

# Analiza asfaltena

---

**Balen, Tomo**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2019**

*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:217:588888>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-28**



*Repository / Repozitorij:*

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





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

**Tomo Balen**

Student 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

# **Analiza asfaltena**

## **Završni rad**

Rad je izrađen u Zavodu za Analitičku kemiju

Mentor rada: prof. dr. sc. Predrag Novak

Zagreb, 2019.



Datum predaje prve verzije Završnog rada:

11. srpanj 2019.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

20. rujan 2019.

Mentor rada: prof. dr. sc. Predrag Novak

Potpis:



# Sadržaj

<b>§ SAŽETAK.....</b>	<b>VII</b>
<b>§ 1. UVOD.....</b>	<b>9</b>
<b>1.1. Asfalteni .....</b>	<b>9</b>
1.1.1. Opis .....	9
1.1.2. SARA .....	12
<b>§ 2. ANALITIČKE METODE .....</b>	<b>14</b>
<b>2.1. Spektrometrija masa.....</b>	<b>14</b>
2.1.1. Tehnika $L^2MS$ .....	15
2.1.2. Tehnika LIAD.....	16
2.1.3. Tehnika FT-ICR.....	16
<b>2.2. Nuklearna magnetska rezonancija .....</b>	<b>18</b>
2.2.1. Jednodimenzijske tehnike .....	19
2.2.2. Tehnika DOSY.....	20
<b>2.3. Optičke spektroskopije .....</b>	<b>22</b>
2.3.1. Infracrvena spektroskopija.....	22
2.3.1. Spektroskopija UV/VIS.....	22
<b>§ 3. LITERATURNI IZVORI.....</b>	<b>XXIV</b>



## § Sažetak

Asfalteni su jedan od važnijih dijelova nafte prilikom bušenja i rafiniranja, odnosno sastavni su dio nafte i bitumena. Nastaju tijekom dijageneze i metageneze, u naftnim ležištima kao nusprodukti krekiranja. Zbog svoje sklonosti agregaciji talože se pri određenim uvjetima (nanoagregiraju), što dovodi do čepjenja tijekom eksploatacije i transporta nafte. Pri velikim koncentracijama dolazi do formiranja klastera što zahtjeva razvoj analitičkih metoda, kako bi se asfalteni prepoznali i temeljem čega bi se uvele preventivne mjere sa što većom efikasnošću prema identificiranim asfaltenima. Međutim, analiza asfaltena je kompleksna, zbog toga što na sastav asfaltena znatno utječe mjesto nastanka nafte koje se razlikuje po mjestu izvora sukladno geološkoj povijesti. Asfalteni se sastoje od vodika, ugljika, kisika, dušika i sumpora s malim količinama vanadija i nikla. Zbog različitih izvora sirove nafte proizlazi i velika raznolikost u sastavu asfaltena odnosno raznolikost njihove strukture što onemogućuje univerzalno rješenje u sprječavanju nanoagregacije. Viskoznost nafte jako ovisi o asfaltenskom sastavu, te se može procijeniti koliko će nafta biti viskozna iz sastava asfaltena. Zbog toga je važno razviti postupke analize asfaltena kako bi se prepoznali problemi s izvađenom sirovom naftom i bili u mogućnosti nastaviti željene kemijske procese. <sup>1,2,5,21</sup>





## § 1. UVOD

### 1.1. Asfalteni

#### 1.1.1. Opis

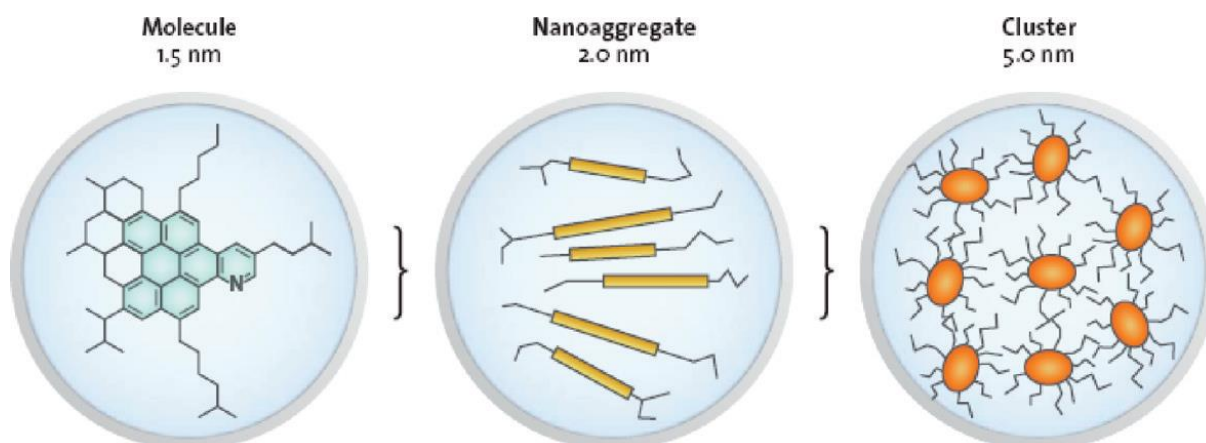
Asfalteni su kompleksna smjesa velikih organskih molekula pretežno aromatske strukture, obogaćene heteroatomima, koji se razlikuju po topljivosti u određenim otapalima te su netopljivi u n-alkanima (poput *n*-pentan, *n*-heksan i *n*-heptan), a topljivi u aromatskim otapalima, primjerice toluenu i benzenu. Najčešće se definiraju kao komponente nafte, topljivi u toluenu, a netopljivi u heptanu. Sastoje se od polikondenziranih aromatskih i naftenskih prstenova supstituiranih u parafinskim lancima. Primarni elementi u asfaltenu su vodik, ugljik, kisik, dušik i sumpor s malim količinama vanadija i nikala. Najzastupljeniji elementi su ugljik i vodik, kojima je omjer H/C  $\approx 1$ . Asfalteni dobiveni kroz frakcije i otapala su najčešće tamnih boja, s gustoćom od 1.2 g cm<sup>-3</sup>. Nemaju definiranu točku vrelišta, nego se raspadaju pri grijanju, ostavljajući ugljični talog.<sup>1,2,22</sup>

Molekulska masa ovisi o uzorku, i može varirati, pri čemu je srednja vrijednost od 750 Da, a širina distribucije od 400-1000 FWHM (engl. Full width at half maximum), što odgovara molekulskoj masi 500-1800 Da. Postoji nekoliko teoriziranih strukturnih modela asfaltena, no samo ih par odgovara dobivenim eksperimentalnim podacima. Zbog svoje težine spadaju u najtežu skupinu spojeva prisutnih u nafti te ih je relativno lako razdvojiti različitim kromatografskim tehnikama. Zbog sklonosti agregaciji pri niskim koncentracijama postoje problemi točnog određivanja mase. Veličina i struktura asfaltena su povezane, neovisno o svojem geografskom izvoru.<sup>1,2,30</sup>

