

# Usporedba strukturnih parametara i parametara stabilnosti sirovih nafti i njihovih teških frakcija

---

**Pinević, Bruno**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2020**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:509922>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-23**



*Repository / Repozitorij:*

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





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Bruno Pinević

**USPOREDBA STRUKTURNIH  
PARAMETARA I PARAMETARA  
STABILNOSTI SIROVIH NAFTI I  
NJIHOVIH TEŠKIH FRAKCIJA**

**Diplomski rad**

predložen Kemijskom odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog zvanja

magistra kemije

Zagreb, 2020. godina.



Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za analitičku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom prof. dr. sc. Predraga Novaka i dr. sc. Jelene Parlov-Vuković te neposrednim voditeljstvom doc. dr. sc. Tomislava Jednačka.



## **Zahvale**

*Na početku hvala mentoru prof. dr. sc. Predragu Novaku na pruženoj prilici i strpljenju te neposrednom voditelju doc. dr. sc. Tomislavu Jednačku na uloženom trudu.*

*Hvala mentorici dr. sc. Jeleni Parlov-Vuković na gostoprimstvu, strpljenju te uloženoj volji i želji.*

*Neizmjerna hvala kolegici Petri Tagliaretti bez koje bih puno teže stigao do kraja ovog životnog poglavlja.*

*Hvala svim mojim prijateljima i kolegama koji su ove studentske dane učinili baš onakvima kakvi su trebali biti.*

*I naposljetku, najveća hvala mojim roditeljima – Suzani i Draženu, koji su mi omogućili školovanje i uvijek bili tu za mene te bez kojih sve ovo nebi bilo moguće.*



# Sadržaj

<b>SAŽETAK</b> .....	<b>IX</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>XI</b>
<b>§ 1. UVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>§ 2. LITERATURNI PREGLED</b> .....	<b>2</b>
<b>2.1. Nafta</b> .....	<b>2</b>
<b>2.2. Asfalteni</b> .....	<b>4</b>
2.2.1. <i>Karakterizacija asfaltena</i> .....	<b>6</b>
<b>2.3. Tehnike NMR u analizi nafte i naftnih frakcija</b> .....	<b>7</b>
2.3.1. <i>Spektroskopija NMR</i> .....	<b>7</b>
2.3.2. <i>DOSY NMR</i> .....	<b>11</b>
<b>2.4. Određivanje stabilnosti nafte i naftnih frakcija</b> .....	<b>14</b>
<b>§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	<b>17</b>
<b>3.1. Priprema uzoraka za snimanje</b> .....	<b>17</b>
<b>3.2. Uvjeti snimanja spektara NMR</b> .....	<b>17</b>
<b>3.3. Određivanje intrinzične stabilnosti nafte metodom ASTM D 7157-18</b> .....	<b>18</b>
<b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA</b> .....	<b>19</b>
<b>4.1. Analiza spektara <sup>1</sup>H NMR</b> .....	<b>19</b>
<b>4.2. Analiza parametara stabilnosti</b> .....	<b>24</b>
<b>4.3. Analiza spektara DOSY NMR</b> .....	<b>25</b>
<b>§ 5. ZAKLJUČAK</b> .....	<b>32</b>
<b>§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA</b> .....	<b>33</b>
<b>§ 7. LITERATURNI IZVORI</b> .....	<b>35</b>
<b>§ 8. DODATAK</b> .....	<b>XV</b>
<b>§ 9. ŽIVOTOPIS</b> .....	<b>XVIII</b>







Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
**Kemijski odsjek**

Diplomski rad

## SAŽETAK

### USPOREDBA STRUKTURNIH PARAMETARA I PARAMETARA STABILNOSTI SIROVIH NAFTA I NJIHOVIH TEŠKIH FRAKCIJA

Bruno Pinević

Jedan od glavnih ciljeva naftne industrije u zadnjih desetak godina jest dobiti što precizniju sliku cjelokupnog sastava sirove nafte zbog unapređenja proizvodnog procesa. Riječ je o jednoj od najkompleksnijih smjesa spojeva koje nalazimo u prirodi a najveći problem stvaraju asfalteni – najsloženiji spojevi u nafti čija karakterizacija i danas predstavlja veliki izazov.

U ovom je radu, na temelju tri uzorka nafte različitog geografskog porijekla, analizirana mogućnost postojanja korelacije između parametara stabilnosti i udjela aromatskih vodika odnosno masenog udjela asfaltena te difuzijskih koeficijenata dobivenih analizom spektara DOSY NMR. Pored spektroskopije DOSY NMR korištena je i metoda za određivanje intrinzičnih parametara stabilnosti ASTM D 7157 kao i spektroskopija  $^1\text{H}$  NMR. Izmjereni difuzijski koeficijenti poslužili su za procjenu hidrodinamičkih radijusa te molekulskih masa.

Očekuje se da će dobiveni rezultati pridonijeti boljem razumijevanju parametara stabilnosti i procesa agregacije ovih spojeva.

(62 stranice, 16 slika, 11 tablica, 35 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

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

Ključne riječi: asfalteni, difuzijski koeficijent, DOSY NMR, flokulacija, metoda ASTM D 7157, nafta, parametri stabilnosti

Mentori: prof. dr. sc. Predrag Novak i dr. sc. Jelena Parlov-Vuković

Neposredni voditelj: doc. dr. sc. Tomislav Jednačak

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Predrag Novak
  2. doc. dr. sc. Josip Požar
  3. doc. dr. sc. Ivan Kodrin
- Zamjena: izv. prof. dr. sc. Sanda Rončević

Datum diplomskog ispita: 26. veljače 2020.





University of Zagreb  
Faculty of Science  
**Department of Chemistry**

Diploma Thesis

## ABSTRACT

### CORRELATION BETWEEN STRUCTURAL AND STABILITY PARAMETERS OF CRUDE OILS AND THEIR HEAVY FRACTIONS

Bruno Pinević

One of the main goals of petroleum industry in the last decade has been to obtain accurate data on the overall composition of crude oil in order to improve refining process. Crude oil is one of the most complex mixture found in nature and the biggest problem of the production process is caused by asphaltenes – the most complex compounds in crude oil whose characterization is still a major challenge.

In this paper, a correlation between stability parameters of three crude oil samples of different geographical origin, its aromatic hydrogen content, and asphaltene molecular masses was determined using diffusion coefficients obtained from DOSY NMR spectra. In addition to NMR spectroscopy, ASTM D 7157 method was used to determine the intrinsic stability parameters. Hydrodynamic radii were estimated as well as molecular masses. The results are expected to contribute to a better understanding of stability parameters and aggregation process of these compounds.

(62 pages, 16 figures, 11 tables, 35 references, original in Croatian)

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

Keywords: asphaltenes, ASTM D 7157, crude oil, diffusion coefficient, DOSY NMR, flocculation, stability parameters

Mentor: Professor Predrag Novak and dr. sc. Jelena Parlov-Vuković

Assistant mentor: Assistant mentor Tomislav Jednačak

Reviewers:

1. Professor Predrag Novak
2. Assistant Professor Josip Požar
3. Assistant Professor Ivan Kodrin

Substitute: Associate Professor Sanda Rončević

Date of exam: 26<sup>th</sup> February 2020.



## § 1. UVOD

Područje istraživanja koje obuhvaća procese analize sirove nafte i naftnih uzoraka općenito jedno je od većih kako u organskoj tako i analitičkoj kemiji. Razvojem industrije na svim poljima javlja se sve veća potreba za analizom strukturnih parametara i parametara stabilnosti sirove nafte te naftnih frakcija upravo zbog dobivanja lakših destilata iz naftnih ostataka što bi dovelo do unaprjeđenja cjelokupnog procesa obrade i poboljšanja iskoristivosti. Na problem stabilnosti nafte veliki utjecaj imaju asfalteni. Riječ je o složenim organskim molekulama koje se primarno sastoje od ugljika, vodika, heteroatoma dušika, kisika i sumpora te tragova metala kao što su vanadij, nikal i željezo. Kako je riječ o najmanje reaktivnim te najkompleksnijim molekulama koje možemo pronaći u sirovoj nafti sklone su agregiranju (flokulaciji) koje za posljedicu ima povećanje viskoznosti sustava. Rezultat su začepljene cijevi, blokiranje filtera, smanjeni protok nafte i gubitak produktivnosti, a samim time i veliki troškovi za naftnu industriju.

Proces analize sirove nafte, a kasnije i asfaltena, vrlo je složen zbog same prirode uzoraka. Riječ je o iznimno kompleksnim sustavima koji se sastoje od tisuća različitih kemijskih vrsta a ujedno uvelike ovise i o vanjskim faktorima kao što su temperatura i tlak te o koncentraciji. Spektroskopija NMR vrlo je često korištena metoda u analizi sirove nafte i njenih destilata. Osim tehnika  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR u analizi sirove nafte i naftnih frakcija često se koriste i dvodimenzijske tehnike NMR kao što je DOSY. DOSY omogućava identifikaciju pojedinih komponenata smjese na temelju različitih vrijednosti difuzijskih koeficijenata. Difuzijski koeficijenti odraz su translacijske difuzije monomera ili agregata što ovisi o temperaturi, veličini i obliku čestica kao i o jakosti intermolekulskih interakcija.

Cilj rada je analizirati međuovisnost između spektara  $^1\text{H}$  NMR različitih vrsta nafti, atmosferskih i vakuumskih ostataka dobiveni destilacijom istih, njihovih difuzijskih koeficijenata određenih metodom DOSY NMR te parametara stabilnosti nafte. Za određivanje parametara oksidacijske stabilnosti različitih vrsta nafti odnosno određivanje intrinzične stabilnosti sirove nafte koristit će se standardni postupak ASTM D 7157, a rezultati će biti prikazani kao S-vrijednosti. Metoda koristi integrirani automatski laboratorijski uređaj s optičkim sensorima za detekciju precipitacije asfaltena iz uzoraka otopljenih u toluenu.

## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Nafta

Nafta je kompleksna smjesa spojeva, ponajprije organskog ugljika i vodika a zatim i heteroatoma dušika, sumpora i kisika te u manjim količinama metala kao što su nikal, vanadij te željezo. Postoji nekoliko teorija o postanku nafte: organska (biogena), anorganska (termalna), te anorgansko-organska.

Unatoč raznim teorijama o postanku nafte danas prevladava mišljenje kako je nafta organskog porijekla, nastala vremenom od istaloženih biljnih i životinjskih vrsta. Tijekom taloženja, u slojevima siromašnim kisikom a zbog djelovanja anaerobnih bakterija, počelo je truljenje te je došlo do povećanja temperature. Rezultat je bio razaranje bjelančevina, lipida i ostatka organske tvari koja je postepeno prelazila u sapropel, tamnije slojeve sedimenta bogatih organskom tvari. Kasnijim povećanjem tlaka te većim porastom temperature dolazi do pretvorbe organske tvari u naftu. Najveći dio organske tvari doduše prelazi u netopivi ostatak kerogen dok manji dio prelazi u bitumen iz kojeg kasnije nastaju nafta i plin.

Mnogo je dokaza koji potkrepljuju organsku teoriju o postanku nafte. Prisutnost optički aktivnih komponenti u nafti izravno sugerira njeno organsko porijeklo. Pored toga, sirova je nafta prepuna tzv. 'kemijskih fosila' odnosno bioloških markera, molekula specifične strukture kao što su porfirini, terpeni, sterani i mnoge druge, a koje su karakteristične upravo za biljne i životinjske vrste za koje ova teorija govori kako je njihovim taloženjem došlo do nastanka nafte. Također, prisutnost spojeva slične kemijske i izotopne strukture nafte u sedimentnim stijenama sugerira nisko-temperaturno porijeklo koje se kosi sa anorganskom (termalnom) teorijom o postanku čija je teza kako nafta potječe iz znatno većih dubina Zemlje i da je nastala anorganskim putem od ugljika iz dubljih dijelova litosfere zaostalim iz vremena nastanka Zemlje.<sup>1</sup>

Svojstva sirove nafte ovise o sastavu i podrijetlu a što se tiče agregatnog stanja, nafte su većinom tekuće do polučvrste smjese smeđe-zelene do crne boje. Kada govorimo o preradi nafte, razlikujemo fizikalne i kemijske procese. Kod fizikalno – separacijskih, komponente smjese se razdvajaju na temelju razlike u fizikalnim svojstvima dok kod kemijskih procesa ugljikovodici cijepaju na jednostavnije i preoblikuju u različite spojeve.

