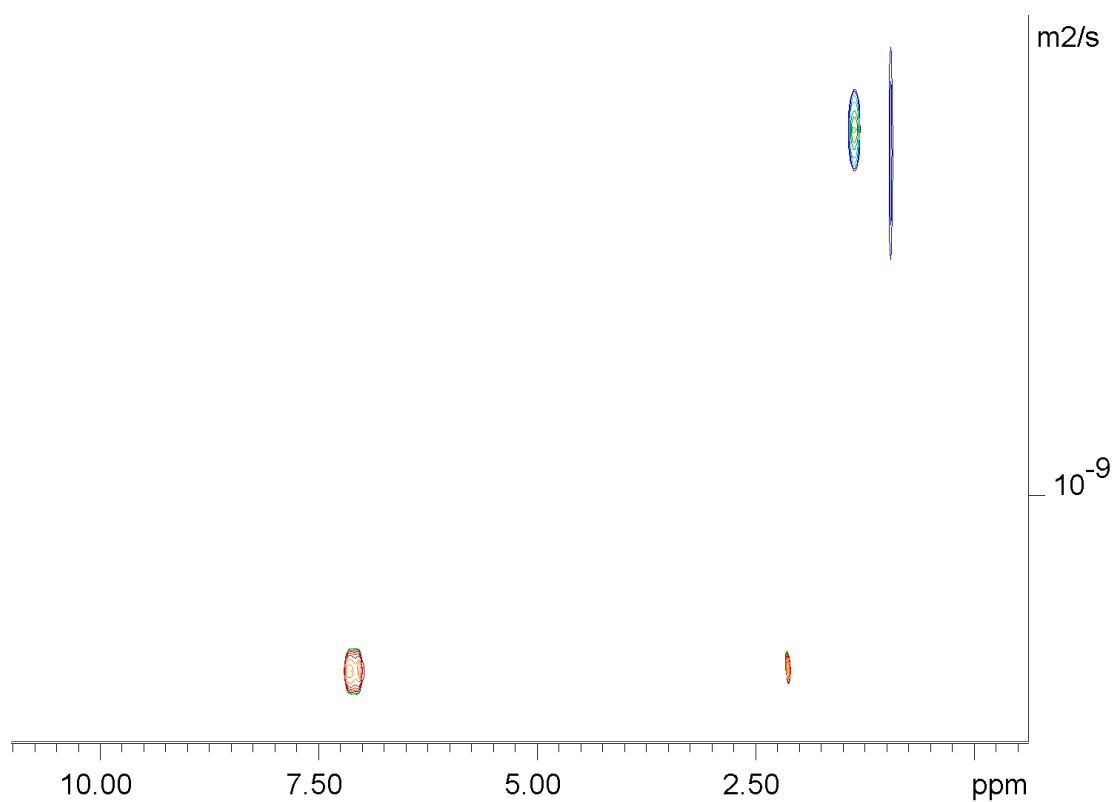
**Slika 7.14.a)** Spektar  $^1\text{H}$  NMR uzorka AO5 ( $\gamma = 0,10 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



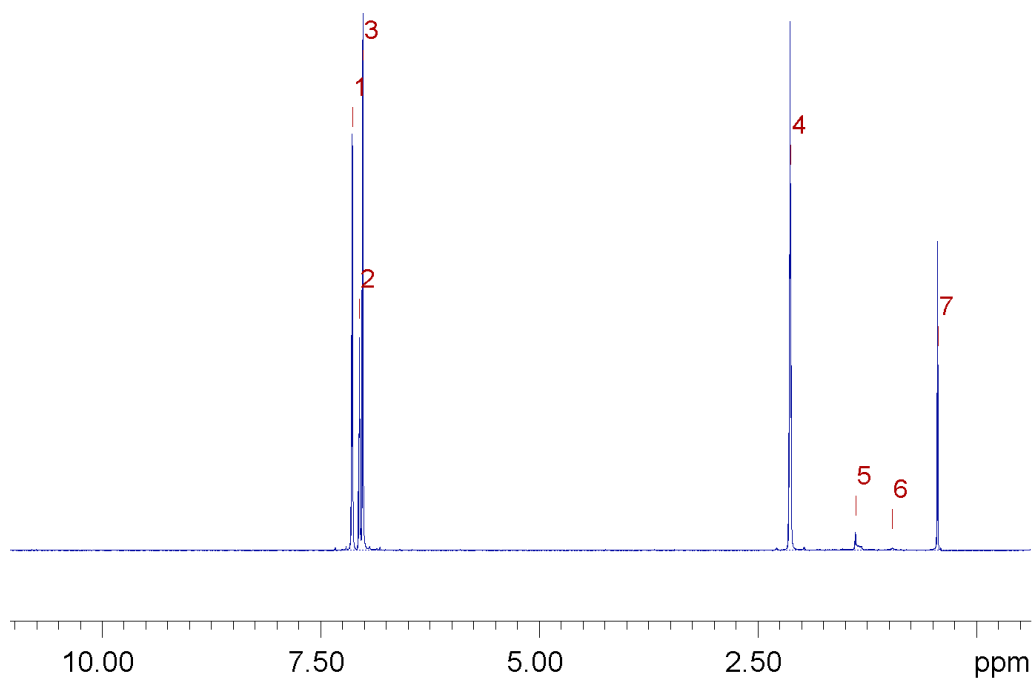
**Slika 7.14.b)** Spektar DOSY NMR uzorka AO5 ( $\gamma = 0,10 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



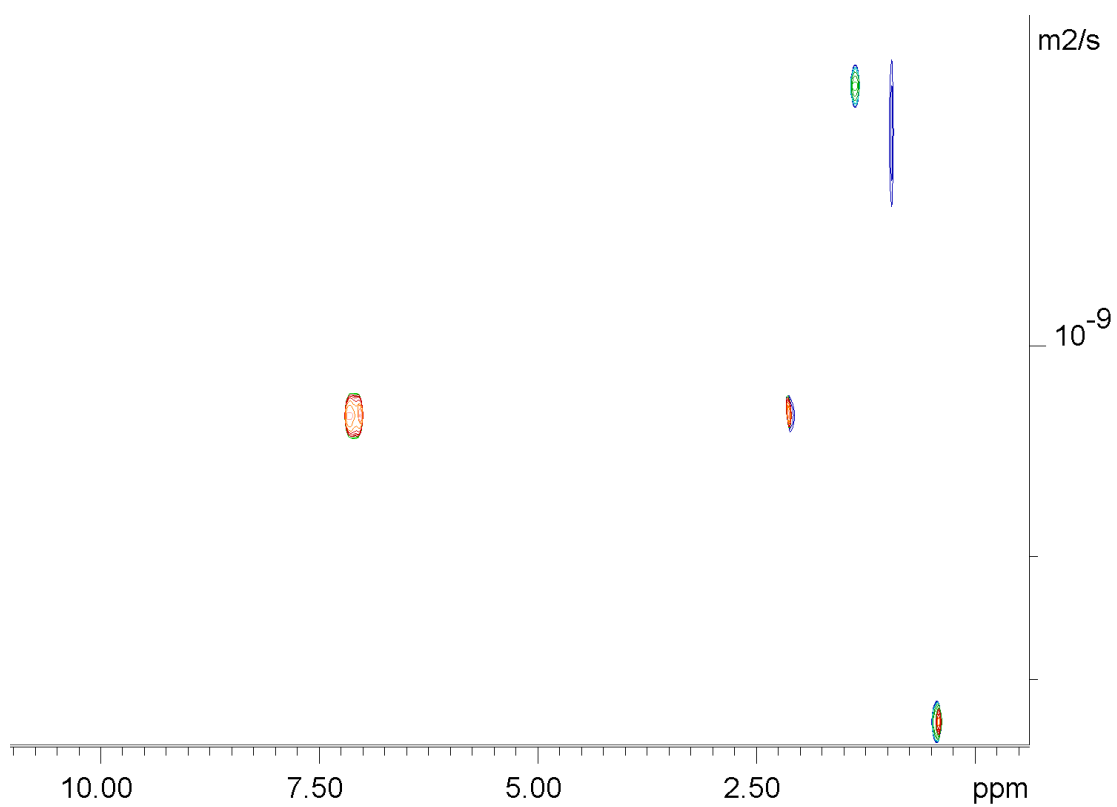
**Slika 7.15.a)** Spektar  $^1\text{H}$  NMR uzorka AO4 ( $\gamma = 0,05 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Slika 7.15.b)** Spektar DOSY NMR uzorka AO4 ( $\gamma = 0,05 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