Struktura asfaltena se često opisuje Yen-Mullinsovim modelom (model otoka tj. eng. „island model“) (Slika 1). Yen-Mullinsov model opisuje molekulu asfaltena kao jedan policiklički aromatski prsten (eng. polycyclic aromatic hydrocarbon, PAH) molekulске mase oko 750 Da, najčešće u rasponu od 500–1000 Da na kojem se nalaze bočni alkilni lanci. Policiklički aromatski prsten sadrži četiri do deset kondenziranih aromatskih prstenova, a

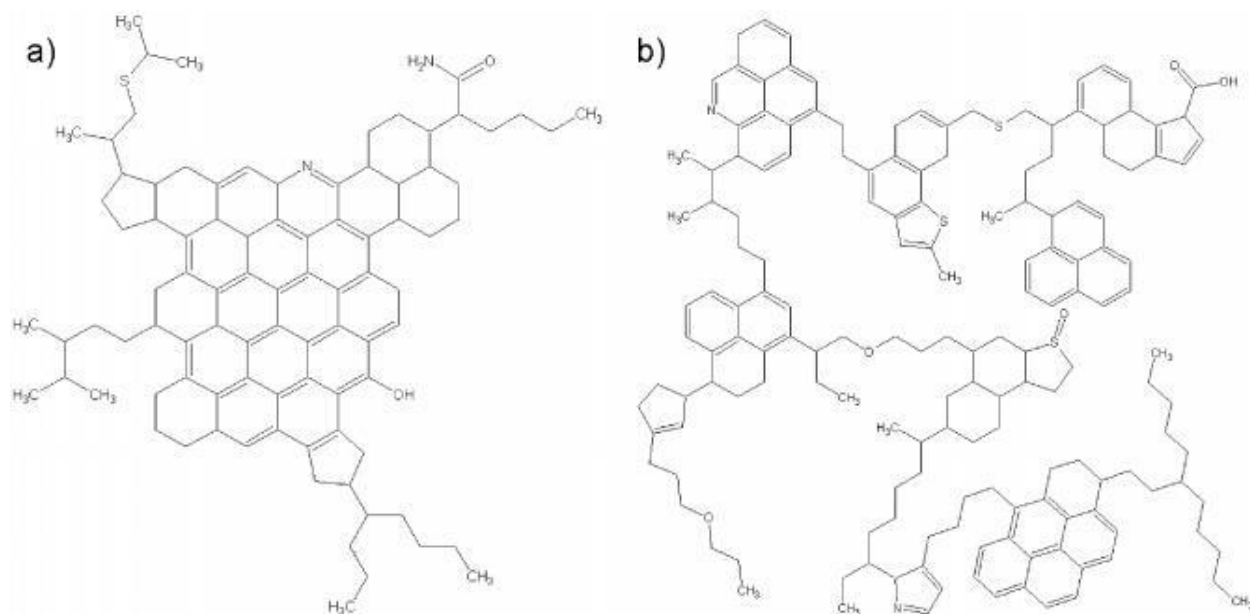
najveći udio asfaltena ima šest do osam prstena što potvrđuju tehnike Ramanove i optičke spektroskopije te apsorpcijska i emisijska spektroskopija.<sup>28</sup> Prema Yen-Mullinsovom modelu, kao što je prikazano na Slici 1 nanoagregati nastaju kroz nekovalentnu  $\pi$ - $\pi$  interakciju između policikličkih aromatskih prstenova. U prosjeku se veže oko 6 asfaltenskih molekula, iako broj može varirati. Broj je ograničen zbog alifatskih lanaca, koji sprječavaju daljnje formiranje  $\pi$ - $\pi$  veza. Maksimalni broj asfaltenskih molekula koji se mogu vezati u nanoagregat je 10, a s daljnjom asocijacijom nanoagregata formiraju se klasteri.

Stvaranje klastera kod asfaltena ovisi o uvjetima u kojima su asfaltene prisutni. Različiti tlak, koncentracija, temperatura, sastav, magnetno polje i prisutnost metala u okolnim molekulama utječu na formiranje nanoagregata. Optimiziranjem uvjeta (primarno koncentracije) moguće je formiranje klastera. Klasteri su ograničeni spajanjem do osam nanoagregata. Veličina nanoagregata je otprilike  $2 \times 10^{-9}$  m, a klastera  $5 \times 10^{-9}$  m.<sup>3,20,24</sup>



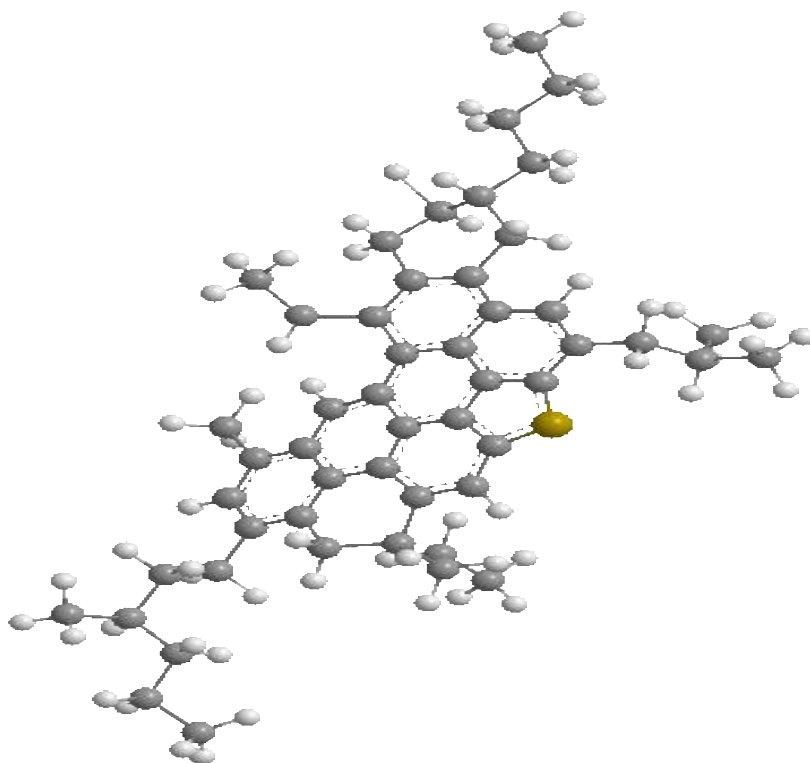
Slika 1. Prikaz Yen-Mullinsovog modela (model otoka) i formiranje nanoagregata i agregacijskih klastera pri visokim koncentracijama<sup>18,25</sup>

Alternativna struktura građe asfaltenskih molekula je „model otočja“ (engl. archipelago model), koji opisuje strukturu molekula asfaltena međusobno povezanih kondenziranim prstenima s tioesterskim mostovima i alkilnim lancima (Slika 2). Jedna jedinica asfaltena ima nekoliko policikličkih aromatskih prstenova, koji mogu agregirati tako da asfaltene premoste međumolekulski prostor i stvaraju vodikove veze, stvarajući nanoagregate.<sup>3</sup>



Slika 2. Prikaz a) modela otoka i b) modela otočja<sup>27</sup>

Asfalteni prisutni u sirovoj nafti potencijalni su problem tijekom transporta, miješanja, pohranjivanja i rafiniranja. Mogući problemi su taloženje, korozija i začepljenje. Pod određenim uvjetima može doći do prelaska u čvrsto stanje, što za posljedicu može imati potpuno zaustavljanje procesa u kojima su asfalteni prisutni. Zbog toga potrebno je imati razumijevanje uvjeta taloženja asfaltena i kako ih spriječiti.<sup>3</sup> Asfalteni prisutni u nafti najčešće se odvajaju pomoću SARA (engl. Saturates, Aromatics, Resins and Asphaltenes) postupka.