Nafta koja dolazi do rafinerija sadrži spojeve kao što su voda, soli, različiti spojevi sumpora te određene soli pa je prije same destilacije potrebno u što većoj mjeri ukloniti navedene spojeve iz sustava. Nakon odvajanja vode ispuštanjem iz spremnika ili dodatkom emulgatora, nafta se prerađuje u naftne derivate i proizvode. Osnovni postupak prerade nafte jest destilacija odnosno separacija ugljikovodika iz sirove nafte u frakcije prema njihovoj točki vrelišta.

Destilacija je prvi korak u postupku prerade nafte. Svrha procesa je separacija ugljikovodika iz sirove nafte u frakcije koje se baziraju na njihovoj točki vrelišta. Separacija se odvija u velikim tornjevima za destilaciju koji su ustvari kolone za frakcijsku destilaciju. Kako temperatura u tornju raste, dolazi do izdvajanja različitih komponenata sirove nafte (tzv. frakcije, frakcijska destilacija). Frakcije se skupljaju odvojeno te svaka odgovara različitoj vrsti naftne prerađevine budući da različite komponente sirove nafte imaju različitu točku vrelišta.

Postoji nekoliko načina kategorizacije nafte i naftnih prerađevina prema njihovim fizikalnim i kemijskim karakteristikama. Kvalitetu nafte tako možemo odrediti prema njenoj gustoći izraženoj u °API (engl. *American Petroleum Institute*) jedinicama a što je obrnuto proporcionalno gustoći izraženoj u  $\text{kg m}^{-3}$ . Prema vrijednostima relativnih gustoća izraženih u °API nafta se klasificira kao laka, srednja i teška. Laku naftu tako, pored gustoće manje od  $870 \text{ kg m}^{-3}$  karakterizira API gustoća veća od  $31,1^\circ$ . Pored lake razlikujemo i srednju ( $\rho = 870\text{--}920 \text{ kg m}^{-3}$ ; API  $22,3\text{--}31,1^\circ$ ), tešku ( $\rho = 920\text{--}1000 \text{ kg m}^{-3}$ , API  $< 22,3^\circ$ ), te ultra tešku ( $\rho > 1000 \text{ kg m}^{-3}$ , API  $< 10^\circ$ ) naftu koja je jedina gušća od vode.

Sirove nafte također, ovisno o udjelu sumpora, mogu biti označene kao slatke odnosno kisele. Sirova nafta sa udjelom sumpora većim od 0,5% se tako smatra kiselom dok je ona sa udjelom sumpora manjim od 0,5% slatka. Iz lake nafte se procesom rafiniranja dobivaju veće količine visoko-kvalitetnog benzinskog i dizelskog goriva. Također, tokom procesa rafiniranja važno je izolirati sumpor iz razloga što djelovanjem sumpora može doći do degradacije metala koji se koriste u procesu rafiniranja, izaziva zagađenje i kisele kiše te stvara probleme u transportu. Zbog toga najveću cijenu imaju lake i slatke sirove nafte.<sup>2</sup>



## 2.2. Asfalteni

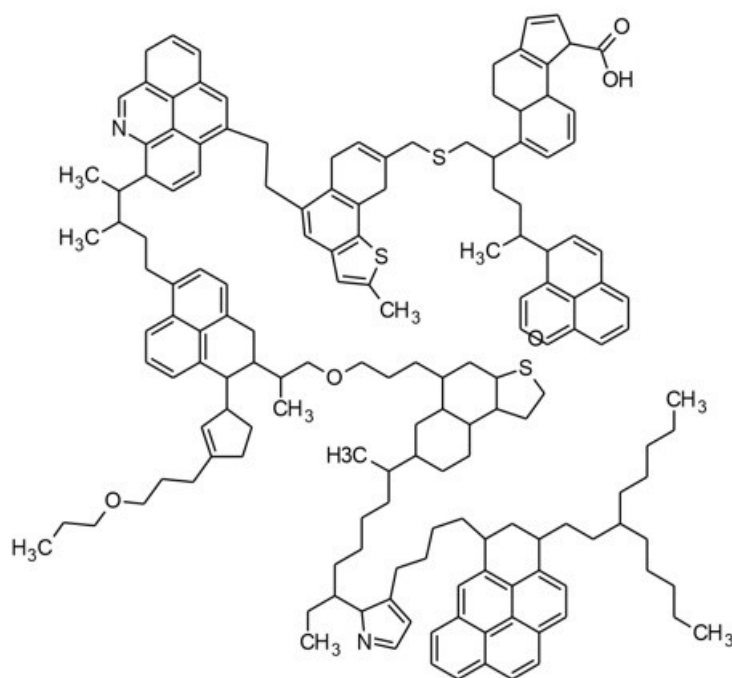
Asfalteni su amorfne, crne krutine kod kojih pri visokim temperaturama dolazi do polimerizacije te tvore koks. Različitih su fizikalnih i kemijskih svojstava ovisno o podrijetlu nafte.<sup>3,4</sup> Prilikom promjene temperature, tlaka ili kemijskog sastava nafte u procesu prerade lako može doći do agregacije asfaltena što može uzrokovati pojavu različitih problema u procesu rafiniranja. Zbog toga istraživanje strukture i sastava asfaltena u fokusu je brojnih stručnjaka i znanstvenika.

Što se sastava tiče, riječ je o polikondenziranim aromatskim i naftenskim prstenovima supstituiranim parafinskim lancima. Vodik i ugljik najzastupljeniji su elementi u asfaltenima te je ustanovljen množinski omjer od  $H/C \approx 1$ .<sup>2,3</sup> Od ostalih elemenata najčešći su heteroatomi dušika, kisika i sumpora. Pored navedenih kemijskih elemenata u asfaltenima su prisutni i nikal, vanadij te željezo, pretežito u obliku porfirina.<sup>5</sup> Što se topljivosti tiče, asfalteni su netopivi u parafinskim otapalima a topivi u aromatskim, na primjer toluenu i benzenu. Do nastanka nanoagregata asfaltena u toluenu dolazi pri kritičnoj koncentraciji (engl. *critical nanoaggregation concentration*, CNAC) koja kreće se u rasponu od 0,08–0,20 g L<sup>-1</sup>. Daljnjim povećanjem koncentracije (engl. *critical cluster concentration*, CCC) do raspona od 2–5 g L<sup>-1</sup> mogu nastati klasteri.<sup>6,7</sup>

Metodom spektrometrije masa i difuzijskim tehnikama određeno je kako se masa monomera asfaltena kreće između 500 i 2000 Da. Zbog sklonosti agregaciji točnu masu asfaltena gotovo je nemoguće odrediti.<sup>8</sup> Proučavanjem strukture utvrđena je prisutnost karboksilnih kiselina, karbonila, fenola, pirola i derivata piridina i to u obliku nanoagregata ili klastera nanoagregata. Mehanizam stvaranja agregata nije jasno definiran međutim pretpostavka je kako dolazi do  $\pi$ - $\pi$  interakcija između aromatskih prstena, vodikovih veza između funkcionalnih skupina te van der Waalsovih interakcija pri čemu su interakcije između nanoagregata puno slabije od interakcija unutar nanoagregata.<sup>9</sup>

Različitost strukturnih karakteristika asfaltena proizlazi iz različitog podrijetla sirove nafte a ovisi o izvoru i zrelosti organskih tvari kao i o uvjetima u sedimentacijskom okolišu. Postoji nekoliko predloženih strukturnih modela asfaltena, ali nekoliko njih su našla veću citiranost. Yen-Mullinsov „model kontinenta“ (slika 2.1) prikazuje monomere kao kondenzirane aromatske molekule koje se sastoje od jednog ili dva policiklička aromatska prstena (engl. *polycyclic aromatic hydrocarbon*, PAH) supstituirana alkilnim lancima molekulske mase približno 750 Da.





Slika 2.2 Pretpostavljena struktura asfaltena opisana modelom arhipelaga.<sup>6</sup>

Monomer se sastoji od više PAH dok agregati nastaju premoštavanjem i stvaranjem vodikovih veza.<sup>6</sup> Spektroskopijom NMR pokazano je kako kreiranjem pri povišenoj temperaturi nastaju strukture asfaltena koje nalikuju ovom modelu.<sup>12</sup>

Pored toga, Evdokimov i suradnici<sup>13,14</sup> te Gray i suradnici<sup>15</sup> predložili su model prema kojem su molekule asfaltena znatno manje od prethodno opisanih, a sastoje se od 1–3 aromatska prstena. Povećanjem koncentracije stvaraju se agregati uspostavljanjem nekovalentnih interakcija između 10–12 monomera.

### 2.2.1. Karakterizacija asfaltena

Za karakterizaciju asfaltena koriste se mnoge analitičke tehnike a zbog složenosti uzoraka nerijetko je, kako bismo dobili kvalitetne rezultate analize, potrebno kombinirati nekoliko tehnika. Najčešće korištene metode su tako: infracrvena spektroskopija (engl. *infrared spectroscopy*, IR), termogravimetrija, fluorescencijska korelacijska spektroskopija (engl. *fluorescence correlation spectroscopy*, FCS) kojom je određena CNAC koja iznosi  $\gamma = 0,8 \text{ g L}^{-1(16)}$ , tehnike SAXS i SANS kao i tehnika FT-ICR-MS te pomoću ionizacije elektroraspršenjem (engl. *electrospray ionization*)<sup>18</sup>.

Evdokimov i suradnici<sup>13</sup> redefinirali su postojeći model prema kojem agregacija ovisi o koncentraciji tako što su utvrdili prisutnost agregata već pri  $\gamma = 0,7-1,0 \text{ mg L}^{-1}$ . Pojavu su objasnili mogućnošću da je određeno stanje astfaltena postignuto mehanizmom otapanja a ne agregiranja.<sup>19</sup>

Pinkston i suradnici<sup>17</sup> odredili su molekulsku masu asfaltena u rasponu od 350–1050 Da spektrometrijom masa. Slična raspodjela mase dobivena je tehnikom L2-MS (engl. *two step laser mass spectrometry*) s IR i UV laserom. Uspoređivanjem spektara masa asfaltena s modeliranim spektrima dokazano je da model otoka najpogodnije opisuje strukturu proučavanih uzoraka.<sup>8</sup>

Pored toga, za analizu funkcionalnih skupina moguće je koristiti rendgensku fotoelektronsku spektroskopiju (engl. *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS). Zbog prisutnosti polarnih funkcionalnih skupina asfaltene se lako mogu adsorbirati na različite površine, primjerice čelika,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , kalcita ili kaolina.<sup>21</sup>

Ipak, posljednjih godina, najveći napredak u analizi dobiven je korištenjem spektroskopije NMR u analizi sastava i strukture naftnih frakcija. Analizom spektara  $^1\text{H}$  NMR moguće je utvrditi prisutnost fragmenata i funkcionalnih skupina dok se složenijim dvodimenzijskim tehnikama NMR kao što je DOSY može dobiti detaljniji uvid u strukturu.<sup>20</sup>

## 2.3. Tehnike NMR u analizi nafte i naftnih frakcija

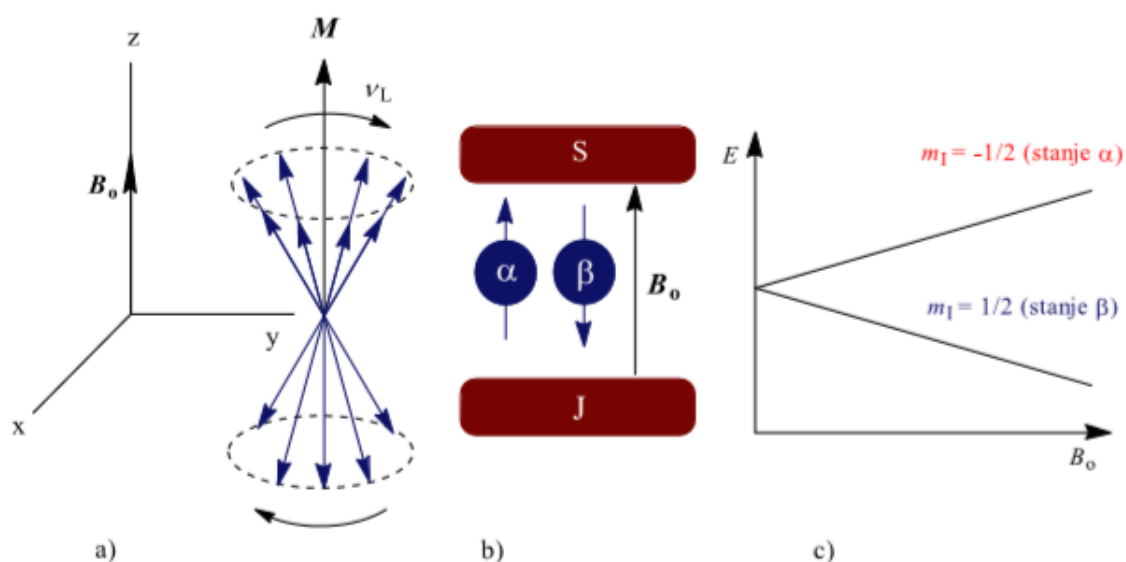
### 2.3.1. Spektroskopija NMR

Spektroskopija NMR (eng. *nuclear magnetic resonance spectroscopy*) koristi se prilikom određivanja strukture organskih, anorganskih te bioloških molekula. Strukture malih organskim molekula nerijetko je moguće odrediti gotovo isključivo tehnikama NMR. Analizirati je moguće sve jezgre koje posjeduju spin različit od nule, a kao što su  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$  itd.