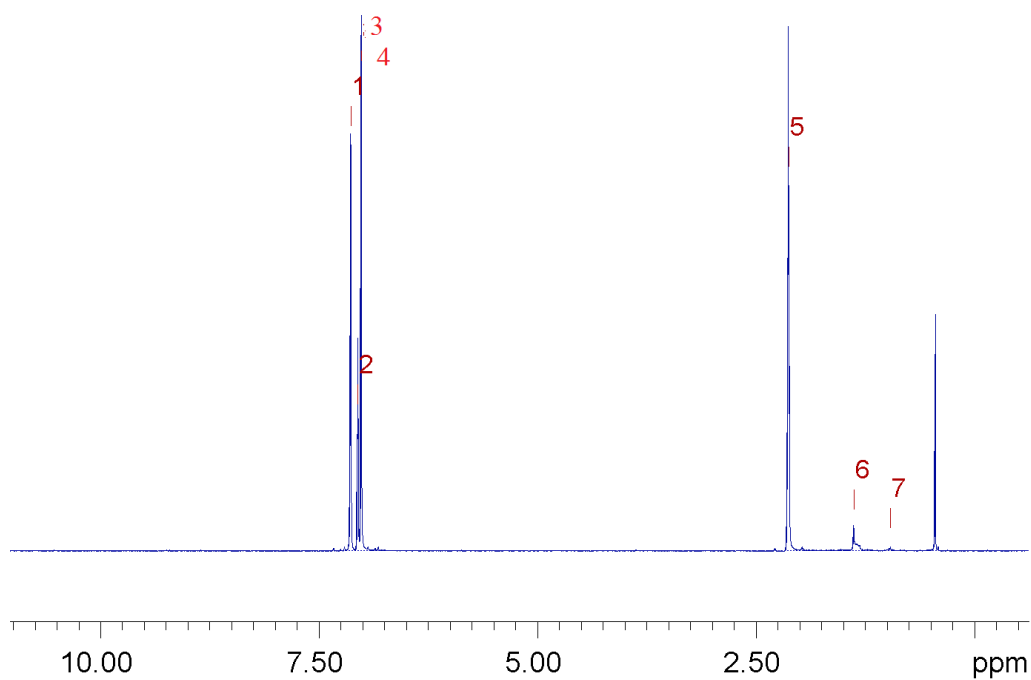


**Slika 7.16.a)** Spektar  $^1\text{H}$  NMR uzorka AO3 ( $\gamma = 0,025 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri 25 °C.

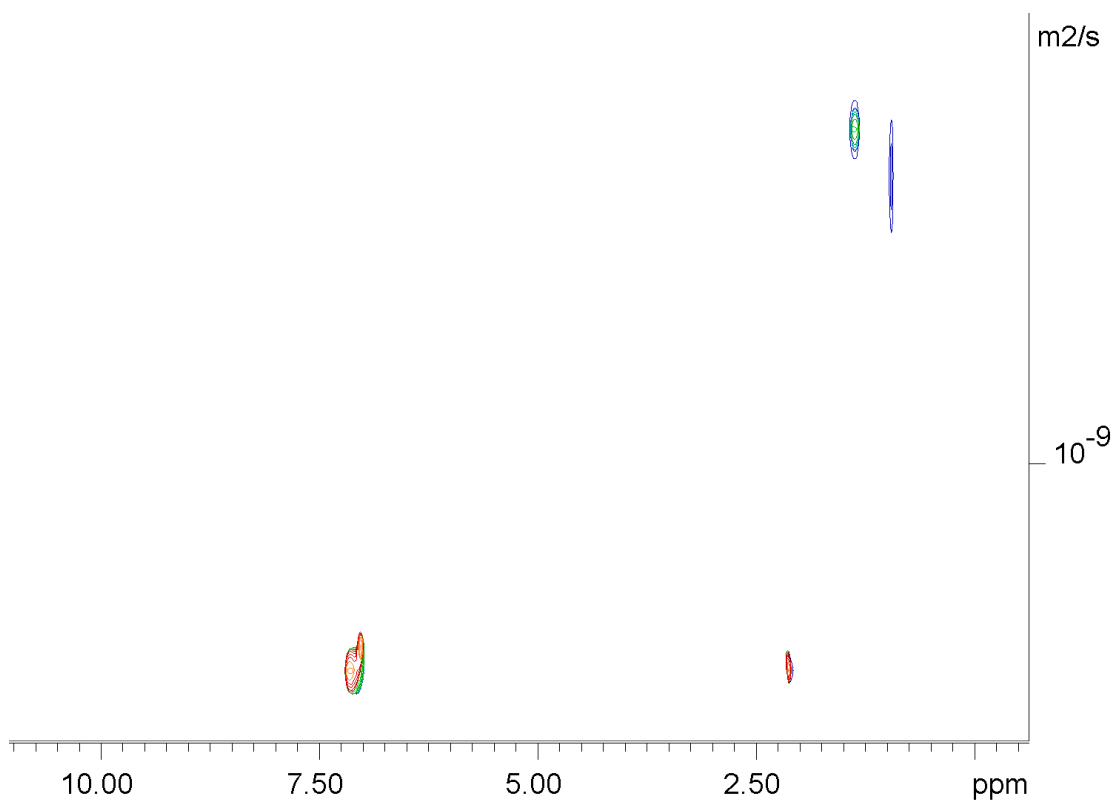


**Slika 7.16.b)** Spektar DOSY NMR uzorka AO3 ( $\gamma = 0,025 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri 25 °C.