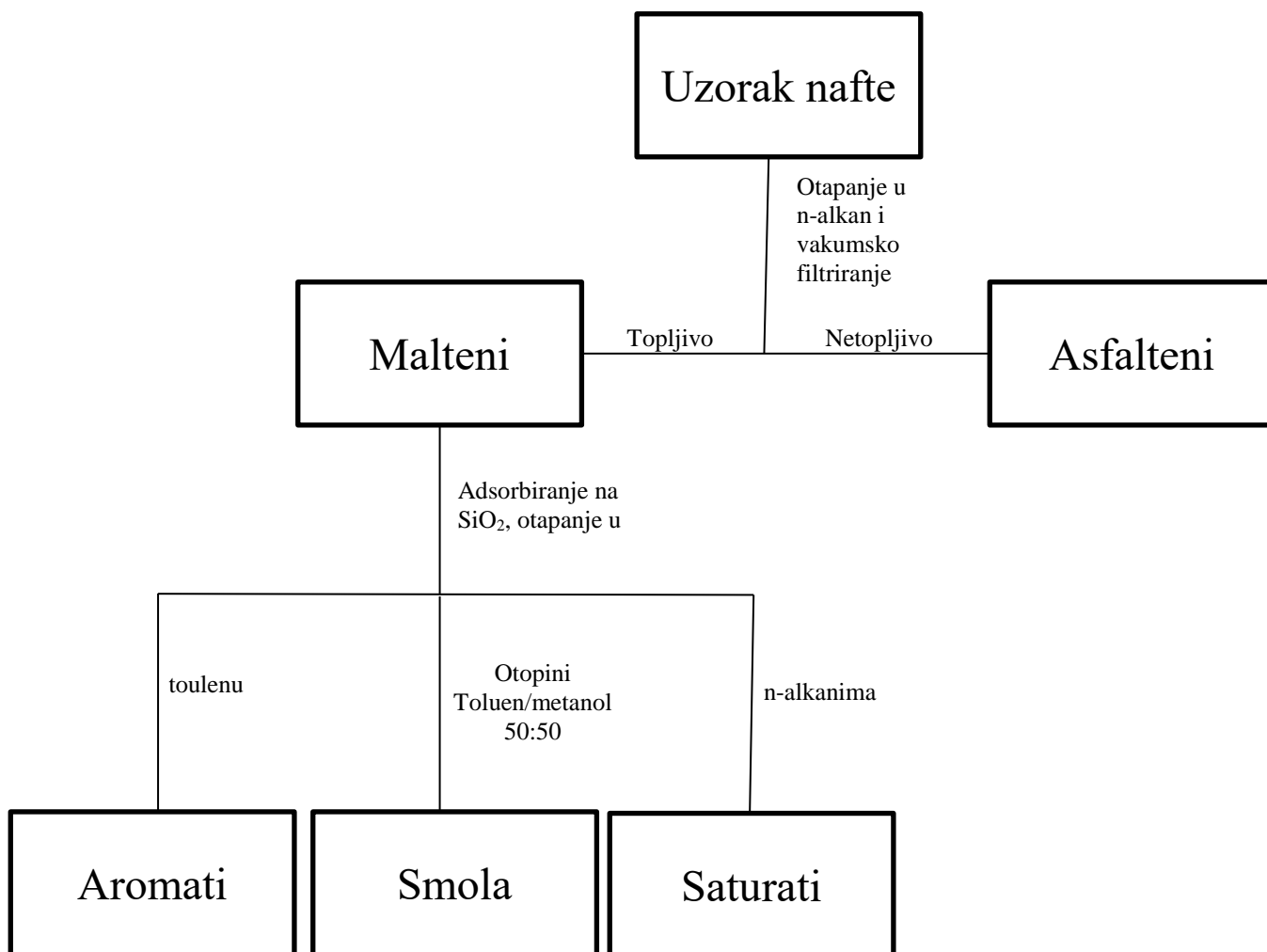
Slika 3. Primjer Yen-Mullinsovog modela asfaltena tj. model otoka pomoću programa ChemDraw 9.0

### 1.1.2. SARA

Za izdvajanje uzorka asfaltena iz nafte u odnosu na ostale komponente koristi se tehnika SARA. SARA je analitička metoda koja razdvaja komponente nafte prema njihovoj polarizabilnosti i polaritetu. Saturirana frakcija se sastoji od nepolarnog materijala koji uključuje linearne, razgranate i ciklične saturirane (parafine) hidrokarbonate. Aromati koji se sastoje od jednog ili više aromatičnih prstena su nešto polarizabilniji. Preostale dvije frakcije, smola i asfalteni imaju polarne komponente. Glavna razlika između smole i asfaltena je da su asfalteni netopljivi u heptanu (ili pentanu), dok smola jest, što nam omogućuje odvajanje. Dijelovi nafte dijele se i po polarnosti, pa saturati, isto nazvani parafini su zasićeni, ravni lanac hidrokarbonata s formulom  $C_nH_{2n+2}$ . Aromatični dijelovi SARA frakcije su hidrokarbonati s barem jednim benzenskim prstenom, te se aromati s najvećom gustoćom nalaze u težim uzorcima nafte, međutim mogu biti prisutni i u lakšima. Smola je skupina većih molekula u usporedbi sa saturatima i aromatima i sadrži atome sumpora, dušika i kisika, koji se lako otapaju u parafinima i aromatima. Asfalteni su najveće molekule koje su raspršene kao koloidi u parafinima i

aromatima. Imaju visoku molekulsku težinu s visokom viskoznošću i sadrže razne elemente, te ih je relativno jednostavno izdvojiti.<sup>4,24</sup>

Postoje alternative za SARA metodu, poput Soxhtel ekstrakcije, a i sama SARA metoda se može primijeniti na puno načina, te postoji mnogo varijacija za danu „standardnu“ metodu (Slika 4).<sup>1</sup>



Slika 4. SARA metoda

## § 2. ANALITIČKE METODE

Analitičke metode koriste se za odvajanje, identifikaciju i kvantifikaciju spojeva, te ih možemo koristiti za proučavanje svojstva asfaltena uz pomoć raznih instrumenata. Moguće su brojne metode, ali su u ovom radu prezentirane samo važnije. Analitičke metode služe za pronalaženje podataka o strukturi, masi, svojstvima i interakcijama molekula asfaltena. Zbog prisutnosti asfaltena u uzorku nafte, potrebno je razdvojiti pojedine uzorke, te paziti da ne dođe do formiranja nanoagregata i klastera, koji bi doveli do krivih mjerenja i podataka. Zbog toga treba pažljivo izvoditi mjerenja u točno određenim uvjetima. Analitičke metode mogu se primijeniti i na proučavanje topografije asfaltena. U tu svrhu može se koristiti HRTEM (engl. High-resolution transmission electron microscopy) i SEM (engl. Scanning electron microscopy).<sup>15</sup>