Efekt NMR može se objasniti pomoću kvantnomehaničkog modela temeljenog na formalizmu matrica gustoće ili pomoću jednostavnijeg vektorskog modela koji se temelji na vektorskom prikazu spinova u dogovorno odabranom koordinatnom sustavu. Vanjsko magnetno polje  $B_0$  je u ovom slučaju vektor sa smjerom osi +z dok sami spinovi precesiraju oko vanjskog magnetnog polja Larmorovom frekvencijom ( $\nu_L$ ) a mogu zauzeti različita spinska stanja koja se razlikuju

u energiji. Tako u slučaju protona ili neke druge jezgre koja ima spin  $I = 1/2$ , spin orijentiran u smjeru magnetnog polja (stanje  $\alpha$ ) posjeduje nižu energiju

od onog orijentiranog u suprotnom smjeru (stanje  $\beta$ ). Razlika u energiji dvaju stanja proporcionalna je jakosti magnetnog polja  $B_0$  a također je bitno naglasiti i kako je, prema Boltzmanovoj raspodjeli, stanje niže energije napučenije.



Slika 2.3 Spinovi protona u vanjskom magnetnom polju  $B_0$ : a) precesija spinova; b) orijentacija spinova (S – sjever, J- jug); c) ovisnost razlike energija stanja  $\alpha$  i  $\beta$  o jakosti magnetnog polja.

Tri su glavna parametra koja se prate prilikom određivanja strukture molekula NMR spektroskopijom a riječ je o vremenu relaksacije, zasjenjenju te kemijskom pomaku i konstantni sprege spin-spin.

Vrijeme relaksacije je vrijeme potrebno da spinovi iz pobuđenog pređu nazad u osnovno stanje a karakteristično je za određenu jezgru. Dva su osnovna procesa prilikom relaksacije. Kod prvog je riječ o longitudinalnoj ili relaksaciji spin-rešetka koja je opisana Blochovom jednačbom a gdje je  $M_0$  ravnotežna magnetizacija, a  $M_z$  komponenta magnetizacije na osi z.  
 (1.1) Kod ove relaksacije dolazi do prijenosa energije s pobuđenih jezgara na okolinu prilikom čega se ukupna magnetizacija vraća na os z u vremenu  $T_1$  koje utječe na intenzitet pojedinih signala u NMR spektrima.

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad (1.1)$$

Drugi način relaksacije naziva se transversalna ili relaksacija spin-spin te je opisana Blochovim jednadžbama gdje su  $M_x$  i  $M_y$  komponente magnetizacije na osi x odnosno y,  $B_0$  vanjsko magnetno polje, a  $\gamma$  magnetožirni omjer. Proces obuhvaća prijenos energije između spinova koji precesiraju a vrijeme opuštanja ( $T_2$ ) obrnuto je proporcionalno širini signala u spektru. (1.2, 1.3)

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma M_y B_0 - \frac{M_x}{T_2} \quad (1.2)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\gamma M_x B_0 - \frac{M_y}{T_2} \quad (1.3)$$

Elektroni koji okružuju jezgru stvaraju lokalna magnetna polja što dovodi do zasjenjenja određene jezgre od vanjskog magnetnog polja. Tako se, zbog elektronske gustoće, smanjuje utjecaj vanjskog magnetnog polja na promatranu jezgru te je efektivno magnetno polje koje jezgra osjeća manje (1.4) pri čemu  $\sigma$  označava konstantu zasjenjenja.

$$B_{ef} = B_0 (1 - \sigma) \quad (1.4)$$

Položaj pojedine jezgre u spektru naziva se kemijski pomak a predstavlja pomak NMR signala od referentnog signala. Ovisno o jezgri upotrebljavaju se različiti referentni signali pa je tako kod jezgara  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  referentni signal tetrametilsilan (TMS). Kemijski pomak  $\delta_i$  jezgre i definira se kao razlika frekvencija proučavanog ( $\nu_i$ ) i referentnog ( $\nu_{ref}$ ) signala podijeljena frekvencijom vanjskog magnetnog polja ( $\nu_0$ ). (1.5) Jezgra koja ima veći kemijski pomak nalazi se pri većoj frekvenciji i na nižem magnetnom polju od jezgre s manjim kemijskim pomakom.

$$\delta_i = \frac{\nu_i - \nu_{ref}}{\nu_0} \times 10^6 \quad (1.5)$$

Treći parametar koji direktno utječe na NMR signal je konstantna sprege spin-spin odnosno interakcija dvaju ili više bliskih spinova. Sprega između spinova istovrsnih jezgri tako se naziva homonuklearnom spregom dok kod sprege dvaju različitih jezgri govorimo o heteronuklearnoj sprezi. Spin-spin sprezi doprinose orbitalno-dipolne interakcije, spinsko-dipolne interakcije te

interakcije magnetnih momenata jezgre i elektrona s orbitala odnosno Fermijev kontaktni član. Svojstvo sprege bliskih jezgara korisno je prilikom određivanja 3D strukture molekula.<sup>22</sup>

Razlikujemo jednodimenzijske te višedimenzijske NMR tehnike. Kod jednodimenzijskih spektara bilježi se ovisnost intenziteta signala o kemijskom pomaku koji je proporcionalan Larmorovoj frekvenciji i to na način da se nakon pobude signal detektira u vremenskoj domeni a potom postupkom Fourierove transformacije prevodi u frekvencijsku domenu. Na temelju položaja i intenziteta signala moguće je tako utvrditi prisutnost određenih fragmenata i funkcijskih skupina u spoju.

Ove nam tehnike daju prvi uvid u strukturu sirove nafte, naftnih frakcije a samim time i asfaltena na način da određujemo raspodjelu protona po skupinama na temelju kemijskih pomaka u spektrima  $^1\text{H}$  NMR.<sup>23</sup> Integriranjem odgovarajućih skupina signala u kvantitativnom spektru moguće je odrediti i količinu aromatskih odnosno alifatskih vodika. Zbog preklapanja signala u spektrima, točnu strukturu nije moguće precizno odrediti međutim moguće je doći do informacija s kojima je kasnije, uz korištenje složenijih metoda, moguće doći do preciznijih rezultata.

Tako se APT (engl. *attached proton test*) metodom određuje relativni postotak metilnih, metilenskih i metinskih skupina te postotak kvarternog atoma ugljika. Tehnike INEPT (engl. *insensitive nuclei enhanced by polarisation transfer*) i DEPT (engl. *distortionless enhancement by polarisation transfer*) doprinose boljoj separaciji i asignaciji signala uz pojačanje intenziteta signala jezgri  $^{13}\text{C}$ . Pored navedenih jednodimenzijskih, za karakterizaciju naftnih uzoraka koriste se i dvodimenzijske tehnike poput: COSY (engl. *correlation spectroscopy*), TOCSY (engl. *total correlation spectroscopy*), HETCOR (engl. *heteronuclear correlation*), HMBC (engl. *heteronuclear multiple bond correlation*) i HSQC (engl. *heteronuclear single quantum coherence*), te tehnika  $^{13}\text{C}$  NMR u čvrstom stanju koja se temelji na križnoj polarizaciji uz vrtnju pri magičnom kutu (engl. *cross polarization magic angle spinning, CP-MAS*).<sup>21</sup>

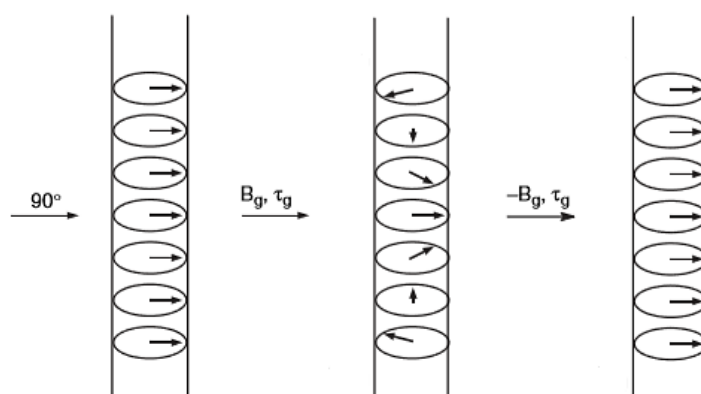
Kako rezultati dobiveni analizom kompleksnih uzoraka kao što je nafta i naftni uzorci jednodimenzijskim tehnikama NMR kao što je spektroskopija  $^1\text{H}$  NMR daju tek prvi uvid u sastav došlo je do povećanja interesa za razvoj višedimenzijskih tehnika NMR koje generalno daju bolji i detaljniji uvid u sastav kompleksnih uzoraka. Tehnika kojoj se u posljednje vrijeme pridaje posebna pažnja u analizi uzoraka mineralnog porijekla je DOSY NMR tehnika.<sup>24</sup>

## 2.3.2. DOSY NMR

Metodama  $^1\text{H}$  ili  $^{13}\text{C}$  NMR nemoguće je riješiti problem spektralne kompleksnosti i preklapanja signala do kojeg dolazi kao posljedica iznimno složene strukture naftnih uzoraka koji se sastoje od velikog broja molekula različitih kako fizikalnih tako i kemijskih svojstava. Korak prema rješavanju tog problema nudi DOSY NMR tehnika (engl. *diffusion ordered spectroscopy*) koja daje informacije o individualnim komponentama bez potrebe fizičkog razdvajanja već uzimanjem u obzir difuzijskih koeficijenata.<sup>27</sup>

Tehnika DOSY NMR već se neko vrijeme koristi u analizi kompleksnih i heterogenih smjesa kao što su biološki uzorci te različiti polimeri kao i za poručavanje interakcija protein-ligand. Riječ je o pseudo-dvodimenzijskoj tehnici gdje jednu dimenziju predstavlja kemijski pomak a drugu translacijski difuzijski koeficijent. Iz izmjerenih vrijednosti difuzijskih koeficijenata moguće je tako odrediti hidrodinamički radijus te molekulsku masu monomera i agregata asfaltena što znači da se analizom spektara mogu dobiti informacije o veličini, masi, agregacijskom stanju i sastavu smjese a što je upravo razlog zašto se ova metoda sve više koristi i u analizi složenih smjesa kao što su nafta i naftni uzorci.

Kod tehnike DOSY NMR dolazi do primjene pulsnih sljedova koji upotrebljavaju gradijente magnetnog polja (engl. *pulse-field gradients*, PFG) dobivenih pomoću gradijentnih zavojnica u NMR probi. Primjenom gradijenta narušava se homogenost polja, a snaga gradijenta mijenja se linearno po duljini uzorka u NMR cjevčici. Magnetizacija se na taj način može defokusirati, dok je primjenom gradijenta suprotnog smjera moguće njeno refokusiranje (slika 2.4).