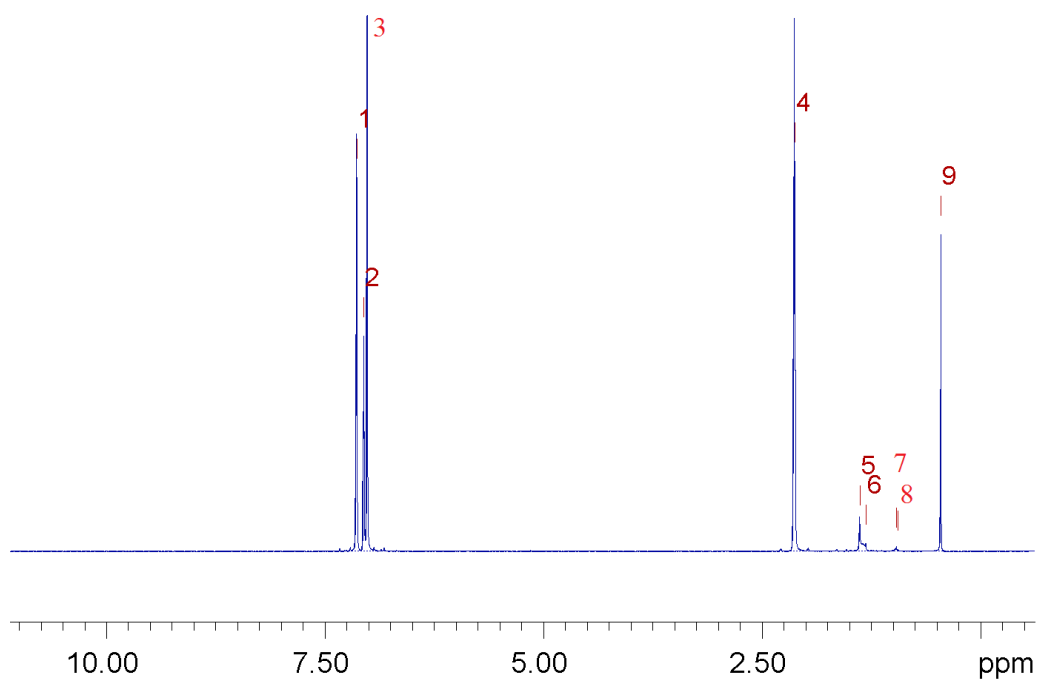




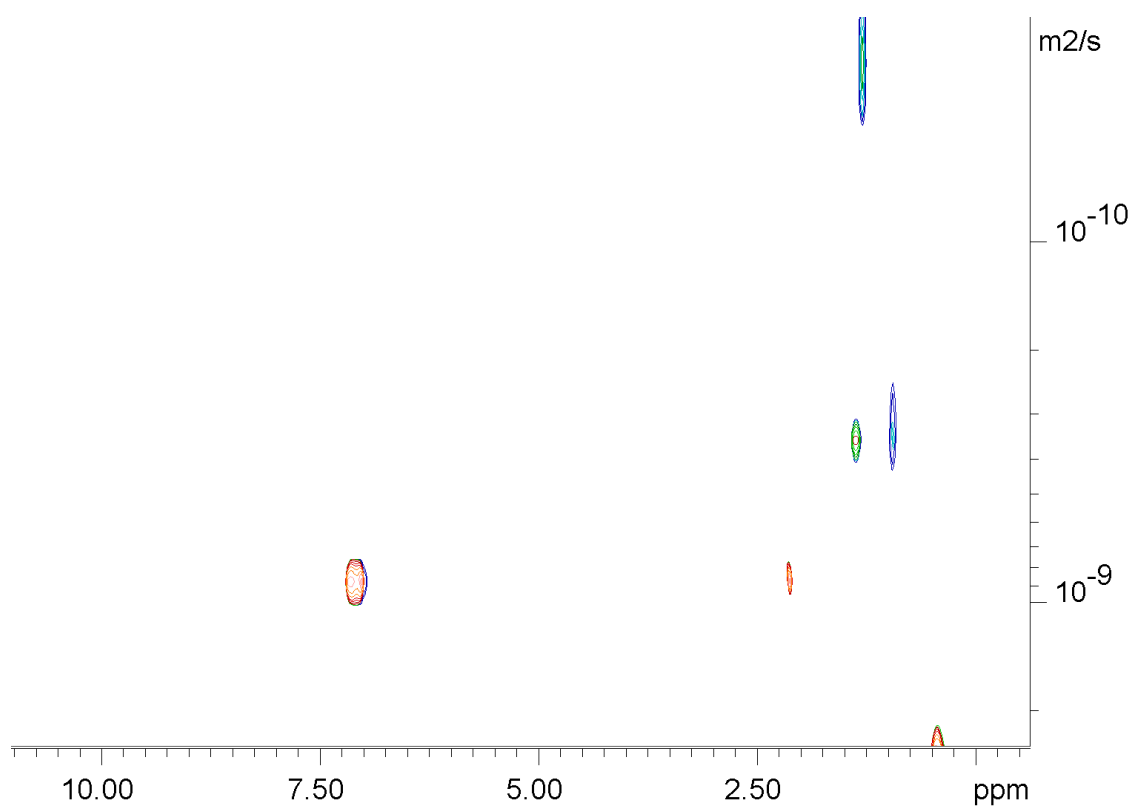
**Slika 7.17.a)** Spektar  $^1\text{H}$  NMR uzorka AO2 ( $\gamma = 0,0125 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri 25 °C.



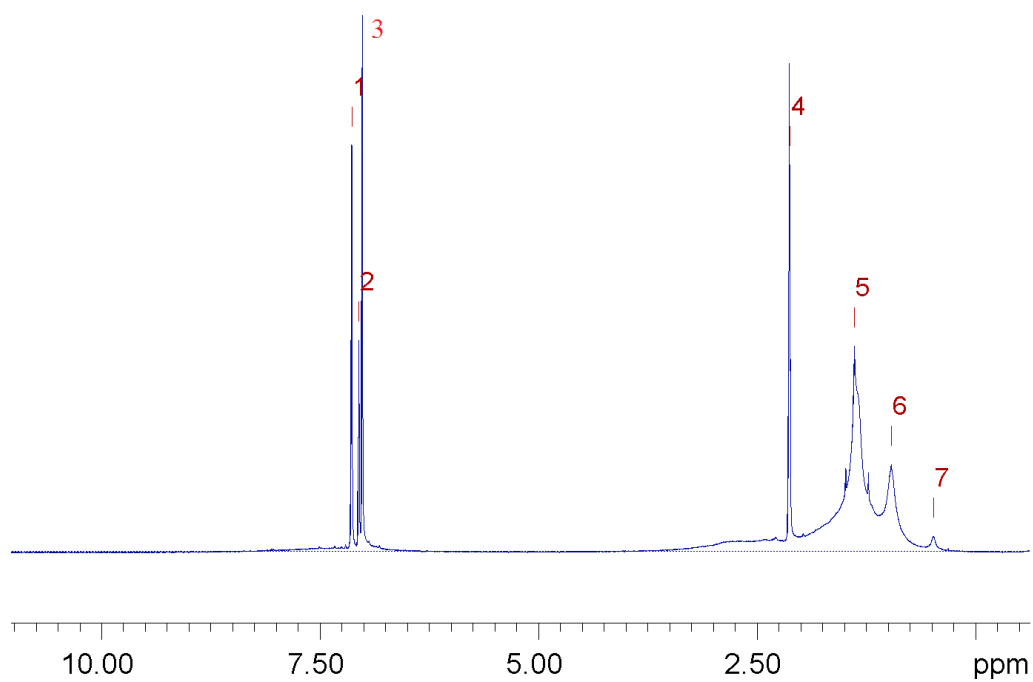
**Slika 7.17.b)** Spektar DOSY NMR uzorka AO2 ( $\gamma = 0,0125 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri 25 °C.



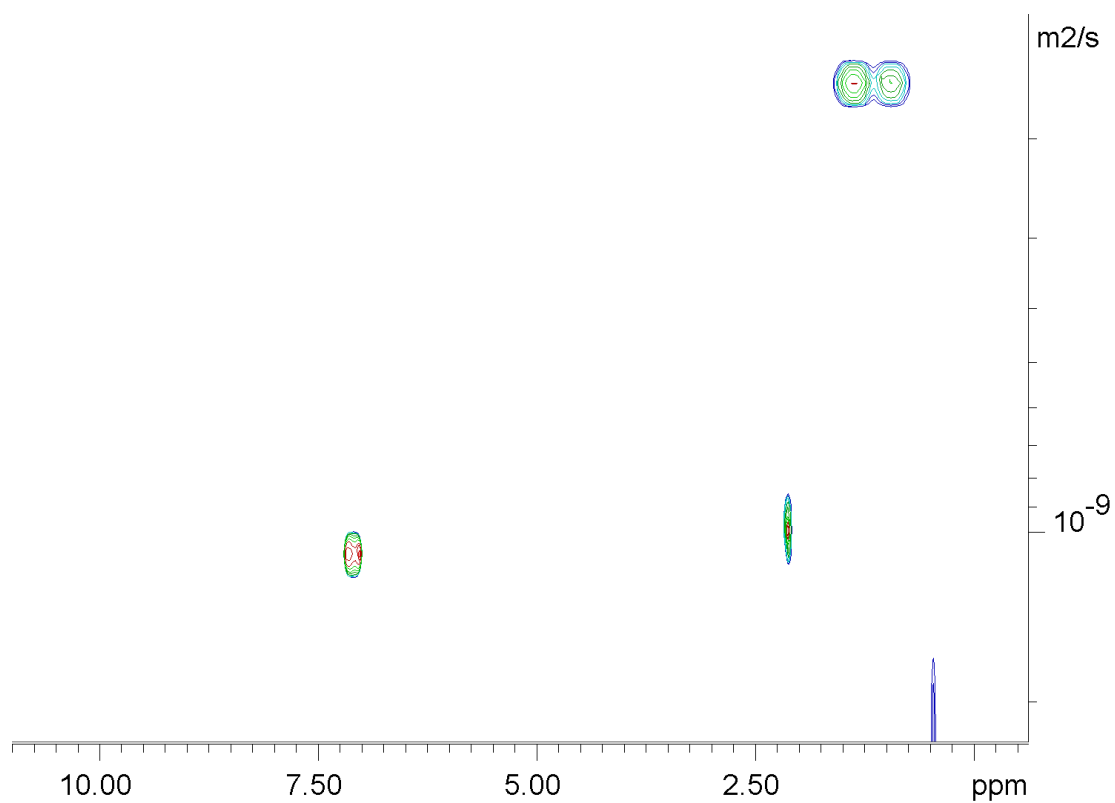
**Slika 7.18.a)** Spektar  $^1\text{H}$  NMR uzorka AO1 ( $\gamma = 0,00625 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri 25 °C.



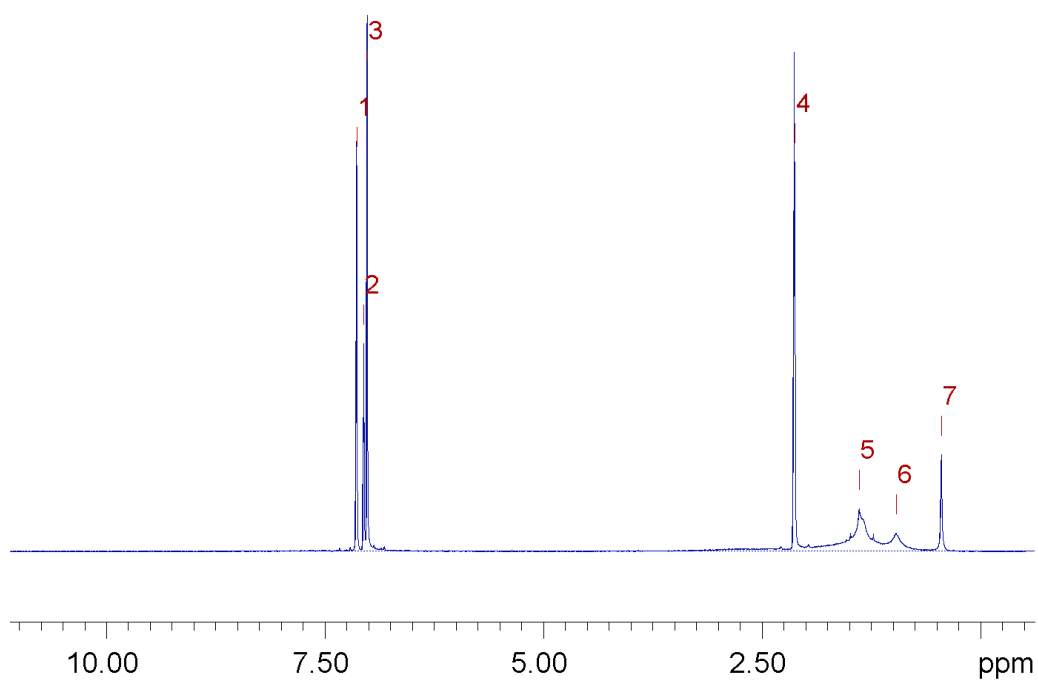
**Slika 7.18.b)** Spektar DOSY NMR uzorka AO1 ( $\gamma = 0,00625 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri 25 °C.