### 2.1. Spektrometrija masa

Spektrometrija masa je analitička metoda koja određuje masu nekog spoja kroz omjer mase i naboja fragmenata. Zbog sudara između elektrona i molekule analita, molekula dobije dosta energije da prijeđe u nabijeno stanje. Relaksacija se često događa kroz fragmentaciju dijela molekularnog iona te se dobiju ioni manjih masa. Ioni koje dobijemo su privučeni kroz otvor spektrometra masa, gdje su raspoređeni po omjeru njihove mase i naboja te su detektirani i zabilježeni u obliku spektra po intenzitetu signala detektiranih iona, kao funkcija omjera mase i naboja. Iz dobivenih podataka može izvući informacije poput mase fragmenata i izračunati masa asfaltena uz dosta veliki izvor podataka. Uređaj za spektrometriju masa sastoji se od ionizatora, analizatora i detektora. Ionizator služi za pretvaranje molekula u ione, analizator za razdvajanje iona u prostoru/vremenu, a detektor za detekciju iona i proizvodnju električnog signala.<sup>11</sup> Zbog svojstva asfaltena da tvore stabilne nanoagregate i pri niskim koncentracijama u otapalu teško je odvojiti pojedine molekule asfaltena. To dovodi do mogućnosti da pojedine tehnike spektrometrije masa ioniziraju samo dijelove asfaltena, što daje krive podatke.

Dobiveni fragmenti spoja nam ne daju sve informacije o asfaltenu i zato koristimo posebnu tehniku spektrometrije masa - nativnu masenu spektroskopiju (engl. Native Mass Spectroscopy, NMS). NMS je metoda u kojoj se zadani uzorak ne denaturira. Kroz kontrolu pH, ionske jakosti i ionizacijske energije, održi se nativno stanje uzorka u otopini i kasnije u plinovitom stanju. Na ovakav način smo u mogućnosti dobiti cijele komponente unutar uzorka,

umjesto fragmenata koje bismo dobili prilikom korištenja standardne tehnike. Ova metoda najčešće se koristi za biološke molekule, no pri analizi asfaltena previše je specifično kidanje veza i zato je potrebno razviti nove tehnike za primjenu NMS-a na asfaltenima.<sup>22,23</sup> Primjeri tehnika koje dobivaju cijele molekule asfaltena su L<sup>2</sup>MS (engl. two-step laser mass spectrometry) i LIAD (engl. laser-induced acoustic desorption).

### 2.1.1. Tehnika L<sup>2</sup>MS

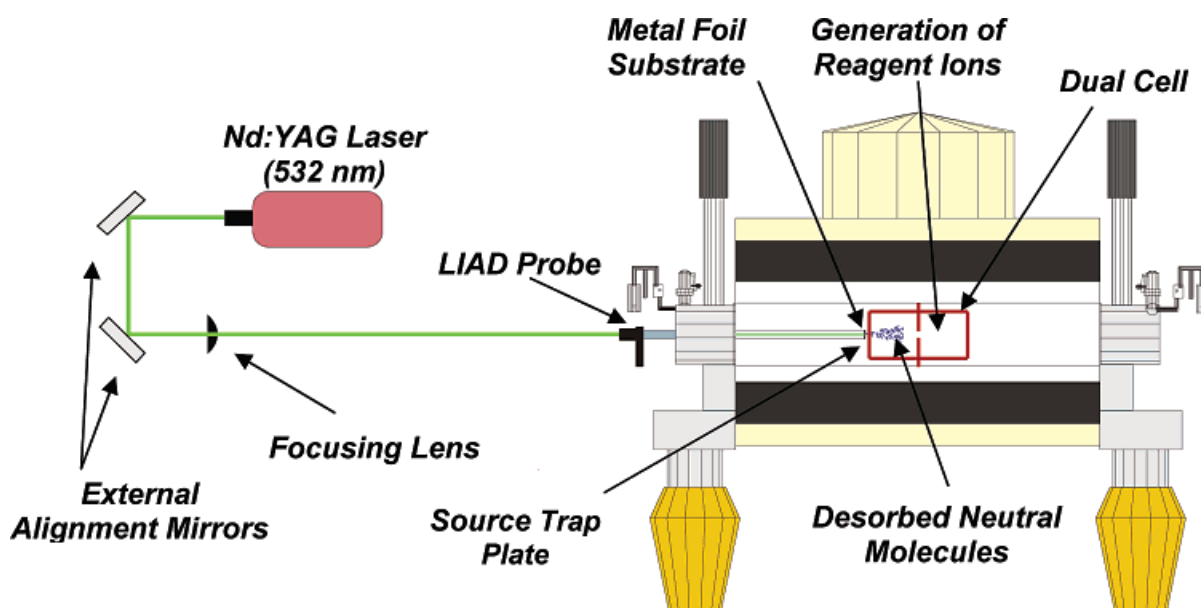
L<sup>2</sup>MS je tehnika koja koristi dva lasera tako da odvoji korake desorpcije i ionizacije kroz prostor i vrijeme. Metoda L<sup>2</sup>MS je neovisna o mnogim parametrima pri određivanju mase, poput snage lasera, površinske koncentracije asfaltena i vremena odgode (engl. time-of-delay) ionizacijskog pulsa.<sup>5,7</sup>

U tehnici L<sup>2</sup>MS uzorak je desorbiran pomoću 0.1 eV fotona kroz CO<sub>2</sub> laser. Fotonska energija je jako ispod ionizacijskog potencijala molekule asfaltene, pa ne dolazi do multifotonske ionizacije, nego samo do desorpcije neutralnog oblaka te se ne generira nikakav zamjetni ionski signal. Van der Waalsove sile između neutralnih molekula su previše slabe da dođe do nastajanja dugo živućih kompleksa, tako da su molekule u oblaku nereaktivne i sudari rezultiraju postizanjem termodinamičkog ekvilibrija kroz međusobnu interakciju umjesto agregacije ili fragmentacije asfaltena. Ionizacija se događa nakon što se oblak pogodi s UV laserskim pulsom koji miče elektrone iz plinovite faze uzorka koji mogu biti ionizirani kroz fotonske interakcije preko REMPI (engl. Resonant Enhanced Multi Photon Ionization) što daje aromatskim prstenima naboj. Plinovita ionizacija tog novonastalog plina stvara oblak nabijenih čestica niske gustoće, koji se ne smatra plazmom, te ih je relativno jednostavno odvojiti kroz analizator masa. Ovakav postupak dovodi to toga da dobiveni podaci nemaju fragmentaciju kakvu bi imali da smo primijenili lasere više energije, što omogućuje da proučavamo cijele molekule asfaltena. Prolaskom tih oblaka asfaltena kroz električno polje možemo odrediti time-of-flight željenog asfaltena i izračunati masu.<sup>5,7</sup>