Slika 2.4 a) Precesija ekvivalentnih spinova u homogenom magnetnom polju; b) defokusiranje magnetizacije nakon primjene gradijenta; c) refokusiranje magnetizacije primjenom istog gradijenta suprotnog smjera.<sup>25</sup>



Snaga gradijenta definirana je kao produkt amplitude gradijenta, duljine trajanja gradijenta i magnetožirnog omjera. 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 dolazi do eksponencijalnog smanjenja intenziteta signala ( $I$ ) s kvadratom površine gradijenta prema Stejskal-Tannerovoj jednadžbi (1.6).

$$I = I_0 e^{\left\{-D\delta^2\gamma^2g^2\left[\Delta + \frac{\delta(\alpha^2-2)}{6} + \frac{\tau(\alpha^2-1)}{2}\right]\right\}} \quad (1.6)$$

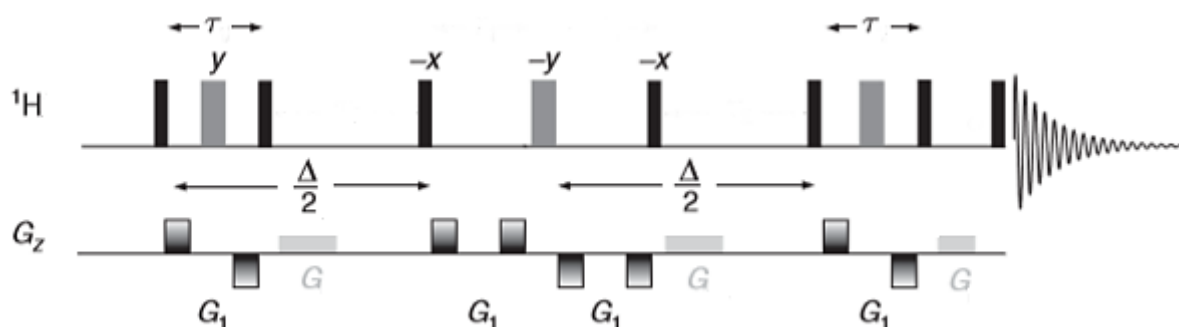
Logaritmiranjem Stejskal-Tannerove jednadžbe dobiva se linearni pravac u kojoj logaritam intenziteta bez primjenjenog magnetnog polja gradijenta ( $\log I_0$ ) predstavlja nagib pravca iz kojeg se izračunava difuzijski koeficijent ( $D$ ).<sup>24</sup> Koeficijent ovisi o veličini – molekulskoj masi i obliku, te agregatnom stanju spoja a prema Stokes-Einsteinovoj jednadžbi ovisi i o temperaturi te viskoznosti otapala.

Stvaranje temperaturnih gradijenata uzrokuje stvaranje konvekcijske struje u uzorku i dovodi do pogrešnih mjerenja difuzijskih koeficijenata. Pogreška mjerenja također raste s padom viskoznosti otapala budući da u tom slučaju dolazi do porasta brzine konvekcijskih struja.

Naglo povećanje ili smanjenje gradijenata dovodi do stvaranja Foucaultovih ili vrtložnih struja (engl. *eddy currents*) unutar vodiča izloženog promjenjivom magnetnom polju.<sup>28</sup> Dolazi do stvaranja dodatnog magnetnog polja koje u spektru uzrokuje promjene u fazi, širenje signala ali ujedno i pomake u vanjskom magnetnom polju  $B_0$  koji se očituju kao zvonjava (engl. *ringing*) u spektru. Kako bi se vrtložne struje reducirale primjenjuje se odgoda (engl. *delay*) između kraja posljednjeg gradijenta i početka detekcije signala ili se primjenjuje bipolni gradijent.

Utjecaj konvekcijskih i vrtložnih struja moguće je smanjiti korištenjem pulsnog slijeda PGDSTE-BPP uz upotrebu bipolnih gradijenata (engl. pulse gradient double stimulated echo with bipolar pulse pair) i tri spoil gradijenta.<sup>28</sup> Pulsni slijed PGDSTE ustvari je dvostruko primjenjen PGSTE slijed (engl. pulse gradient stimulated echo). Pulsni slijed metode PGDSTE-

BPP, shematski prikazan na slici 2.5, koristi se za uzorke otopljene u deuteriranom otapalu uz zaključavanje signala čime se kontrolira homogenost i stabilnost magnetnog polja pri čemu bipolni slijed, za razliku od monopolnog, znatno manje narušava zaključavanje signala otapala.



Slika 2.5 Shematski prikaz pulsnog slijeda PGDSTE-BPP.<sup>23</sup>

Difuzijski koeficijent opisuje translacijsku difuziju molekula odnosno miješanje molekula ili atoma kao posljedicu nasumičnog termičkog gibanja. Koeficijent se može izračunati prema Stokes-Einsteinovoj jednadžbi (1.7) koja u obzir uzima Boltzmannovu konstantu ( $k_B$ ), apsolutnu temperaturu ( $T$ ), viskoznost otapala ( $\eta$ ) te hidrodinamički radijus solvatirane molekule ( $R_H$ ) a vrijedi za sferne molekule veće od molekula otapala.

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_H} \quad (1.7)$$

Osim veličine molekule, iz difuzijskih mjerenja može se odrediti i molekulska masa prema jednadžbi (1.8):

$$D = KM^{-\alpha} \quad (1.8)$$

Konstanta  $K$  ovisi o veličini molekule, dok koeficijent  $\alpha$  ovisi o obliku molekule. Jednadžba vrijedi za molekule sfernog oblika i razrijeđene otopine.<sup>6</sup>

Zbog poteškoća prilikom određivanja konstanti  $K$  i  $\alpha$ , Evans i suradnici<sup>26</sup> predložili su prikladniji model za određivanje molekulskih masa:

$$D = \frac{k_B T \left( \frac{3\alpha}{2} + \frac{1}{1+\alpha} \right)}{6\pi\eta \sqrt[3]{\frac{3M_w}{4\pi\rho_{eff}N_A}}}, \quad \alpha = \sqrt[3]{\frac{M_{ws}}{M_w}} \quad (1.9)$$

$$f_{GW} = \left( \frac{3\alpha}{2} + \frac{1}{1+\alpha} \right)^{-1} \quad (1.10)$$

Kombinirajući Stokes-Einsteinovu jednadžbu (1.7) i Gierer-Wirtzov korekcijski faktor (1.10) razvili su model prema kojem difuzijski koeficijent ovisi o Boltzmannovoj konstanti ( $k_B$ ), termodinamičkoj temperaturi ( $T$ ), viskoznosti otapala ( $\eta$ ), molekulskim masama otapala ( $M_{ws}$ ) i asfaltena ( $M_w$ ), Avogadrovoj konstanti ( $N_A$ ) i o efektivnoj gustoći molekule asfaltena ( $\rho_{eff}$ ).

## 2.4. Određivanje stabilnosti nafte i naftnih frakcija

Nestabilnost asfaltena u uzorku sirove nafte i naftnih prerađevina razlog je njihove precipitacije. Precipitacija asfaltena kao posljedicu ima začepljenje transportnih cijevi te ostalih dijelova transportno-rafinerijskog sustava kao što su različite pumpe, grijači te spremnici. Upravo iz tog razloga mnogo je znanstvenih radova sa tom tematikom sudjelovalo u pokušaju boljeg razumijevanja precipitacijskog modela asfaltena uzevši u obzir različitost sastava uzoraka sirove nafte. Većina modela bavi se istraživanjem precipitacije asfaltena u određenom uzorku sirove nafte razrijeđenom određenim otapalom te se kasnije na temelju toga provode flokulacijski testovi uzoraka koji sadrže više namiješanih vrsta sirove nafte.<sup>29</sup>

Topljivost asfaltena ovisi o temperaturi, tlaku i sastava sirove nafte. Asfalteni se u sirovoj nafti nalaze dispergirani u koloidnoj suspenziji zahvaljujući utjecaju smola. Pojava raspršenosti asfaltena u naftama te nastanak koloidne disperzije naziva se još i peptizacija. U slučaju dovoljne količine smola asfalteni ostaju koloidno dispergirani međutim dodatkom alkana ili izoliranjem određene količine smola dolazi do asocijacije odnosno flokulacije molekula asfaltena – nastaju agregati te dolazi do precipitacije. Upravo zbog toga, glavni je cilj odrediti parametre (engl. *insolubility number*, *solubility blending number*) koji opisuju tendenciju kompatibilnosti odnosno inkompatibilnosti određenih vrsta sirove nafte kada se namiješavaju sa nekom drugom vrstom<sup>30</sup>, kao i tendenciju određenog uzorka flokulaciji za koju su Saleh i suradnici<sup>31</sup> pokazali kako pada smanjenjem udjela asfaltena.

Alvarez i suradnici<sup>32</sup> su za određivanje kompatibilnosti dvaju uzoraka sirove nafte koristili elipsometriju. Određivanjem refrakcije uzoraka sirove nafte uspostavljena je poveznica sa gustoćom jediničnog uzorka odnosno smjese nafte. Östlund i suradnici<sup>33</sup> su koristili metodu baziranu na transmitanciji svjetlosti odnosno njenoj promjeni dodatkom n-heptana dok su Sollaimany i Bayandori<sup>34</sup> istraživanjem utjecaja različitih faktora na stabilnost asfaltena kao što je strukturna karakterizacija smola i asfaltena došli do zaključka kako strukturne karakteristike uvelike utječu na stabilnost asfaltena u određenom uzorku.

Generalno, metode kojima se određuje koloidna stabilnost frakcija i produkata nastalih procesom krekiranja možemo podijeliti u dvije skupine. Kod prve skupine riječ je o metodama koje se baziraju na činjenici da se nafta sastoji od zasićenih i aromatskih ugljikovodika te smola i asfaltena (engl. *saturate, aromatic, resin, asphaltene, SARA*). Navedene grupe spojeva se međusobno razlikuju prema polarizabilnosti i polarnosti. Primjeri metoda su indeks koloidne stabilnosti odnosno nestabilnosti kao i metoda koja u analizi kombinira tankoslojnu kromatografiju (TLC, engl. *thin layer chromatography*) te plameno-ionizacijsku detekciju (FID, engl. *flame ionization detection*). Drugu skupinu čine analitičke metode koje se temelje na precipitacijskim reakcijama kao što su Oliensis test te metode P odnosno S-vrijednosti (intrinzične stabilnosti).<sup>29</sup> Nadalje, postoje i automatizirane metode za određivanje S-vrijednosti. Jedna od takvih metoda je standardna metoda ASTM D 7157 (eng. American standard Test Method) koja kvantificira stabilnost uzoraka preko tri parametra, stabilnost kao stupanj peptizacije asfaltena ili ukupna stabilnost (S), aromatičnost smola (So) te aromatičnost asfaltena (Sa).

ASTM D 715735 je metoda koja koristi integrirani automatski laboratorijski uređaj sa optičkim sensorima za detekciju precipitacije asfaltena titracijom sa n-heptanom. Uzorak se na početku titracije homogeniziran toluenom te u jednom trenutku dolazi do nastanka precipitata što optički uređaj očitava kao značajan pad intenziteta svjetlosti kroz uzorak. Trenutak u kojem zbog početka flokulacije asfaltena dolazi do smanjenja intenziteta svjetlosti iz vanjskog izvora kroz uzorak naziva se točka inverzije. Volumen utrošenog n-heptana potrebnog kako bi došlo do flokulacije asfaltena podatak je koji se koristi pri izračunu parametara stabilnosti. S-vrijednost tako označava ukupnu stabilnost uzorka. Ako je  $S > 1$  uzorak se karakterizira kao stabilan, ako vrijedi  $S = 1$  uzorak je blizu flokulacije a ukoliko vrijedi  $S < 1$  uzorak je nestabilan. S-vrijednost karakterizira stabilnost uzorka preko stupnja peptizacije asfaltena. Sa-vrijednost s druge strane karakterizira aromatičnost asfaltena – što je veća aromatičnost, manja je Sa-

vrijednost koja predstavlja mogućnost asfaltena da ostanu koloidno dispergirani. So-vrijednost karakterizira aromatičnost smola i njihovu mogućnost da zadrže asfaltene u otopini. Što je veća aromatičnost, veća je i So-vrijednost.

## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Priprema uzoraka za snimanje

Analizirani su spektri nafte, lakog plinskog ulja, teškog plinskog ulja te atmosferskog i vakuumskog ostatka dobiveni destilacijom tri vrste sirove nafte – domaće sirove nafte, sirove nafte porijeklom iz jugoistočne Azije te sirove nafte porijeklom sa sjeveroistoka Azije.

Na analitičkoj vagi Mettler Toledo XS 105 DU/A s maksimalnom dopuštenom pogreškom od 0,1 mg, odvagano je po 20 mg svake od frakcija pojedine nafte te otopljeno u 0.5 ml deuteriranog kloroforma ( $\text{CDCl}_3$ ). Snimljeni su spektri  $^1\text{H}$  i DOSY NMR na spektrometru NMR Bruker Avance III HD 400 MHz pri 25 °C.