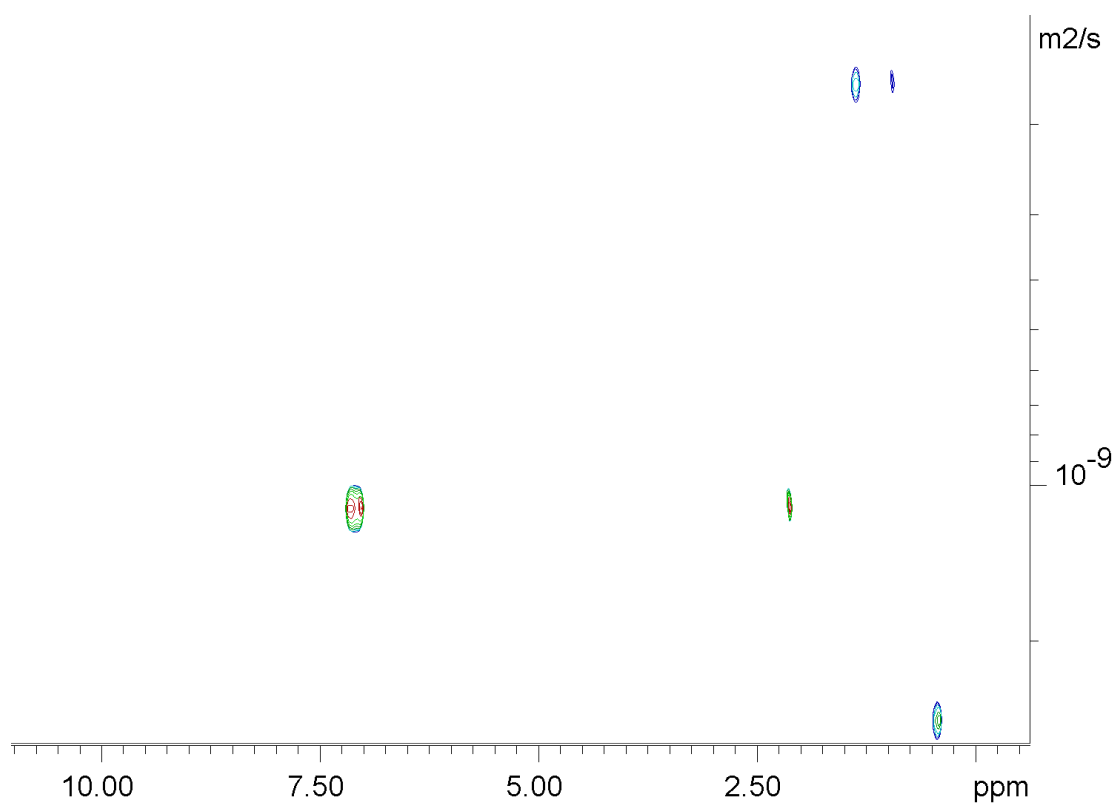
**Slika 7.19.a)** Spektar  $^1\text{H}$  NMR uzorka VO9 ( $\gamma = 9,98 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



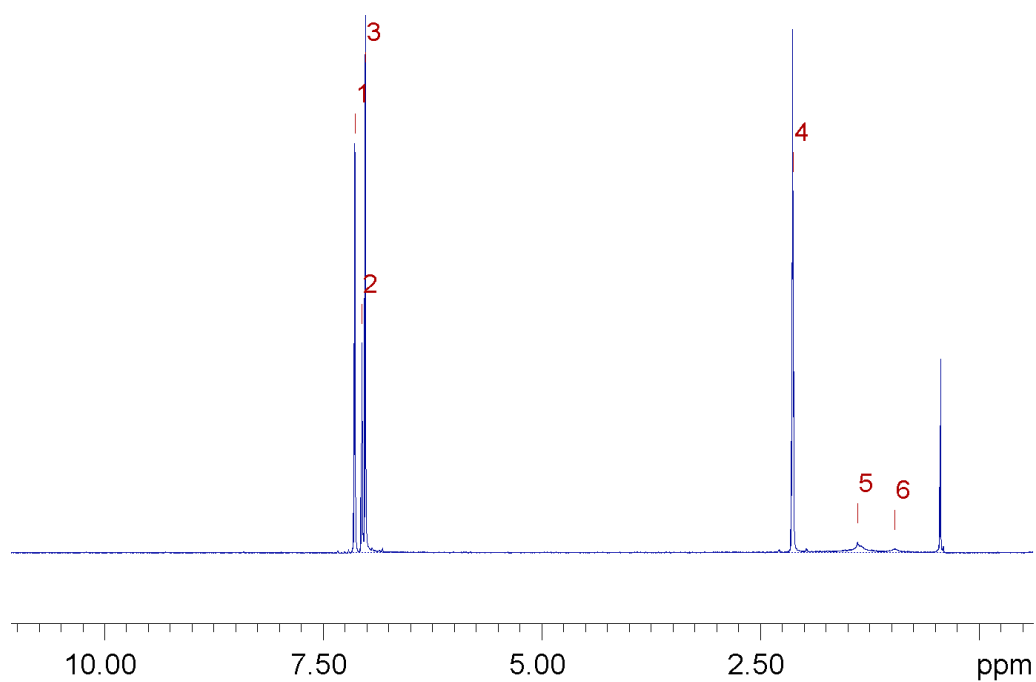
**Slika 7.19.b)** Spektar DOSY NMR uzorka VO9 ( $\gamma = 9,98 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



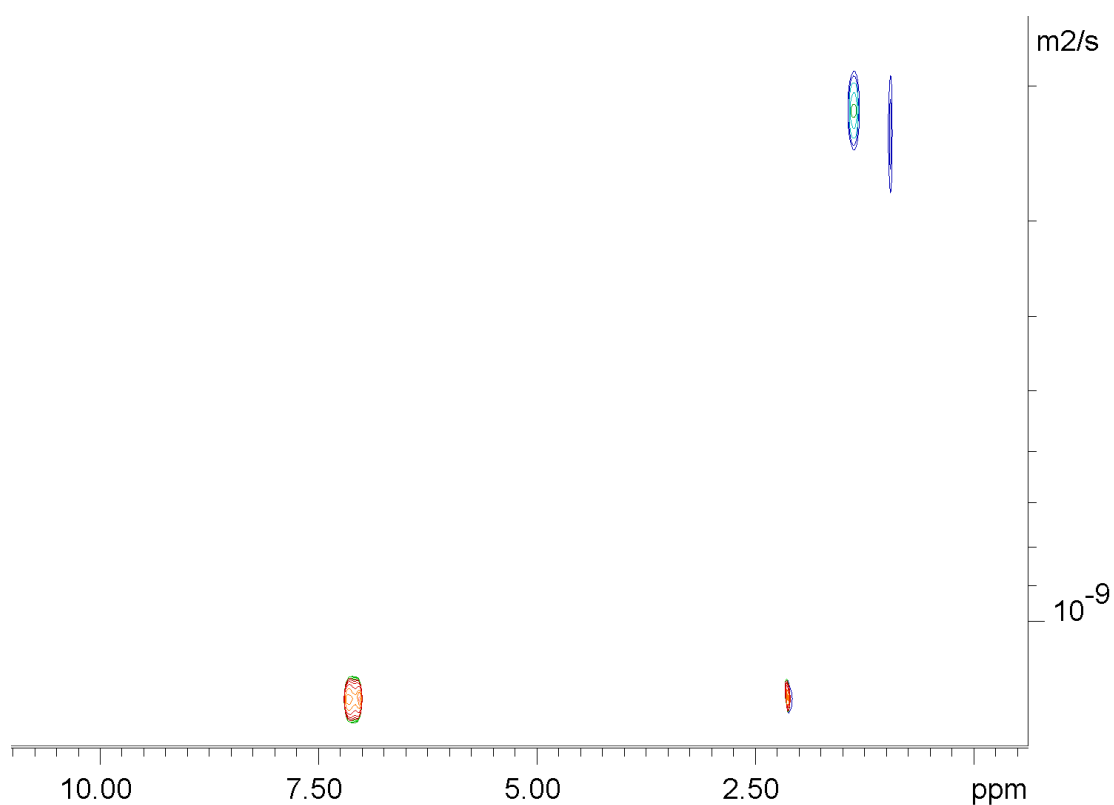
**Slika 7.20.a)** Spektar  $^1\text{H}$  NMR uzorka VO8 ( $\gamma = 2,06 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