### 2.1.2. Tehnika LIAD

LIAD (engl. laser-induced acoustic desorption) je modificirana tehnika FT-ICR-a koja omogućuje prikupljanje podataka o asfaltenu. Tehnika LIAD (Slika 4.) koristi laserski generirane pulsove u spektru UV ili bliskom IR-u koji udara u titanijsku foliju i započinje multifotonska ionizacija (Slika 4). Ta multifotonska ionizacija postupno prolazi kroz titanijsku foliju kao zvučni val te dolazi u kontakt s uzorkom asfaltena na drugoj strani titanijske folije. To dovodi do desorpcije nisko energetskog neutralnog asfaltena sa suprotne strane folije u spektrometar masa (umjesto iona sa standardnom masenom spektroskopijom) (engl. plasma plume). Poslije desorpcije, neutralne molekule mogu biti ionizirane elektronskim sudarom ili kemijskom ionizacijom za nastavak spektroskopije masa. Dokazano je da upotreba visoko laserskih zraka ne fragmentira analit, nego povećava osjetljivost, budući da veći dio uzoraka prelazi u plinoviti stanje. To omogućuje detaljnu analizu asfaltena.<sup>7,8,10</sup>



Slika 5. Proba LIAD koristi set ogledala i leću za fokusiranje, a na kraju probe energija iz laserskog pulsa prolazi kroz tanki metalni sloj kao akustički val, koji rezultira u desorpciji neutralnih molekula na suprotnoj strani sloja<sup>10</sup>

### 2.1.3. Tehnika FT-ICR

Fourier-transformirana ion ciklotronska rezonancijska spektrometrija masa (FT-ICR) je tehnika koja se također koristi za analizu asfaltena. Temelji se na ciklotronskoj frekvenciji iona u konstantnom magnetskom polju. Ioni su zarobljeni u magnetskom polju, gdje se dovode u

nabijeno stanje (na njihovoj rezonantnoj ciklotronskoj frekvenciji) do većeg ciklotronskog radijusa kroz oscilirajuće električno polje ortogonalno magnetskom polju. Nakon što se polje makne, ioni se rotiraju prema ciklotronskoj frekvenciji u fazi kao paketi iona. Ti ioni induciraju naboj na paru elektroda kako paketi iona prolaze blizu. Dobiveni signal zove se FID (slobodni indukcijski raspad, engl. Free induction decay) koji pomoću Fourierove transformacije daje spektar masa. Prolaskom asfaltena kroz FT-ICR, molekule se lome ili slijepe, pa se dobiju fragmenti zbog jakosti uporabljenih ionizacijskih sredstva. Nastali fragmenti ovise o tehnici ionizacije koju koristimo, te će različiti fragmenti dobiti različite rezultate prema vrsti ionizatora koji se koristi. Veliki problem je kada se nanoklasteri ili fragmenti molekula ioniziraju pa mjerenjem daju krive podatke zbog previše fragmentiranja izmjerenih asfaltena. Primjenom ionizacije može dolaziti i do slijepljenja asfaltenskih prstenova, tvoreći fulerene. Mogući postupci ionizacije uzoraka su: APCI, MALDI, ESI, LDI.

- APCI (engl. Atmospheric pressure chemical ionization) je ionizacijska metoda koja upotrebljava plinovite ionsko-molekulske reakcije za stvaranje iona pri atmosferskom tlaku. Uzorak asfaltena otopljen je u otapalu (najčešće toluen) i prolazi kroz zagrijanu cijev, gdje je pretvoren u aerosol uz pomoć dušikova iona i naglim grijanjem do visoke temperature (350-550 °C). Otapalo i uzorak u aerosolu su ionizirani kroz visoko nabijenu elektrodu koja stvara dosta jako električno polje da ionizira molekule u svojoj blizini, bez da dovodi do fragmentacije molekule. Nastali ioni asfaltena su pomaknuti dalje u masnom spektrometru gdje se mjeri odnos mase i naboja.<sup>31</sup> Zbog sudara prilikom ioniziranja između molekula i iona prebacuje se naboj s iona na neutralnu molekulu što može stvoriti radikalni ion asfaltena  $[M]^+\bullet$ . Alternativno sudar otapala i asfaltena može doći do prebacivanja vodikova protona na analit s strane otapala te dolazi do stvaranja  $[M+H]^+$  iona asfaltena.  $[M+H]^+$  i  $M^+\bullet$  kompleksi su najčešći rezultati primjene APCI metode ionizacije na asfaltene, što se vidi u spektrima.<sup>26,31</sup>
- Tehnika MALDI (engl. Matrix assisted laser desorption/ionization) je ionizacijska tehnika koja koristi matriks prilikom ionizacije. Uloga matriksa je pufer za apsorpciju UV laserskih zraka, tako da se višak UV zraka pretvori u toplinsku energiju, te dolazi samo do kidanja željenih veza. Matriks se bira prema vrsti analita. Upotreba lasera na matriksu s uzorkom dovodi do ionizacije, no ne dolazi do termalnog raspada. Pri

primjeni tehnike MALDI na asfaltene dolazi do formacije fulerena iz asfaltenskog uzorka kroz spajanje aromatskih prstenova, što daje relativno visoku izmjerenu molekulsku masu.<sup>26</sup>

- Tehnika ESI (engl. Electrospray ionization) upotrebljava napon koji nastaje između izlaza ESI probe i elektrode suprotnog naboja, koja se nalazi par milimetra od probe. Proces rezultira u generiranju visoko nabijenih kapljica asfaltena direktno iz dodanog analita. Nabijene molekule asfaltena desorbiraju se iz kapljica i ulaze u analizator. Negativno elektroraspršenje je preferirano na asfaltenima zbog njihove relativno kisele prirode pošto je lakše dobiti ione. ESI ionizira dušikove i visoko aromatične dijelove asfaltena, tvoreći fragmente.<sup>19,26</sup>
- Tehnika LDI (engl. Laser desorption ionization) je ionizacijska tehnika koja upotrebljava laser niske snage kako bi desorbirali uzorak za ionizator s površine analita, ili laser visoke snage kako bi potpuno pretvorili analit u plinovito stanje. Zbog stvaranja plazma oblaka visoke gustoće, dolazi to reakcije formiranja fulerena iz aromatskih struktura.<sup>26</sup>