### 3.2. Uvjeti snimanja spektara NMR

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

Spektri  $^1\text{H}$  NMR snimani su na spektrometru Bruker Avance III HD 400 MHz s 5 mm BBO (engl. broadband) direktnom Prodigy krio-probom i z-gradijentnom zavojnicom pri 25°C. Kao referentni signal korišten je tetrametilsilan (TMS), a kao otapalo deuterirani kloroform. Primijenjen je pulsni slijed zg30. Spektri su dobiveni uz 16 snimaka, spektralna širina iznosila je 6009 Hz, a razlučivanje 0,18 Hz.

#### 3.2.2. Uvjeti snimanja spektara DOSY NMR

Spektri DOSY NMR su snimani na instrumentu istih parametara kao i  $^1\text{H}$  NMR pri 25°C, primjenom pulsniog slijeda PGDSTE-BPP uz tzv. 3 spoil gradijenta. Uvjeti mjerenja su bili: 16 snimaka, spektralna širina 5 kHz, razlučivanje 0,61 Hz, odgoda relaksacije  $D1 = 1$  s, duljina trajanja gradijenta  $\delta = 1,4$  ms i eksperimentalno vrijeme trajanja difuzije  $\Delta = 70$  ms. Unutar 16 snimaka snaga gradijentnog pulsa bila je rasponu od 0–0,05 G  $\text{cm}^{-1}$ . Spektri su snimani tri puta za svaki uzorak te su analizirani i obrađeni programom *Dynamic center NMR ver. 2.2*.

### 3.3. Određivanje intrinzične stabilnosti nafte metodom ASTM D 7157-18

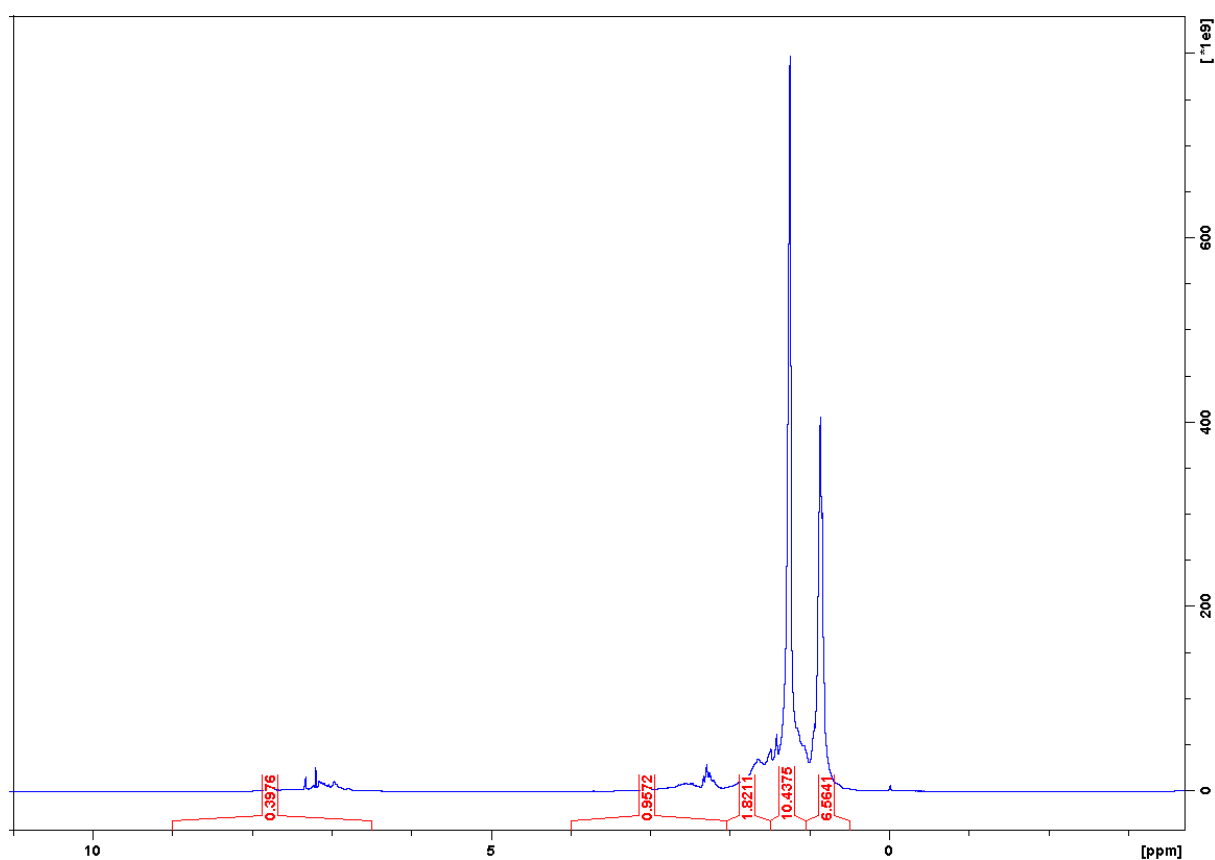
Metodom ASTM D 7157 analizirane su tri vrste sirove nafte - domaća sirova nafta, sirova nafta porijeklom iz jugoistočne Azije te sirova nafta porijeklom sa sjeveroistoka Azije. Metoda koristi integrirani automatski laboratorijski uređaj sa optičkim sensorima za detekciju precipitacije asfaltena iz uzoraka otopljenih u toluenu. Uzorci se otapaju u toluenu te titriraju s n-heptanom do pojave precipitata asfaltena. Optički senzori prate formiranje nakupina asfaltena tokom titracije te se početak flokulacije bilježi kao trenutak kada senzor zabilježi značajan i konstantan pad intenziteta svjetlosti kroz uzorak. Program zatim računa vrijednosti parametara stabilnosti iz vrijednosti dodanog n-heptana, toluena i mase uzorka. S-vrijednost koja izražava stabilnost nafte prikazuje se kao  $(1 + X_{min})$  gdje  $X_{min}$  predstavlja najmanji volumen parafinskog otapala (n-heptana) koji se dodaje u 1g uzorka (nafte) i uzrokuje flokulaciju asfaltena.

## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

Za proučavanje korelacije udjela aromatskih vodika, difuzijskih koeficijenata te samih parametara stabilnosti na agregaciju nafte snimljeni su protonski spektri NMR sirove nafte, lakog i teškog plinskog ulja te atmosferskog i vakuumskog ostatka tri vrste nafte kao i spektri DOSY NMR sirove nafte te su metodom ASTM D 7157 određeni parametri stabilnosti S, Sa i So.

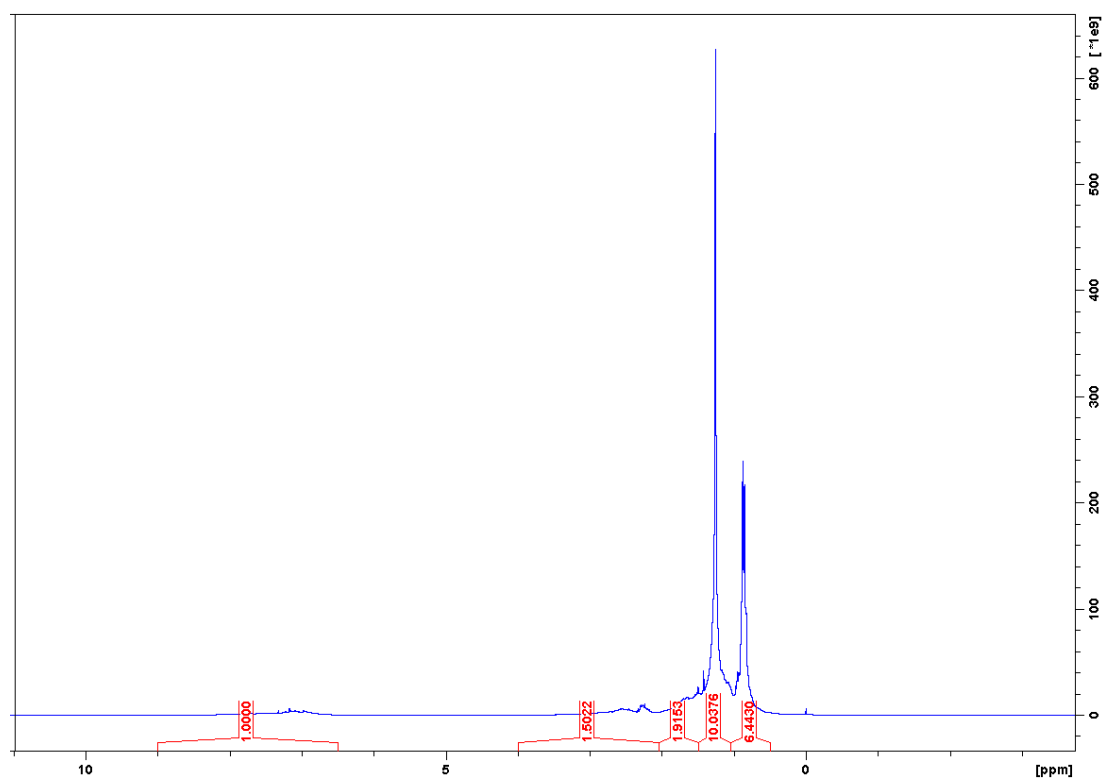
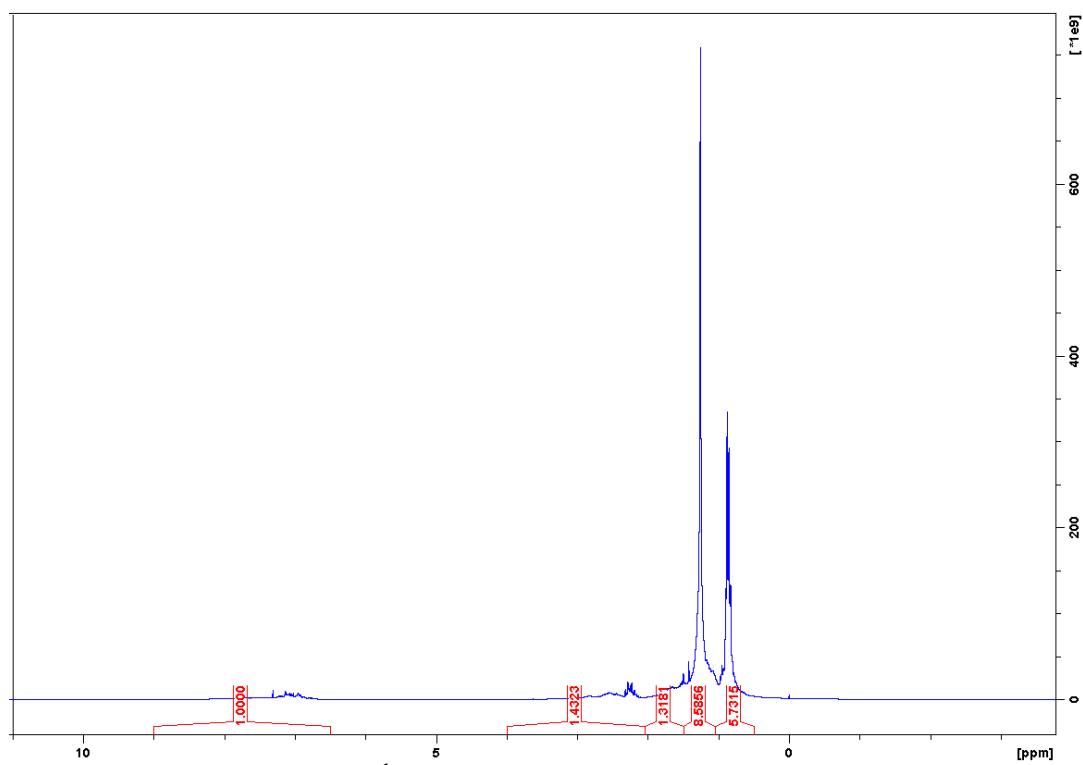
### 4.1. Analiza spektara $^1\text{H}$ NMR

Reprezentativni spektri  $^1\text{H}$  NMR triju analiziranih vrsta nafte prikazani su na slikama 4.1, 4.2 i 4.3. U dodatku se također nalazi karakterističan spektar asfaltena te spektri  $^1\text{H}$  NMR atmosferskog ostatka, vakuumskog ostatka te lakog i teškog plinskog ulja domaće nafte (slike D1-D5).