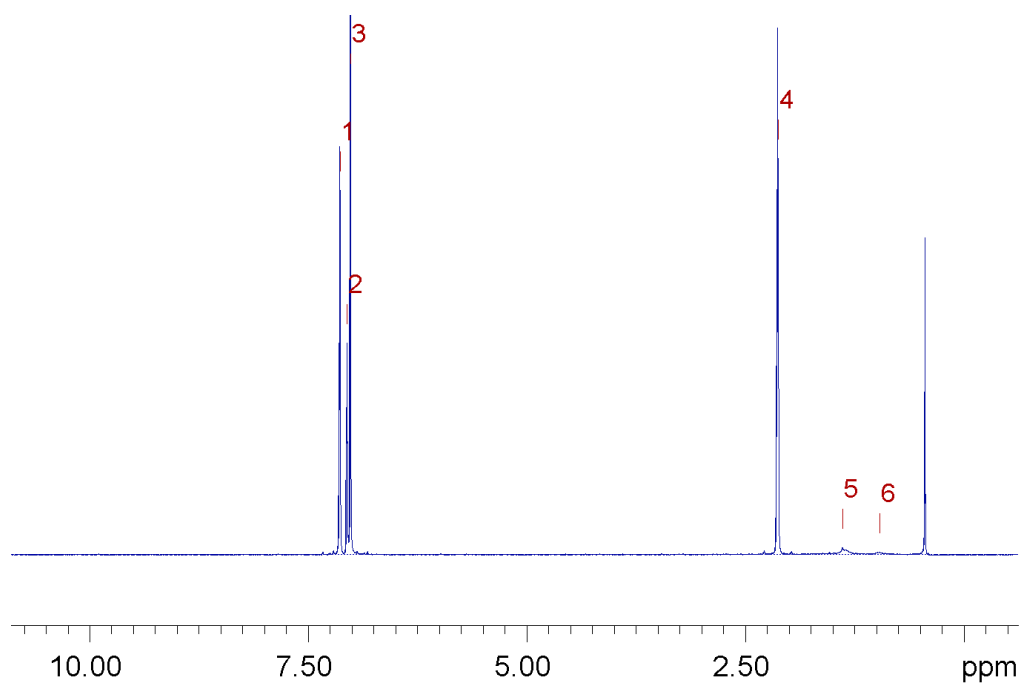
**Slika 7.20.b)** Spektar DOSY NMR uzorka VO8 ( $\gamma = 2,06 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



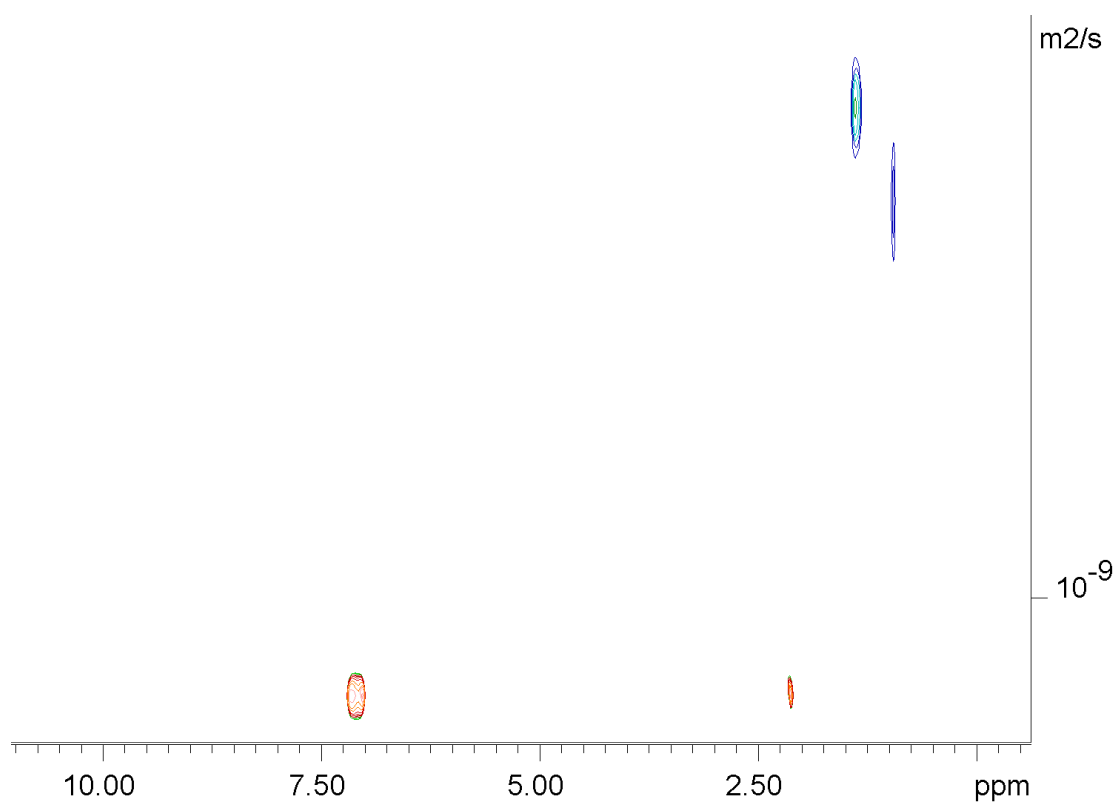
**Slika 7.21.a)** Spektar  $^1\text{H}$  NMR uzorka VO7 ( $\gamma = 0,20 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



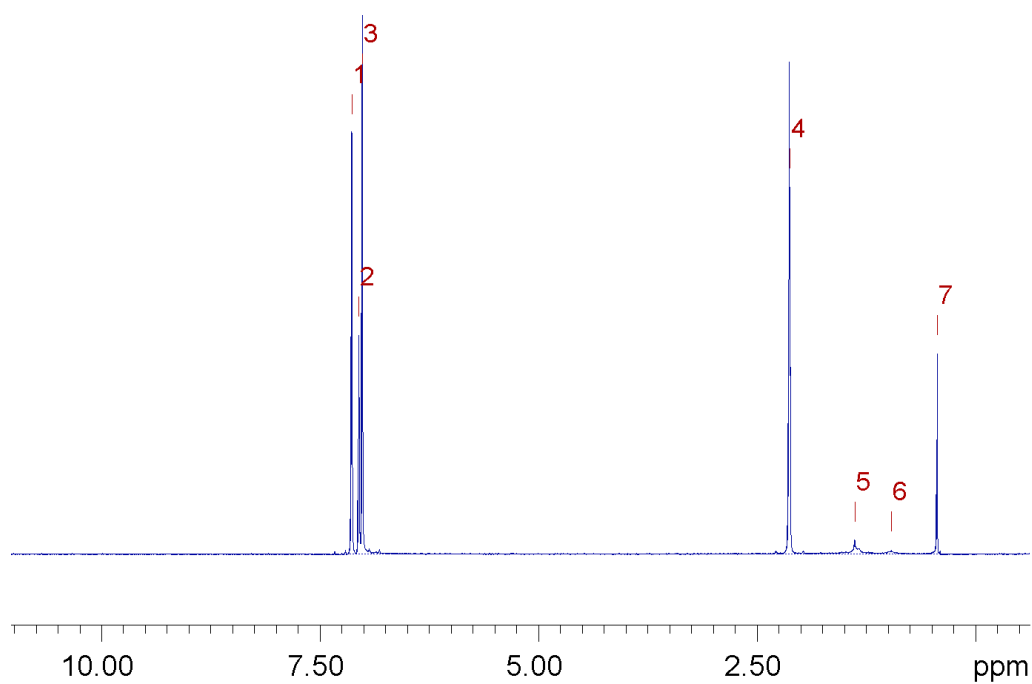
**Slika 7.21.b)** Spektar DOSY NMR uzorka VO7 ( $\gamma = 0,20 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