Dobivanje fulerena ovisi o jakosti laserske zrake za ionizaciju.<sup>26</sup>

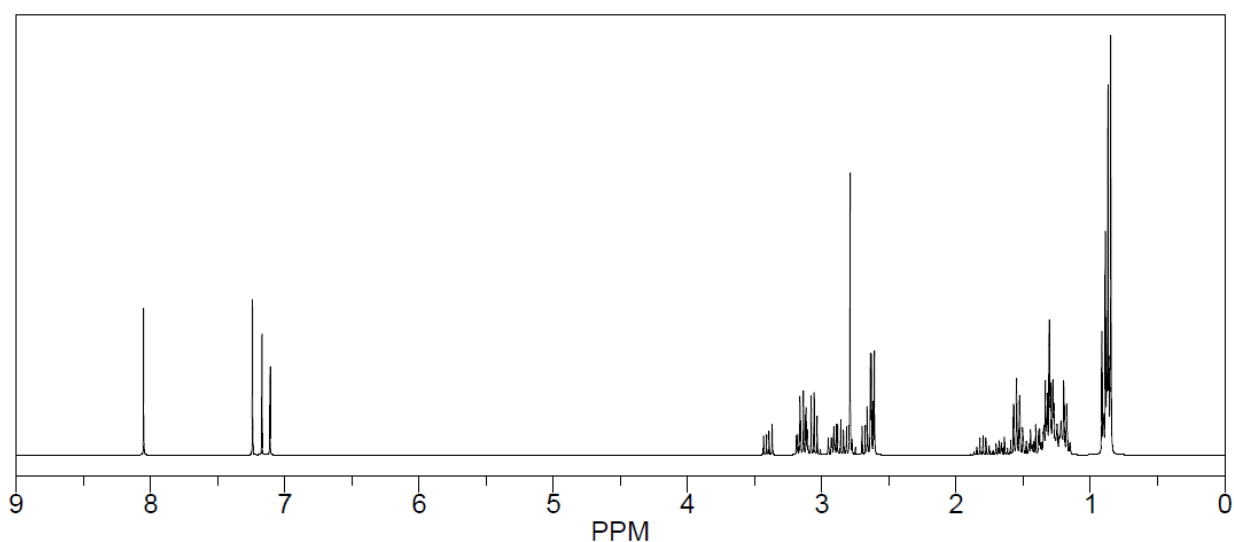
## 2.2. Nuklearna magnetska rezonancija

Nuklearna magnetska rezonancija (NMR, engl. Nuclear Magnetic Resonance) je spektroskopska metoda koja se koristi za promatranje lokalnih magnetskih polja oko atomskih jezgara uzoraka. Uzorak se uzima iz procesa i stavlja se u magnetsko polje, koje izaziva NMR signal pomoću radio valova. Intramolekulska polje oko atoma u molekuli mijenja frekvenciju i daje detalje o elektronskoj strukturi molekule. NMR metoda primarno se koristi na organskim spojevima pošto se često koristi za identifikaciju  $^1\text{H}$  ili  $^{13}\text{C}$  unutar uzoraka. Postoje i naprednije tehnike NMR-a koje omogućavaju dobivanje više informacija i uspostavljanje 2D grafova kroz pulsne sljedove. Jedna od kompleksnijih tehnika koja se primjenjuje na asfaltene je DOSY

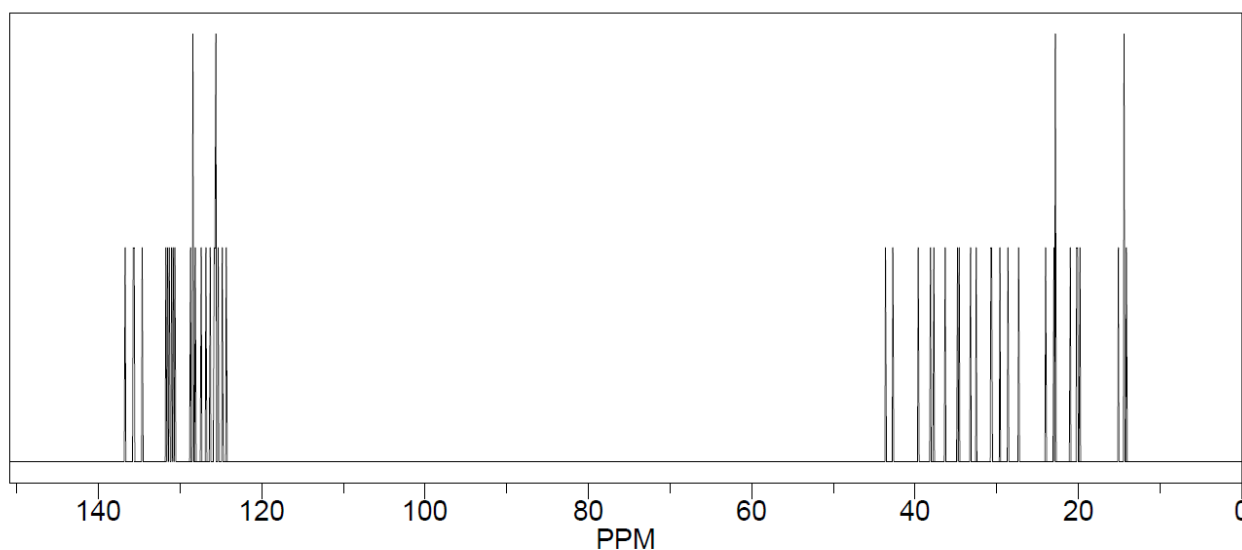
(engl. Diffusion-Ordered Spetroscopy), koja omogućuje NMR analizu smjese više asfaltena primjenom difuzije i daje podatke o svakoj komponenti unutar smjese.<sup>11,13</sup>

### 2.2.1. Jednodimenzijske tehnike

Jednodimenzionalne metode daju karakteristične aromatične strukture i prosječnu duljinu pojedinog asfaltena. Pošto se pomoću jednodimenzionalnog NMR-a dobije više podataka na analizi jednog spoja, uzorak asfaltena nakon SARA frakcije se provodi kroz gel-kromatografiju kako bi se izdvojili pojedini uzorci asfaltena. Na taj način dobiju se NMR spektri pojedinog asfaltena. Jednodimenzionalni spektar NMR prikazuje ovisnost intenziteta signala o kemijskom pomaku i daju uvid u strukturu asfaltena. Možemo očitati kemijske pomake i konstante sprežanja u spektru  $^1\text{H}$  NMR (Slika 5) i prema tome utvrditi raspodjelu protona po skupinama. Pomoću spektroskopije  $^{13}\text{C}$  NMR (Slika 6) možemo ustvrditi različite pozicije ugljika prisutnih u uzorku i odrediti količinu aromatskog i alifatskog ugljika, ali zbog velike prisutnosti aromatskih skupina nije moguće dobiti detaljne informacije. Pomoću multivarijatnih analiza velikog skupa jednodimenzionalnih NMR podataka i integracija kemijskih intenziteta moguće je predvidjeti asfaltenski sadržaj unutar nafte pomoću specifičnih područja NMR-a.



Slika 6. Primjer  $^1\text{H}$  NMR za uzorak asfaltena (Slika 3) generiranog pomoću programa ChemDraw 9.0



Slika 7. Primjer  $^{13}\text{C}$  NMR za uzorak asfaltena (Slika 3) generiranog pomoću programa ChemDraw 9.0