Slika 4.1. Spektar  $^1\text{H}$  NMR domaće nafte.



Slika 4.2. Spektar  $^1\text{H}$  NMR nafte iz sjeveroistočnog dijela Azije.Slika 4.3. Spektar  $^1\text{H}$  NMR nafte iz jugozapadnog dijela Azije.

Signali pojedinih skupina protona naftnih uzoraka asignirani su prema prethodnim istraživanjima<sup>36</sup> te su u tablici 4.1 definirani kemijski pomaci karakteristični za signale funkcijskih skupina vodika koje su prisutne u uzorcima naftnog porijekla.

Tablica 4.1. Asignacija <sup>1</sup>H NMR kemijskih pomaka analiziranih uzoraka

$\delta$ / ppm	H-atom
6,50–9,00	Aromatski vodici
2,05–4,00	Parafinske i naftenske skupine $\alpha$ -CH, $\alpha$ -CH <sub>2</sub> i $\alpha$ -CH <sub>3</sub>
1,50–2,05	Parafinska skupina CH, naftenske skupine $\beta$ -CH <sub>2</sub> i $\beta$ -CH
1,05–1,50	$\beta$ -CH <sub>3</sub> , parafinska skupina CH <sub>2</sub> , $\beta$ -CH <sub>2</sub> i $\beta$ -CH
0,5–1,05	Izolirana ili terminalna skupina CH <sub>3</sub> ; $\gamma$ -CH <sub>3</sub>

Detaljnija asignacija protonskog spektra naftnih uzoraka prikazana je u tablici 4.2 te su navedene karakteristične funkcijske skupine i pripadni kemijski pomaci.<sup>5</sup>

Tablica 4.2 Asignacija kemijskih pomaka protona naftnih uzoraka

$\delta$ /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 CH <sub>2</sub> skupina
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, $\beta$ -CH <sub>2</sub>

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

Zbog složenosti naftnih uzorka u analiziranim uzorcima nije bilo moguće asignirati pojedinačne H atome već skupine protona u aromatskim i alifatskim dijelovima molekule. Područje kemijskih pomaka u rasponu 6,0–9,0 ppm odgovara aromatskim protonima.

Aromatsko područje spektra može se podijeliti na monoaromatske i poliaromatske vodike. U području spektra od 7.2 – 9.0 ppm nalaze se poliaromatski protoni kondenziranih aromatskih prstenova te je to dodatan razlog kompleksnosti protonskih spektara naftnih uzoraka koji otežava identifikaciju. Područje zasićenih ugljikovodika podijeljeno je na područja definirana u tablici 4.1. Taj dio spektra podijeljen je u 4 područja, vodici u parafinskim i naftenskim  $\alpha$ -CH,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub> i  $\alpha$ -CH<sub>3</sub>, vodici u parafinskim CH i naftenskim  $\beta$ -CH<sub>2</sub> i  $\beta$ -CH, vodici u  $\beta$ -CH<sub>3</sub> i parafinskim CH<sub>2</sub>,  $\beta$ -CH<sub>2</sub> i  $\beta$ -CH te izolirana ili terminalna skupina CH<sub>3</sub>;  $\gamma$ -CH<sub>3</sub>.

U svrhu dobivanja udjela aromatskih vodika integrirane su površine ispod signala pri čemu je za integral područja kemijskih pomaka koje odgovara aromatskim protonima uzeta jedinična vrijednost. Rezultati su prikazani u tablici 4.3.

Tablica 4.3. Integrirane vrijednosti protonskih spektara NMR nafte A, B i C. Redom su prikazane vrijednosti za sirovu naftu (S), atmosferski ostatak (AO), vakuum ostatak (VO), vakuum lako plinsko ulje (VLPU) te vakuum teško plinsko ulje (VTPU).

A	S	AO	VO	VLPU	VTPU
<b>Aromatski vodici</b>	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
<b>Parafinske i naftenske skupine <math>\alpha</math>-CH, <math>\alpha</math>-CH<sub>2</sub> i <math>\alpha</math>-CH<sub>3</sub></b>	1,34	1,60	2,31	1,41	1,74
<b>Parafinska skupina CH, naftenske skupine <math>\beta</math>-CH<sub>2</sub> i <math>\beta</math>-CH</b>	1,89	1,84	1,84	1,97	2,25
<b><math>\beta</math>-CH<sub>3</sub>, parafinska skupina CH<sub>2</sub>, <math>\beta</math>-CH<sub>2</sub> i <math>\beta</math>-CH</b>	10,46	10,33	7,44	13,83	13,19
<b>Izolirana ili terminalna skupina CH<sub>3</sub>; <math>\gamma</math>-CH<sub>3</sub></b>	6,66	4,52	2,99	5,70	5,72
B	S	AO	VO	VLPU	VTPU

Aromatski vodici	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Parafinske i naftenske skupine $\alpha$ -CH, $\alpha$ -CH <sub>2</sub> i $\alpha$ -CH <sub>3</sub>	1,50	1,72	1,59	1,51	1,63
Parafinska skupina CH, naftenske skupine $\beta$ -CH <sub>2</sub> i $\beta$ -CH	1,92	1,73	1,46	1,72	1,85
$\beta$ -CH <sub>3</sub> , parafinska skupina CH <sub>2</sub> , $\beta$ -CH <sub>2</sub> i $\beta$ -CH	10,04	8,76	6,59	10,74	10,60
Izolirana ili terminalna skupina CH <sub>3</sub> ; $\gamma$ -CH <sub>3</sub>	6,44	4,32	3,02	5,75	5,55
<b>C</b>	<b>S</b>	<b>AO</b>	<b>VO</b>	<b>VLPU</b>	<b>VTPU</b>
Aromatski vodici	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Parafinske i naftenske skupine $\alpha$ -CH, $\alpha$ -CH <sub>2</sub> i $\alpha$ -CH <sub>3</sub>	1,43	2,67	1,88	1,62	1,77
Parafinska skupina CH, naftenske skupine $\beta$ -CH <sub>2</sub> i $\beta$ -CH	1,32	2,19	1,53	1,50	1,71
$\beta$ -CH <sub>3</sub> , parafinska skupina CH <sub>2</sub> , $\beta$ -CH <sub>2</sub> i $\beta$ -CH	8,59	8,28	5,34	9,97	8,73
Izolirana ili terminalna skupina CH <sub>3</sub> ; $\gamma$ -CH <sub>3</sub>	5,73	3,40	2,31	4,95	4,17

Iz dobivenih vrijednosti vidljiv je trend smanjenja udjela vodika u području spektra gdje rezoniraju protoni terminalne kemijske skupine CH<sub>3</sub> od lakog plinskog ulja preko teškog plinskog ulja i atmosferskog ostatka sve do vakuumske ostatka. Također, očigledno je povećanje udjela aromatskih vodika, a samim time i vodika vezanih na alfa-ugljikov atom. Uz to, iz tablice vidimo kako je udio aromatskih vodika, odnosno aromatskih struktura u ukupnom sastavu najmanji kod domaće nafte, nešto veći kod nafte porijeklom iz sjeveroistočne Azije, a najveći kod nafte porijeklom iz jugozapadne Azije.

Iz tablice je nakon toga određen udio aromatskih odnosno alifatskih vodika u uzorcima sirove nafte te su podaci uspoređeni sa rezultatima dobivenim analizom parametara stabilnosti metodom ASTM D 7157. Glavna je pretpostavka opet bila kako se signali svih aromatskih vodika prisutnih u uzorcima nafte nalaze u području od 6.5 – 9.0 ppm.

## 4.2. Analiza parametara stabilnosti

Metodom ASTM D 7157-18 određena je stabilnost uzorka nafte. Dobivene su vrijednosti za ukupnu stabilnost (S), stabilnost asfaltena (Sa) i stabilnost smola (So), Također su za uzorke nafte određeni maseni udjeli asfaltena standardnom metodom ASTM D 6560-17. Udjeli aromatskih protona, odnosno aromatičnost, dobivena je iz spektara  $^1\text{H}$  NMR pomoću jednadžbe 4.1.

$$\% \text{Har} = \frac{\text{Har}}{\text{Har} + \text{Halif}} \quad (4.1)$$

Dobiveni rezultati prikazani su u tablici 4.4.

Tablica 4.4 Rezultati analize stabilnosnih parametara triju uzoraka nafte metodom ASTM D 7157. Analizirane su nafte A, B i C.

uzorak	Har %	Asph $\omega/\omega$	Sa	So	S
A	4,68	0,8	0,77	1,07	4,61
B	4,78	1,33	0,78	0,64	2,92
C	5,53	3,21	0,74	0,59	2,25

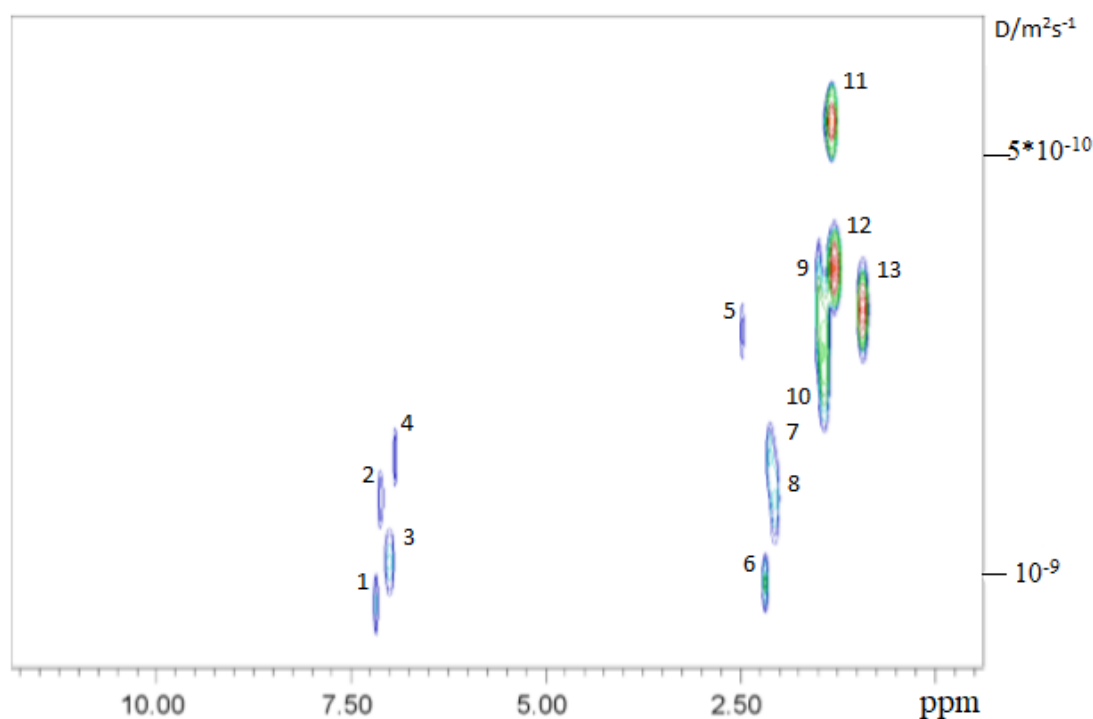
Vrijednost stabilnosti nafte se, prema literaturi, proglašava kritičnom ukoliko je S-vrijednost manja od 1.40. U rasponu od 1.40 do 2.00 stabilnost nafte je vrlo loša, a od 2.00 do 2.50 loša. Prosječna razina stabilnosti nafte odgovara rasponu S-vrijednosti između 2.50 i 3.50. Između 3.50 i 4.00 stabilnost nafte je dobra, a iznad 4.00 vrlo dobra.<sup>37</sup> Razinu stabilnosti domaće nafte kojoj je pripadajuća S-vrijednost od 4,61 tako možemo okarakterizirati vrlo dobrom, dok je kod azijskih nafte razina stabilnosti bitno manja, kod nafte iz sjeveroistočne Azije tek prosječna, a kod nafte porijeklom sa jugozapada Azije loša.