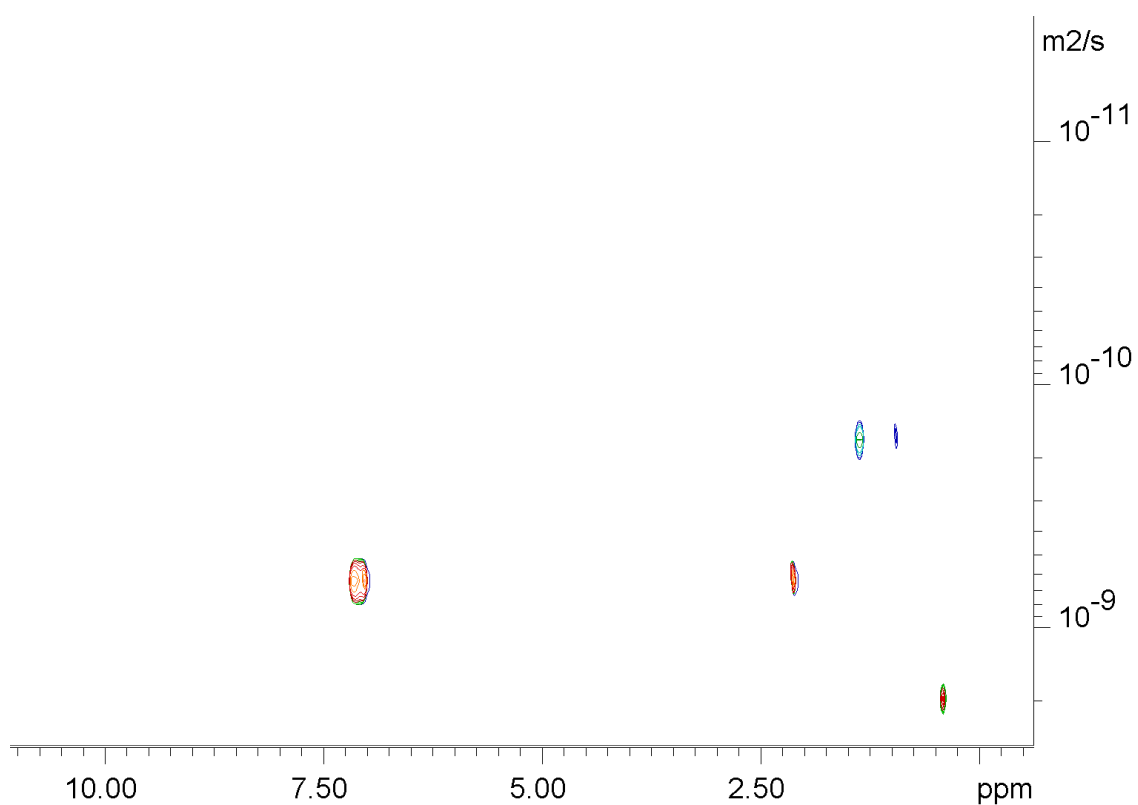
**Slika 7.22.a)** Spektar  $^1\text{H}$  NMR uzorka VO6 ( $\gamma = 0,15 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri 25 °C.



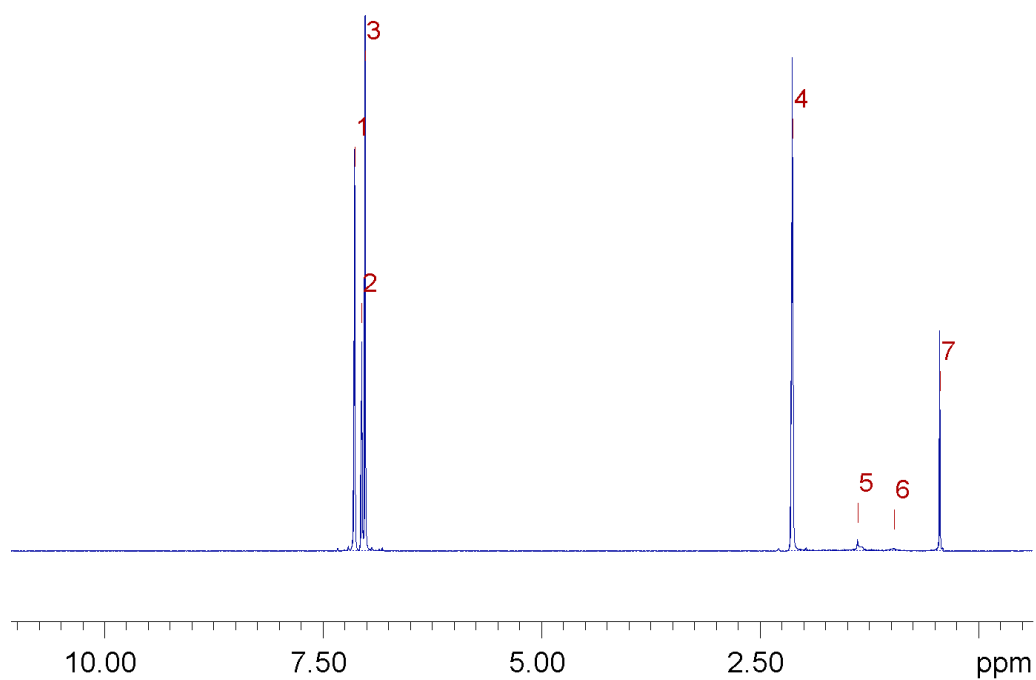
**Slika 7.22.b)** Spektar DOSY NMR uzorka VO6 ( $\gamma = 0,15 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri 25 °C.



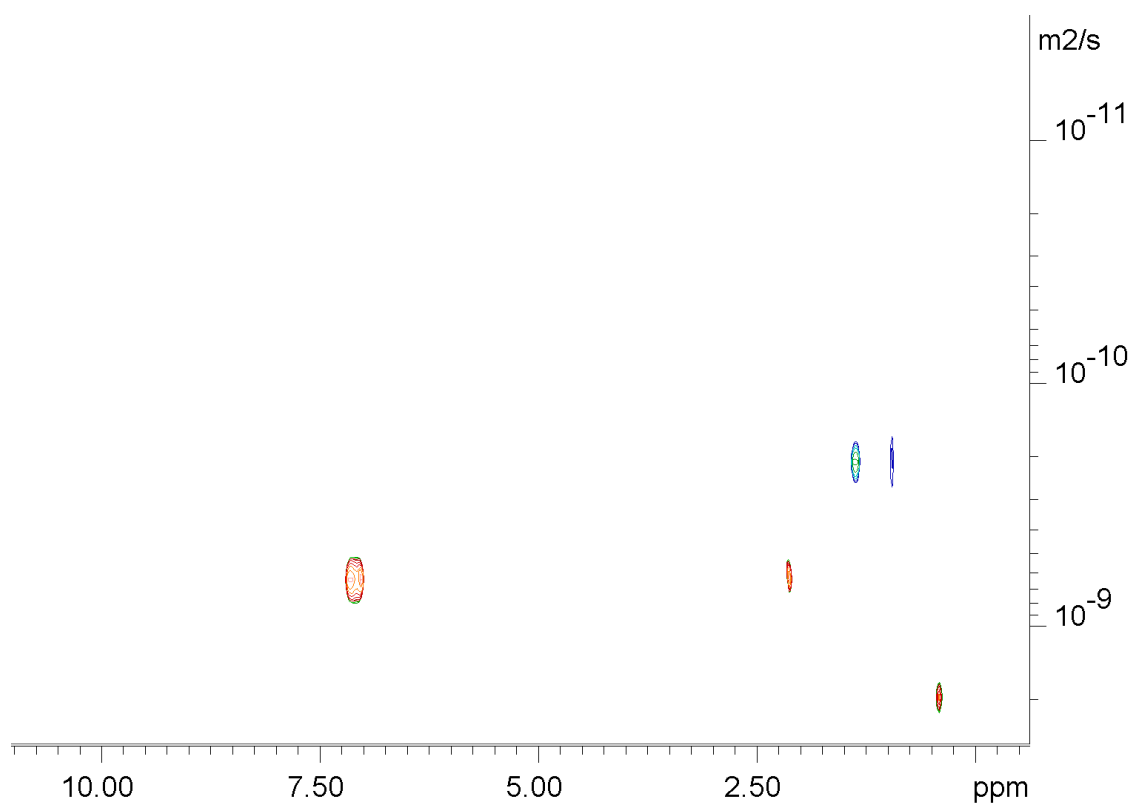
**Slika 7.23.a)** Spektar  $^1\text{H}$  NMR uzorka VO5 ( $\gamma = 0,12 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri 25 °C.



**Slika 7.23.b)** Spektar DOSY NMR uzorka VO5 ( $\gamma = 0,12 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri 25 °C.