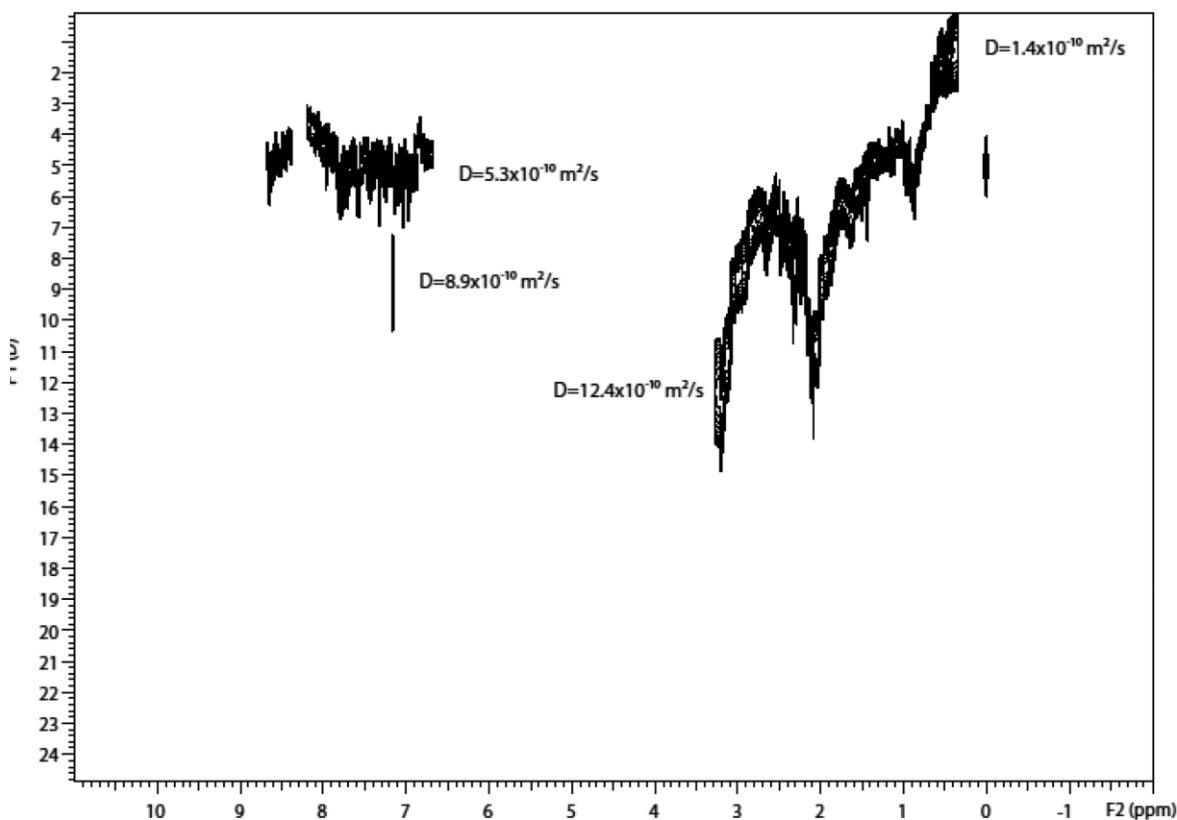
### 2.2.2. Tehnika DOSY

DOSY metoda (engl. Diffusion ordered spectroscopy) je dvodimenzionalna metoda koja se koristi za identifikaciju kompleksnih molekularnih komponenti miješanih uzoraka kroz upotrebu razlike difuzijskih koeficijenata individualnih vrsta molekula. Cilj je mjerenje difuzijskih koeficijenata, koji su od velike važnosti zbog osjetljivosti na molekularnu veličinu i oblik. Najveća prednost ove tehnike je što omogućuje konstrukciju pseudo-dvodimenzionalnog spektra, u kojoj je prva dimenzija klasični  $^1\text{H}$  NMR miješanih uzorka, a druga dimenzija predstavlja translacijske difuzijske koeficijente. Signali pojedinih molekula dijele se na temelju različitih difuzijskih koeficijenata komponenata smjese. Difuzijski koeficijenti su ovisni o veličini i obliku molekule, te kroz to DOSY metoda daje podatke o veličini, agregacijskom stanju i kompoziciji smjese asfaltena.<sup>9</sup>

DOSY NMR primjenjuje pulsne sljedove koji upotrebljavaju gradijente magnetskog polja (engl. pulse-field gradients, PFG) dobivenih pomoću gradijentnih zavojnica u probi NMR. Primjenom gradijenta, koji se temelji na primjeni dodatnog magnetnog polja  $B_g$ , ruši se homogenost polja, a snaga gradijenta mijenja se linearno po duljini uzorka u NMR cjevčici. Iz snage gradijenta može se izračunati difuzijski koeficijent ( $D$ ) preko Stejskal-Tannerove jednadžbe (1):

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

Oznake u formuli odgovaraju amplitudi gradijenata ( $g$ ), duljina trajanja gradijenata ( $\delta$ ), eksperimentalno vrijeme difuzije ( $\Delta$ ), faktor nestabilnosti ( $\alpha$ ), vrijeme odgode između dva pulsa od  $90^\circ$  ( $\tau$ ), intenzitetu signala bez gradijenta ( $I_0$ ), žiromagnetnim omjerom ( $\gamma$ ) koji za  $^1\text{H}$  jezgru iznosi  $2,675 \cdot 10^8 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Difuzijski koeficijent ( $D$ ) svih komponenti smjese računa se iz nagiba pravca logaritmirane jednadžbe. 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. Prema tome DOSY NMR može detektirati asfaltenske agregate po svojoj veličini, obliku i tipu kao što je prikazano na Slici 8. Ona prikazuje skupine asfaltena i kako se njihovi spektri razdvajaju prilikom difuzije. Primjenom multivarijantnih statističkih analiza na skup DOSY NMR-a mogu se analizirati naftni uzorci različitih izvora za svoje asfaltenske komponente.<sup>3,17,20,29,30</sup>



Slika 8. Prikaz DOSY metode agregata asfaltena<sup>30</sup>

## 2.3. Optičke spektroskopije

### 2.3.1. Infracrvena spektroskopija

Infracrveno zračenje (IR, engl. Infrared Radiation) se dijeli na tri dijela:

- blisko (NIR, Near Infrared Radiation,  $4000\text{ cm}^{-1}$  do  $12\ 800\text{ cm}^{-1}$ ),
- srednje (MIR Middle Infrared Radiation,  $200\text{ cm}^{-1}$  –  $4000\text{ cm}^{-1}$ ) i
- daleko (FIR, Far Infrared Radiation,  $200\text{ cm}^{-1}$  –  $10\text{ cm}^{-1}$ ).

Kako molekula prima zračenje od IR svjetlosti, prima i naboj u svom dipolnom momentu što dovodi do promjene u električnom polju te dolazi do pomaka tj. vibracije. Vibracije se detektiraju pomoću apsorpcije i izmijenjena svjetlost hvata se na detektor, što omogućuje identifikaciju kemijskog spoja putem čitanja određenih valnih duljina. Dobiveni podaci transformiraju se matematičkim postupkom pomoću Fourier-ove transformacije te se prikazuju u spektru prema odnosu valnom broju i apsorpcije. Upotreba FT-IR (engl. Fourier-transform infrared spectroscopy) omogućuje raspoznavanje pojedinih skupina u asfaltenu te karakterizaciju pojedinih anorganskih komponenata i funkcijskih skupina asfaltena, poput sumpora, željeza, benzena i sličnih elemenata. FT-IR metoda je zbog većeg odnosa signala prema šumu, veće osjetljivosti i točnosti valnoga broja, pogodna za analizu otopina niskih koncentracija. Isto omogućuje i kvantitativnu analizu asfaltena u uzorku sirove nafte, kroz prikupljanje podataka iz infracrvenog spektra poznatih asfaltena i kalibriranje modela da može odrediti udio asfaltena u uzorku nafte pomoću Beer-Lambertovog zakona i statističkih metoda poput parcijalne metode najmanjih kvadrata (PLS, engl. Partial least square method) i regresije po glavnim komponentama (PCR, engl. Principal component regression).<sup>11,16</sup>