Dobiveni rezultati pokazuju da se povećanjem udjela asfaltena (tablica 4.4) smanjuje vrijednost ukupne stabilnosti uzorka nafte što ukazuje na mogućnost jače flokulacije pri nižim koncentracijama. Također, parametar So koji karakterizira aromatičnost smola i njihovu mogućnost da zadrže asfaltene u otopini pada s porastom masenog udjela asfaltena odnosno padom S-vrijednosti. Analizom omjera aromatskih i alifatskih vodika u ukupnom sastavu sirove nafte vidljivo je kako porastom udjela aromatskih vodika dolazi do smanjenja svih

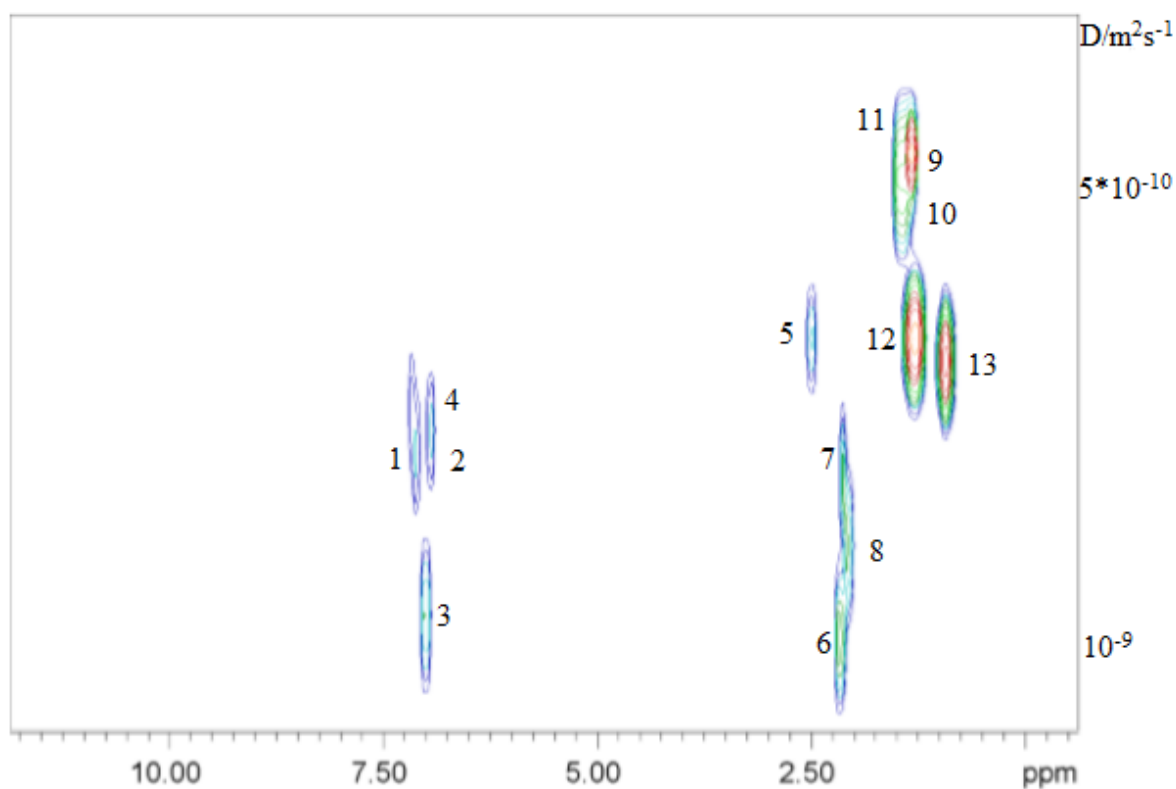
parametara stabilnosti. Nafta s najvećim udjelom aromatskih vodika ima najmanju stabilnost. Porastom udjela aromatskih struktura u pojedinom uzorku nafte lakše dolazi do flokulacije.

### 4.3. Analiza spektara DOSY NMR

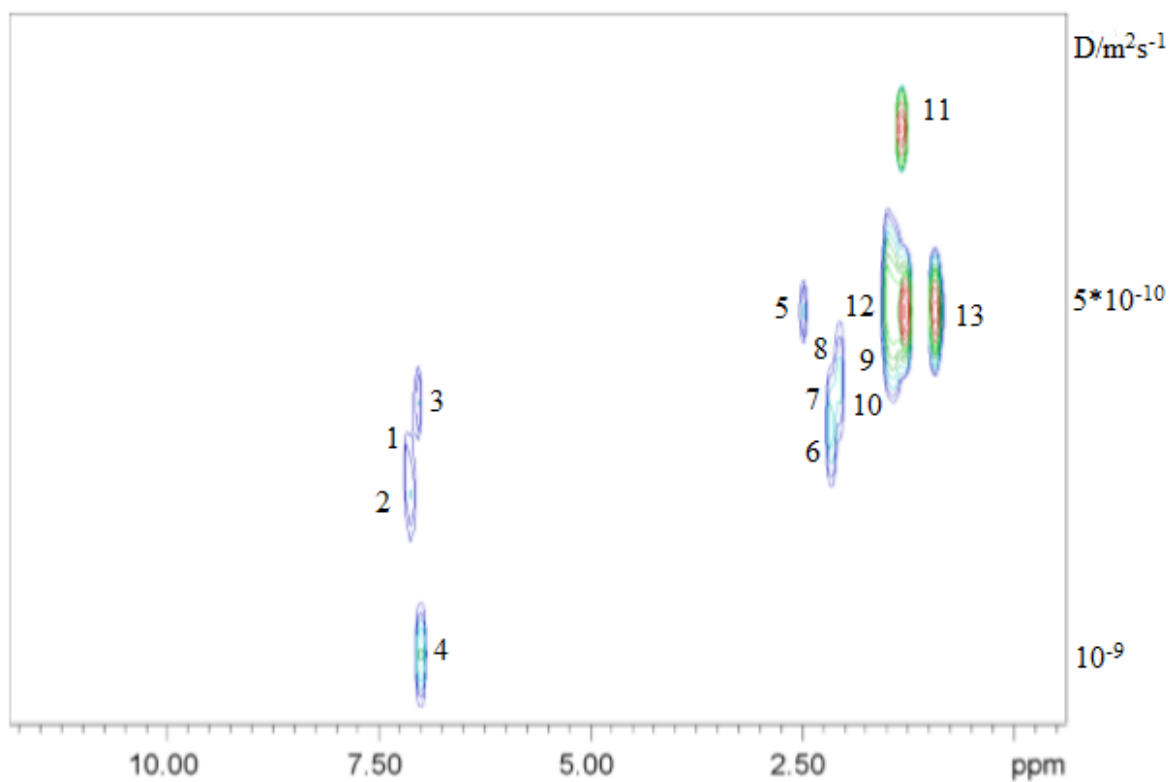
S obzirom na preklapanje različitih vrsta signala u spektrima  $^1\text{H}$  NMR snimljeni su dvodimenzijски spektri DOSY NMR uzoraka. Tehnika DOSY NMR omogućuje jasno odvajanje signala komponenti obzirom na različite vrijednosti difuzijskih koeficijenata. Analizom spektara DOSY NMR dobivaju se difuzijski koeficijenti kojima se mjeri mobilnost molekula u otopini. Ona ovisi o veličini, masi i obliku molekule te stupnju agregacije. Za razliku od aromatskih protona toluena, signali aromatskih protona uzoraka vrlo su slabi. Iz toga se može zaključiti kako uzorci ne posjeduju veliki broj aromatskih protona. To se može objasniti visokom supstituiranošću aromatskih prstenova. Na slikama 4.4, 4.5 i 4.6 prikazani su karakteristični spektri DOSY NMR



Slika 4.4. Spektar DOSY NMR domaće nafte.



Slika 4.5. Spektar DOSY NMR nafte porijeklom iz sjeveroistočne Azije.



Slika 4.6. Spektar DOSY NMR nafte porijeklom iz jugozapadne Azije.

Kod sve tri vrste nafte jasno su vidljivi signali koji se nalaze pri različitim kemijskim pomacima ali posjeduju gotovo identičnu vrijednost difuzijskih koeficijenata. U tablici 4.5 su prikazani rezultati analize gore navedenog spektra DOSY NMR domaće nafte. Navedeni su broj NMR signala u spektru, kemijski pomak, mjerena vrijednost difuzijskih koeficijenata iz tri mjerenja te uprosječena vrijednost difuzijskog koeficijenta.

Tablica 4.5. Rezultati dobiveni analizom spektara DOSY NMR nafte A.

NMR signal	$\delta/\text{ppm}$	$D/\text{m}^2\text{s}^{-1}\text{E}-10$
2	7,11	10,25
3	6,99	11,75
4	6,93	8,98
5	2,48	7,08
6	2,17	11,80
7	2,12	9,27
8	2,06	10,03
9	1,49	6,75
10	1,43	7,41
11	1,34	4,81
12	1,30	6,54
13	0,93	6,94

Signali 3 i 6, 2 i 8 te 4 i 7 nalaze se pri različitim vrijednostima kemijskog pomaka ali postoji veza između tih signala u difuzijskoj domeni. Također, signal 11, u odnosu na ostale signale ima vrlo malu vrijednost difuzijskog koeficijenta. Mala vrijednost difuzijskog koeficijenta sugerira kako je riječ o molekuli velike molekulske mase. U tablicama 4.6 i 4.7 prikazani su i rezultati analize gore navedenih spektara DOSY NMR nafte sa sjeveroistočnog i jugozapadnog dijela Azije. U oba slučaja jasno je vidljivo kako signali označeni brojem 11 vrijednošću difuzijskog koeficijenta bitno odskakuju od ostalih signala.

Tablica 4.6. Rezultati dobiveni analizom spektara DOSY NMR nafte B.

NMR signal	$\delta/\text{ppm}$	$D/\text{m}^2\text{s}^{-1}\text{E}-10$
2	7,11	6,12
3	6,99	7,99
4	6,93	5,92
5	2,50	5,04



<b>6</b>	2,17	8,29
<b>7</b>	2,12	6,40
<b>8</b>	2,07	7,03
<b>9</b>	1,49	3,90
<b>10</b>	1,43	3,94
<b>11</b>	1,33	3,78
<b>12</b>	1,30	5,18
<b>13</b>	0,93	5,31

Tablica 4.7. Rezultati dobiveni analizom spektara DOSY NMR nafte C.

<b>NMR signal</b>	<b><math>\delta</math>/ppm</b>	<b><math>D/m^2s^{-1}E-10</math></b>
<b>2</b>	7,10	7,46
<b>3</b>	7,02	6,26
<b>4</b>	6,99	9,81
<b>5</b>	2,49	5,30
<b>6</b>	2,17	6,57
<b>7</b>	2,13	6,48
<b>8</b>	2,06	6,05
<b>9</b>	1,49	5,06
<b>10</b>	1,43	5,24
<b>11</b>	1,33	3,85
<b>12</b>	1,30	5,21
<b>13</b>	0,93	5,38

Nakon toga, u svrhu bolje mogućnosti uspoređivanja triju različitih uzoraka nafte, a na temelju prethodno određenih difuzijskih koeficijenata procijenjeni su hidrodinamički radijusi te molekulske mase.

Zbog kompleksnosti uzorka i činjenici kako se nafte, a tako i asfalteni, ovisno o porijeklu razlikuju po kemijskom sastavu, masi i veličini, istraživanja na području određivanja kemijske strukture, molekulske mase i veličine monomera asfaltena i dalje ne polučuju jednoznačne rezultate.

Prema Yen-Mullinsovom modelu, molekulska masa monomera asfaltena procijenjena je na 500-1000 g mol<sup>-1</sup>. Masa monomera asfaltena koji se sastoji od jedne ili dvije molekule PAH tako može iznositi od 500 pa do gotovo 2000 Da.

Kao i u najvećem broju istraživanja baziranih na određivanju difuzijskih parametara asfaltena, za određivanje hidrodinamičkih radijusa monomera i agregata asfaltena korištena je

Stokes-Einsteinova jednadžba čija je pretpostavka kako je riječ o makromolekulama sfernog oblika. Hidrodinamički radijusi su tako dobiveni uvrštavanjem vrijednosti difuzijskih koeficijenata u jednadžbu 1.7 zajedno sa vrijednostima Boltzmannove konstante  $k_B = 1,3806 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ , termodinamičke temperature  $T = 298,15 \text{ K}$  i viskoznosti otapala  $\eta = 6,02 \times 10^{-4} \text{ Pa s}$ , dok je za izračun molekulske mase monomera i agregata asfaltena primjenjen model kojeg su predložili Evans i suradnici.<sup>26</sup> Pored gore navedenih vrijednosti Boltzmannove konstante, termodinamičke temperature i viskoznosti otapala u jednažbu 1.9 su dodatno uvršteni: molekulska masa toluena  $M_w = 100,19 \text{ g mol}^{-1}$ , Avogadrova konstanta  $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  i efektivna gustoća  $\rho_{\text{eff}} = 619 \text{ kg m}^{-3}$ . Rezultati su prikazani u niže navedenim tablicama 4.8, 4.9 i 4.10.