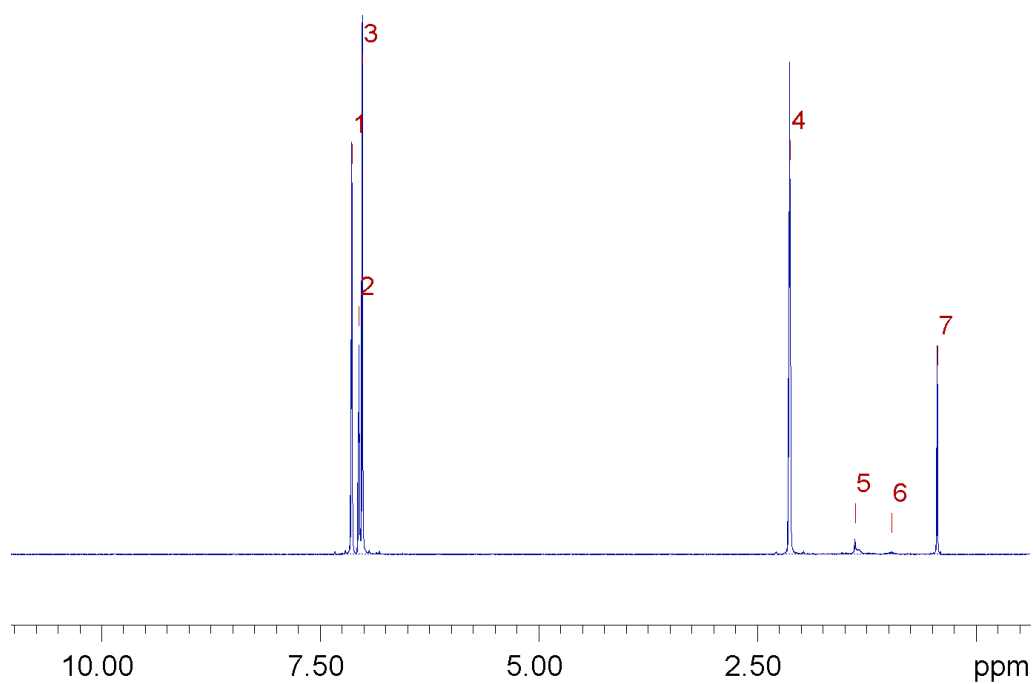


**Slika 7.24.a)** Spektar  $^1\text{H}$  NMR uzorka VO4 ( $\gamma = 0,06 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri 25 °C.

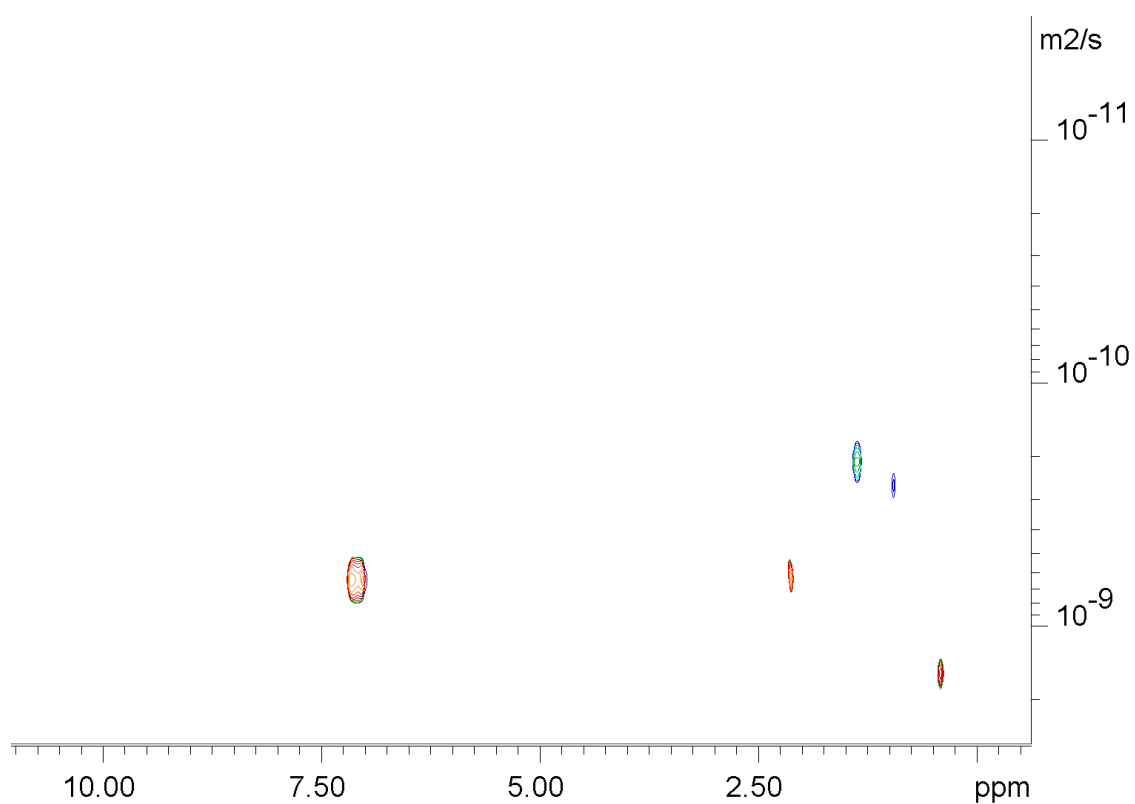


**Slika 7.24.b)** Spektar DOSY NMR uzorka VO4 ( $\gamma = 0,06 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri 25 °C.

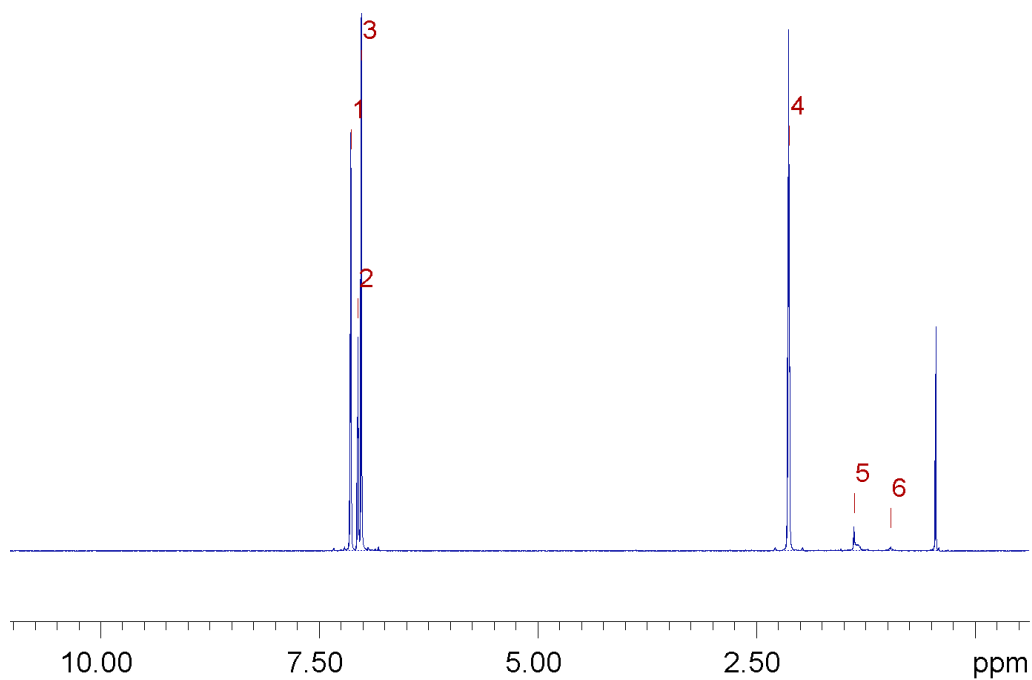




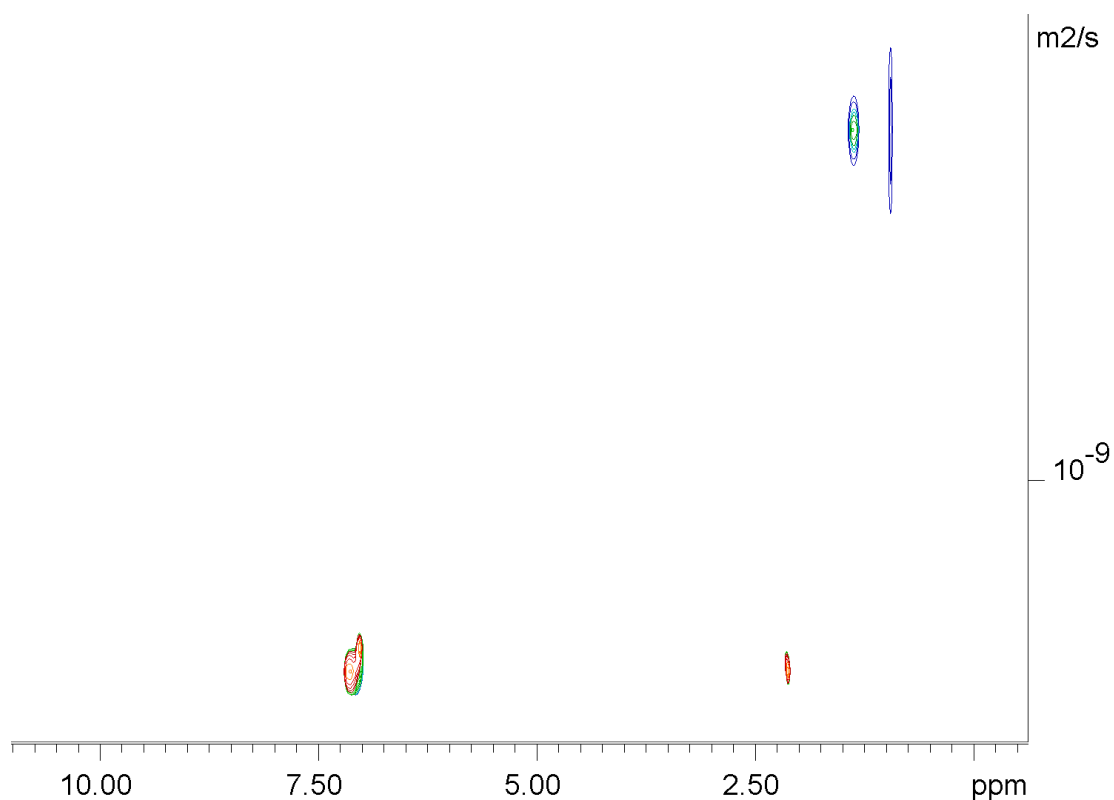
**Slika 7.25.a)** Spektar  $^1\text{H}$  NMR uzorka  $\text{VO}_3$  ( $\gamma = 0,030 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri  $25^\circ\text{C}$ .