### 2.3.1. Spektroskopija UV/VIS

Ultraljubičasto vidljiva spektroskopija odgovara valnim duljinama između 190-800 nanometara, te valne duljine odgovaraju pobuđenju elektrona između energetskih nivoa koji odgovaraju molekulskim orbitama sustava. Različite molekule apsorbiraju zračenje različitih valnih duljina, te apsorpcijski spektar pokazuje broj apsorpcijskih vrpci odgovornih za strukturne skupine u molekuli. Naime, neke karakteristične grupe, poput benzena i naftena imaju karakteristične valne duljine (engl. Soret band) koje mogu nam dati uvid od kojih se

funkcionalnih grupa (benzen i naftalen) i metala asfalteni sastoje, te njihovu prisutnost u analiziranoj sirovoj nafti. Isto možemo proučavati stabilnost emulzije asfaltena. Pomoću UV/VIS spektroskopije u mogućnosti smo i proučavati agregaciju asfaltena zbog interakcija između molekula koje je UV spektroskopija u stanju detektirati. To se vidi pri promjeni koncentracije i apsorpcije.<sup>11,12,14,15</sup>



### § 3. LITERATURNI IZVORI

1. K. Akbarzadeh, A. Hammami, A. Kharrat, D. Zhang, S. Allenson, J. Creek *Oilfield Rev.* (2007) 22-43.
2. O. C. Mullins, The Asphaltenes. *Rev. Anal. Chem.* **4** (2011) 393–418.
3. I. Mikulandra, *Praćenje utjecaja koncentracije i magnetnog polja na agregaciju asfaltena pomoću spektroskopije NMR*, Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2018, str. 4-15.
4. [https://www.glossary.oilfield.slb.com/en/Terms/s/sara\\_analysis.aspx](https://www.glossary.oilfield.slb.com/en/Terms/s/sara_analysis.aspx) (datum pristupa 20. svibnja 2019.)
5. <https://cen.acs.org/articles/87/i38/Digging-Asphaltenes.html> (datum pristupa 21. svibanj 2019)
6. O. C. Mullins, A. E. Pomerantz, A. B. Andrews, R. D. Majumdar, P. Hazendonk, Y. Ruiz-Morales, L. Goual, R. N. Zare u C. S. Hsu, P. R. Robinson (ur), *Springer Handbook of Petroleum Technology*, Springer, 2017, str. 221–243
7. A. E. Pomerantz, M. R. Hammond, A. L. Morrow, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 7216-7217.
8. D.S. Pinkston, P. Duan, V.A. Gallardo, S. C. Habicht, X. Tan, K. Qian, M. Gray, K. Müllen, H. I. Kenttämäa *Energy Fuels* **23** (2009) 5564-5570.
9. E. Durand, M. Clemancey, A. Quoineaud, J. Verstraete, D. Espinat, J. Lancelin, *Energy Fuels* **22** (2008) 2604–2610.
10. R. C. Shea, C. J. Petzold, J. L. Campbell S. Li, D. J. Aaserud, H. I. Kenttämäa *Anal. Chem.* **79** (2007) 2688-2694.
11. D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch. *Principles of Instrumental Analysis*; Thomson Brooks/Cole, Belmont, 2007. str. 550-562; 498-504; 431-435; 336-343.
12. I. N. Evdokimov, A. P. Losev *Pet. Sci. Technol.* **25** (2007) 55-66.
13. N. Cy, D. D. McIntyre, G. Toth and O. P. Strausz *Fuel* **66** (1987) 1709-1714.
14. E. E. Banda-Cruz, S. I. Padrón-Ortega, N. V. Gallardo-Rivas, J. L. Rivera-Armenta, U. Páramo-García, N. P. Díaz Zavala & A. M. Mendoza-Martínez *Pet. Sci. Technol.* **34** (2016) 732-738.

15. E. E. B. Cruz, N. V. G. Rivas, U. P. García, A. M. M. Martinez, J. A. M. Banda, u M. Zoveidavianpoor (ur.), *Recent Insights in Petroleum Science and Engineering*, IntechOpen, 2018, 117 – 134. <https://www.intechopen.com/books/recent-insights-in-petroleum-science-and-engineering/characterization-of-crude-oils-and-the-precipitated-asphaltenes-fraction-using-uv-spectroscopy-dynam> (datum pristupa 16. rujan 2019.)
16. B. K. Wilt, W. T. Welch, J. G. Rankin, *Energy Fuels* **12** (1998) 1008-1012.
17. J. P. Vuković, P. Novak, T. Jednačak, M. Kveštak, D. Kovačević, V. Smrečki, I. Mikulandra, M. D. Ibrahimpašić, S. Glanzer, K. Zangger, *J. Dispersion Sci. Technol.* <https://doi.org/10.1080/01932691.2018.1561302> (datum pristupa 16.rujan 2019.)
18. G.C. Klein, S. Kim, R. P. Rodgers, A. G. Marshall *Energy Fuels* **20** (2006) 1973-1979.
19. A. M. McKenna, L. J. Donald, J. E. Fitzsimmons, P. Juyal, V. Spicer, K. G. Standing, A. G. Marshall, R.P. Rodgers, *Energy Fuels* **27** (2013) 1246–1256.
20. M. Kveštek, *Istraživanje agregacije asfaltena iz uzoraka teške nafte pomoću spektroskopije DOSY NMR*, Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2017, str. 5.
21. G. Barić, *Naftna Geokemija*, INA INDUSTRIJA NAFTE, Zagreb, 2006, str.231.
22. A.C. Leney, A. J. R. Heck, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **28** (2017) 5-13.
23. R. Coelho , I. Hovell , E. L. Moreno , A. L. de Souza, K. Rajagopal *Pet. Sci. Technol.* **25** (2007) 41-54.
24. P. Qiao, D. Harbottle, P. Tchoukov, J. Masliyah, J. Sjoblom, Q. Liu, Z. Xu, *Energy Fuels* **31** (2017) 3330–3337.
25. O. C. Mullins, H. Sabbah, J. Eyssautier, A. E. Pomerantz, L. Barré, A. B. Andrews, Y. Ruiz-Morales, F. Mostowfi, R. McFarlane, L. Goual, R. Lepkowicz, T. Cooper, J. Orbulescu, R. M. Leblanc, J. Edwards, R. N. Zare, *Energy Fuels* **26** (2012) 3986–4003.
26. T. M.C. Pereira, G. Vanini,, L. V. Tose, F. M.R. Cardoso, F. P. Fleming , P. T.V. Rosa, C. .J. Thompson, E. V.R. Castro, B. G. Vaz, W. Romão *Fuel* **131** (2014) 49-58.
27. E. Durand, M. Clemancey, J. Lancelin, J. Verstraete, D. Espinat, A. Quoineaud, *Energy Fuels* **24** (2010) 1051–1062.
28. Y. Ruiz-Morales, O. C. Mullins *Energy Fuels* **21** (2007) 256-265.
29. J. P. Vuković, P Novak, J. Plavec, M. Friedrich, L. M. Pajc, T. Hrenar, *Croat. Chem. Acta* **88** (1) (2015) 89–95.

30. J. P. Vuković, T. Hrenar, P. Novak, M. Friedrich, J. Plavec, *Energy Fuels* **31** (2017) 8095– 8101.
31. <https://nationalmaglab.org/user-facilities/icr/techniques/apci> - (datum pristupa 7.8.2019)