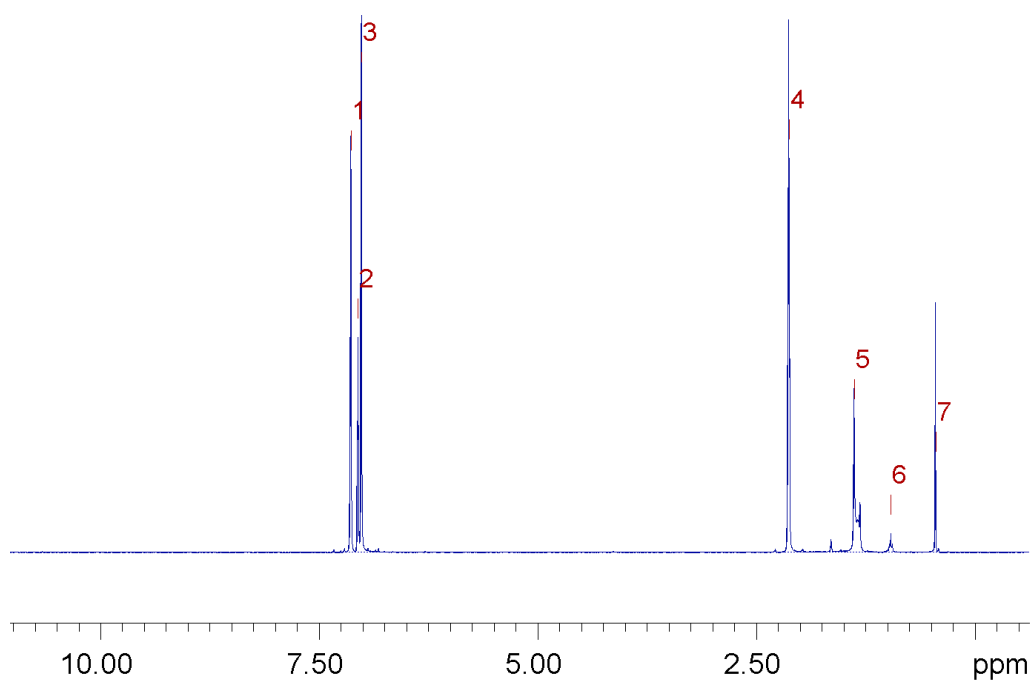
**Slika 7.25.b)** Spektar DOSY NMR uzorka  $\text{VO}_3$  ( $\gamma = 0,030 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri  $25^\circ\text{C}$ .



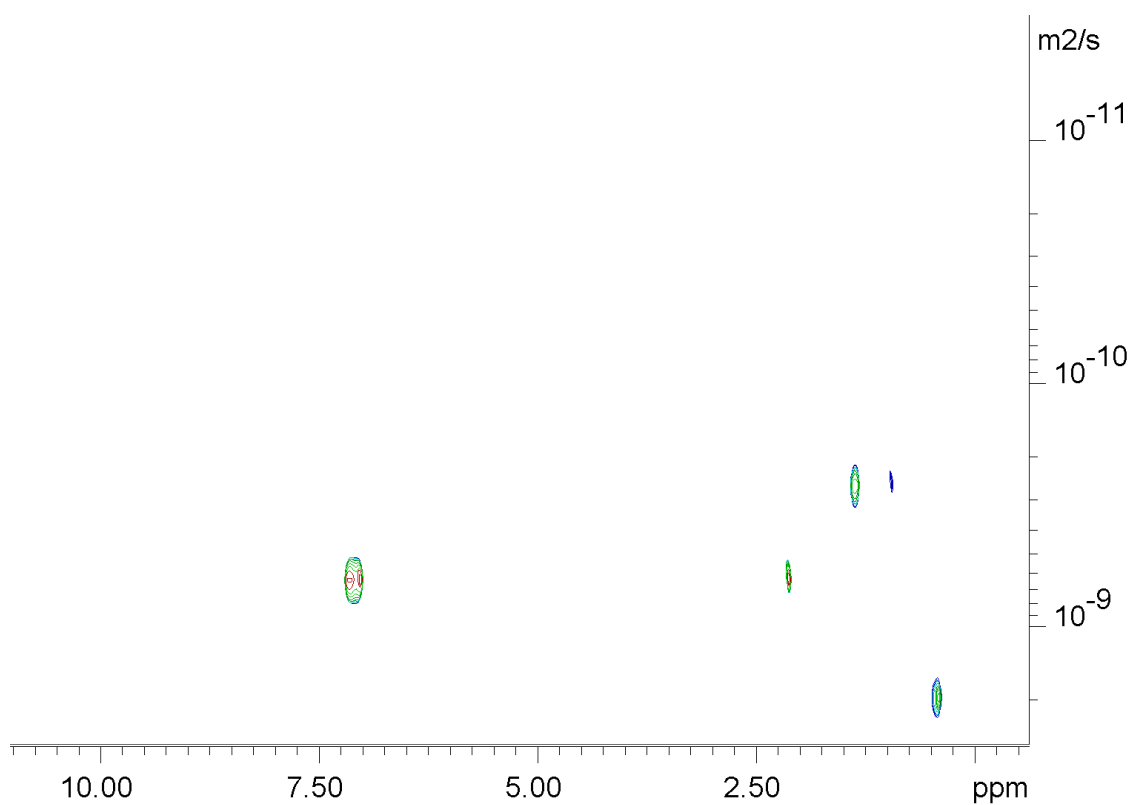
**Slika 7.26.a)** Spektar  $^1\text{H}$  NMR uzorka VO2 ( $\gamma = 0,0150 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri 25 °C.



**Slika 7.26.b)** Spektar DOSY NMR uzorka VO2 ( $\gamma = 0,0150 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri 25 °C.



**Slika 7.27.a)** Spektar  $^1\text{H}$  NMR uzorka VO1 ( $\gamma = 0,00750 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Slika 7.27.b)** Spektar DOSY NMR uzorka VO1 ( $\gamma = 0,00750 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## 8. ŽIVOTOPIS

### **Martina Kveštak**

Rođena sam 5. kolovoza 1991. godine u Zagrebu. Završila sam OŠ Ivane Brlić-Mažuranić u Savskom Marofu, nakon koje sam nastavila obrazovanje upisom u srednju školu Vladimir Prelog u Zagrebu, smjer Kemijski tehničar. Maturirala sam s odličnim uspjehom i tijekom svih godina srednjoškolskog obrazovanja bila nagrađivana pohvalama o odličnom uspjehu i redovitom pohađanju nastave. Nakon stečenog strukovnog zanimanja kemijski tehničar, 2010. godine upisana sam na Prirodoslovno-matematički fakultet u Zagrebu, smjer Kemija. Preddiplomski sveučilišni studij Kemija završavam 23. rujna 2014. godine i stječem akademski naziv univ. bacc. chem. Iste godine, upisujem diplomski studij na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu, istraživački smjer Kemija.

Tijekom studija na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu, do sada sam aktivno sudjelovala na tri Otvorena dana. Svojevoljno sam sudjelovala u znanstvenom istraživanju na Biokemijskom odsjeku, Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u određivanju veznih domena ribosomskog proteina L12 važnih u stvaranju kompleksa sa seril-tRNA-sintetazom i procjeni stabilnosti kompleksa pomoću fluorescencijske spektrometrije. Dobitnica sam posebne Rektorove nagrade za akademsku godinu 2012./2013. na području prirodnih znanosti i nagrade Kemijskog odsjeka za znanstveno-istraživački rad studenata u akademskoj godini 2014./2015. U istoj tekućoj ak. god. bila sam dio organizacijskog tima na simpoziju i radionici o termoforezi, održanoj u suradnji Biokemijskog odsjeka, PMF s Nanotemper Technologies GmbH, te ujedno imala prilike sa suradnicima izložiti poster pod naslovom: „Analysis of protein interactions using fluorescence technologies“. Od veljače 2016. godine radim u organskom laboratoriju u TAPI (PLIVA Hrvatska) gdje sam dodatno upoznata s istraživanjem i unaprijeđenjem tehnoloških procesa. Aktivno govorim i pišem engleski jezik, kojeg sam obogatila radom u Americi tijekom 3 mjeseca.