Tablica 4.8. Hidrodinamički radijusi i molekulske mase dobivene analizom spektara DOSY NMR nafte A uz pripadne vrijednosti difuzijskih koeficijenata pri odgovarajućim kemijskim pomacima.

NMR signal	$\delta/\text{ppm}$	$D/\text{m}^2\text{s}^{-1}\text{E-10}$	$R_H/\text{m}$	$M/\text{gmol}^{-1}$
2	7,11	10,25	3,88E-10	299,70
3	6,99	11,75	3,38E-10	228,30
4	6,93	8,98	4,43E-10	392,70
5	2,48	7,08	5,61E-10	646,70
6	2,17	11,80	3,37E-10	226,40
7	2,12	9,27	4,29E-10	367,90
8	2,06	10,03	3,96E-10	313,40
9	1,49	6,75	5,89E-10	716,80
10	1,43	7,41	5,37E-10	587,50
11	1,34	4,81	8,26E-10	1527,50
12	1,30	6,54	6,08E-10	769,00
13	0,93	6,94	5,73E-10	675,10

Tablica 4.9. Hidrodinamički radijusi i molekulske mase dobivene analizom spektara DOSY NMR nafte B uz pripadne vrijednosti difuzijskih koeficijenata pri odgovarajućim kemijskim pomacima.

NMR signal	$\delta/\text{ppm}$	$D/\text{m}^2\text{s}^{-1}\text{E}-10$	RH/m	M/gmol-1
2	7,10	7,46	5,33E-10	579,10
3	7,02	6,26	6,35E-10	844,80
4	6,99	9,81	4,05E-10	327,80
5	2,49	5,30	7,51E-10	1226,80
6	2,17	6,57	6,05E-10	760,10
7	2,13	6,48	6,14E-10	784,60
8	2,06	6,05	6,57E-10	910,70
9	1,49	5,06	7,86E-10	1360,10
10	1,43	5,24	7,59E-10	1256,20
11	1,33	3,85	1,03E-09	2575,40
12	1,30	5,21	7,63E-10	1272,60
13	0,93	5,38	7,39E-10	1183,50

Tablica 4.10. Hidrodinamički radijusi i molekulske mase dobivene analizom spektara DOSY NMR nafte C uz pripadne vrijednosti difuzijskih koeficijenata pri odgovarajućim kemijskim pomacima.

NMR signal	$\delta/\text{ppm}$	$D/\text{m}^2\text{s}^{-1}\text{E}-10$	RH/m	M/gmol-1
2	7,11	6,12	6,49E-10	887,90
3	6,99	7,99	4,97E-10	499,80
4	6,93	5,92	6,72E-10	956,60
5	2,50	5,04	7,89E-10	1372,40
6	2,17	8,29	4,79E-10	463,00
7	2,12	6,40	6,21E-10	804,00
8	2,07	7,03	5,65E-10	656,00
9	1,49	3,90	1,02E-09	2492,00
10	1,43	3,94	1,01E-09	2437,00
11	1,33	3,78	1,05E-09	2696,20
12	1,30	5,18	7,67E-10	1287,70
13	0,93	5,31	7,48E-10	1217,40

Iz tablica je vidljivo kako su vrijednosti hidrodinamičkih radijusa u području nanometarskog reda veličine dok je kod molekulske mase riječ o rasponu od svega 300 pa do preko 2500  $\text{gmol}^{-1}$ . Ako pretpostavimo da se signali asfaltene nalaze pri kemijskom pomaku od

1,33 ppm (riječ je o signalu 11 u sva tri DOSY spektra), prema izmjerenim vrijednostima difuzijskih koeficijenata za te signale možemo pretpostaviti da kod domaće nafte i dalje nije došlo do flokulacije asfaltena. U prilog tome ide i činjenica kako hidrodinamički radijus monomera asfaltena iznosi maksimalno 1,5 nm dok je kod domaće nafte najveća mjerena vrijednost hidrodinamičkog radijusa 0,83 nm. Kod nafte porijeklom iz sjeveroistočne i jugozapadne Azije usporedba eksperimentalno dobivene molekulske mase i literaturno navedenog raspona molekulske mase monomera asfaltena upućuje na to kako je došlo do početka stvaranja agregata asfaltena. Literaturno zabilježen hidrodinamički radijus agregata asfaltena iznosi približno 2 nm dok su eksperimentalno dobivene vrijednosti hidrodinamičkog radijusa kod nafte porijeklom iz Azije 1,03 odnosno 1,05 nm. Razlog tome može biti činjenica kako su u uzorcima nafte prisutne različite vrste asfaltena s obzirom da je riječ o vrlo kompleksnim vrstama spojeva. Osim toga razlog mogu biti različite intermolekulske interakcije koje se ostvaruju između molekula asfaltena.

U tablici 4.11. su prikazane matematičkim modelom pretpostavljene mase agregata asfaltena te istoj nafti pripadni stabilnosni parametar S-vrijednost.

Tablica 4.11. Pretpostavljena molekulska masa agregata asfaltena prisutnih u naftama A, B i C te svakoj nafti pripadajući parametar stabilnosti S.

uzorak	M/gmol-1	S
A	1527,5	4,61
B	2575,4	2,92
C	2696,2	2,25

S-vrijednost, odnosno intrinzična stabilnost, vrijednost je koja izražava stabilnost nafte određivanjem stupnja peptizacije asfaltena u smjesi odnosno pojave raspršenosti asfaltena u nafti te nastanak koloidne disperzije. S početkom flokulacije asfaltena odnosno porastom molekulske mase nastalih agregata asfaltena dolazi do pada stabilnosti određene nafte što se očituje padom S-vrijednosti. Domaću naftu tako možemo okarakterizirati kao najstabilniju jer je mogućnost flokulacije asfaltena u rizičnim uvjetima kod nje najmanja. Nafte s visokim S-vrijednostima, kao što je S-vrijednost domaće nafte, u slučaju miješanja će vrlo vjerojatno zadržati prisutne asfaltene u peptiziranom stanju odnosno neće doći do stvaranja taloga.

za svaku od analiziranih nafte.

## § 5. ZAKLJUČAK

Analizom spektara  $^1\text{H}$  NMR dobiven je uvid u sastav uzoraka nafte različitog geografskog porijekla, nafta iz domaćeg nalazišta, nafta iz sjeveroistočne Azije i nafta iz jugozapadne Azije. Zbog kompleksnosti uzoraka te preklapanja različitih vrsta signala snimljeni su i analizirani spektri DOSY NMR koji daju bolje razlučivanje i omogućuju identifikaciju pojedinih komponenti sustava.

Iz vrijednosti difuzijskih koeficijenata procijenjen je hidrodinamički radijus prema Stokes-Einsteinovoj jednadžbi. Pod pretpostavkom kako se signali asfaltena nalaze pri 1,33 ppm, za monomere asfaltena dobivena je vrijednost hidrodinamičkog radijusa od 0,83 nm dok je za agregate izmjerena vrijednost bila 1,05 nm.

Prema Gierer-Wirtzovom modelu procijenjene su i molekulske mase monomera i agregata asfaltena. Masa monomera domaće nafte iznosila je 1527,50 Da dok je kod nafti porijeklom iz sjeveroistočne odnosno jugozapadne Azije došlo do stvaranja agregata čije se mase iznosile 2575,40 odnosno 2696,20.

Metodom ASTM D 7157 određeni su intrinzični parametri stabilnosti S, So i Sa za navedene tri vrste sirove nafte dok je metodom ASTM D 6560 određen maseni udio asfaltena u pojedinom uzorku te su dobiveni parametri korelirani sa podacima dobivenim analizom spektara  $^1\text{H}$  te DOSY NMR.

Smanjenjem udjela aromatskih protona došlo je do povećanja vrijednosti parametra stabilnosti S što je u skladu sa izračunatim masama. Iz navedenog se može zaključiti da je domaća nafta kvalitetnija od nafti porijeklom iz sjeveroistočne odnosno jugozapadne Azije, a time pogodnija za procese miješanja.

Uzevši u obzir činjenicu da se tehnike NMR neprekidno razvijaju sigurno je da će u budućnosti analiza nafte i njenih komponenti postati točnija, brža i učinkovitija.

## § 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

<b>AFM</b>	– mikroskop atomskih sila, engl. <i>atomic force microscope</i>
<b>AO</b>	– atmosferski ostatak
<b>API</b>	– engl. <i>American Petroleum Institute</i>
<b>APT</b>	– engl. <i>attached proton test</i>
<b>ASTM</b>	– engl. <i>American Standard Test Method</i>
<b>CCC</b>	– kritična koncentracija za nastanak klastera, engl. <i>critical cluster concentration</i>
<b>CNAC</b>	– kritična koncentracija za nastanak nanoagregata, engl. <i>critical nanoaggregation concentration</i>
<b>COSY</b>	– engl. <i>correlation spectroscopy</i>
<b>CP-MAS</b>	– engl. <i>cross polarization magic angle spinning</i>
<b>DEPT</b>	– engl. <i>distortionless enhancement by polarisation transfer</i>
<b>DOSY</b>	– engl. <i>diffusion-ordered spectroscopy</i>
<b>FCS</b>	– fluorescentna korelacijska spektroskopija, engl. <i>fluorescence correlation spectroscopy</i>
<b>FID</b>	– detekcija plamenom ionizacijom, engl. <i>flame ionization detection</i>
<b>FT-ICR-MS</b>	– analizator mase ionsko-ciklotronske rezonancije uz Fourierovu transformaciju, engl. <i>Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry</i>
<b>HETCOR</b>	– engl. <i>heteronuclear correlation</i>
<b>HMBC</b>	– engl. <i>heteronuclear multiple bond correlation</i>
<b>HSQC</b>	– engl. <i>heteronuclear single quantum coherence</i>
<b>INEPT</b>	– engl. <i>insensitive nuclei enhanced by polarisation transfer</i>
<b>IR</b>	– infracrvena spektroskopija engl. <i>infrared spectroscopy</i>
<b>L<sup>2</sup>-MS</b>	– engl. <i>two step laser mass spectrometry</i>

<b>NMR</b>	– nuklearna magnetna rezonancija, engl. <i>nuclear magnetic resonance spectroscopy</i>
<b>PAH</b>	– policiklički aromatski prsten, engl. <i>polycyclic aromatic hydrocarbon</i>
<b>PFG</b>	– engl. <i>pulse-field gradients</i>
<b>PGDSTE-BPP</b>	– <i>pulse gradient double stimulated echo with bipolar pulse pair</i>
<b>PGSTE</b>	– <i>pulse gradient stimulated echo</i>
<b>SANS</b>	– tehnika raspršenja neutronskega zračenja pod malim kutom, engl. <i>small-angle neutron scattering</i>
<b>SARA</b>	– engl. <i>saturate, aromatic, resin, asphaltene</i>
<b>SAXS</b>	– tehnika raspršenja rendgenskega zračenja pod malim kutom, engl. <i>small-angle X-ray scattering</i>
<b>SSFE</b>	– engl. <i>steady-state fluorescence emission</i>
<b>STM</b>	– pretražni mikroskop s tuneliranjem, engl. <i>scanning tunneling microscope</i>
<b>TLC</b>	– tankoslojna kromatografija, engl. <i>thin layer chromatography</i>
<b>TMS</b>	– tetrametilsilan
<b>TOCSY</b>	– engl. <i>total correlation spectroscopy</i>
<b>TRFD</b>	– vremenski razlučena fluorescencijska depolarizacija, engl. <i>time resolved fluorescence depolarization</i>
<b>UV-Vis</b>	– spektroskopija u ultraljubičastom i vidljivom području, engl. <i>ultraviolet-visible spectroscopy</i>
<b>VLPU</b>	– vakuum lako plinsko ulje
<b>VO</b>	– vakuum ostatak
<b>VTPU</b>	– vakuum teško plinsko ulje
<b>XPS</b>	– rendgenska fotoelektronska spektroskopija, engl. <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>

## § 7. LITERATURNI IZVORI

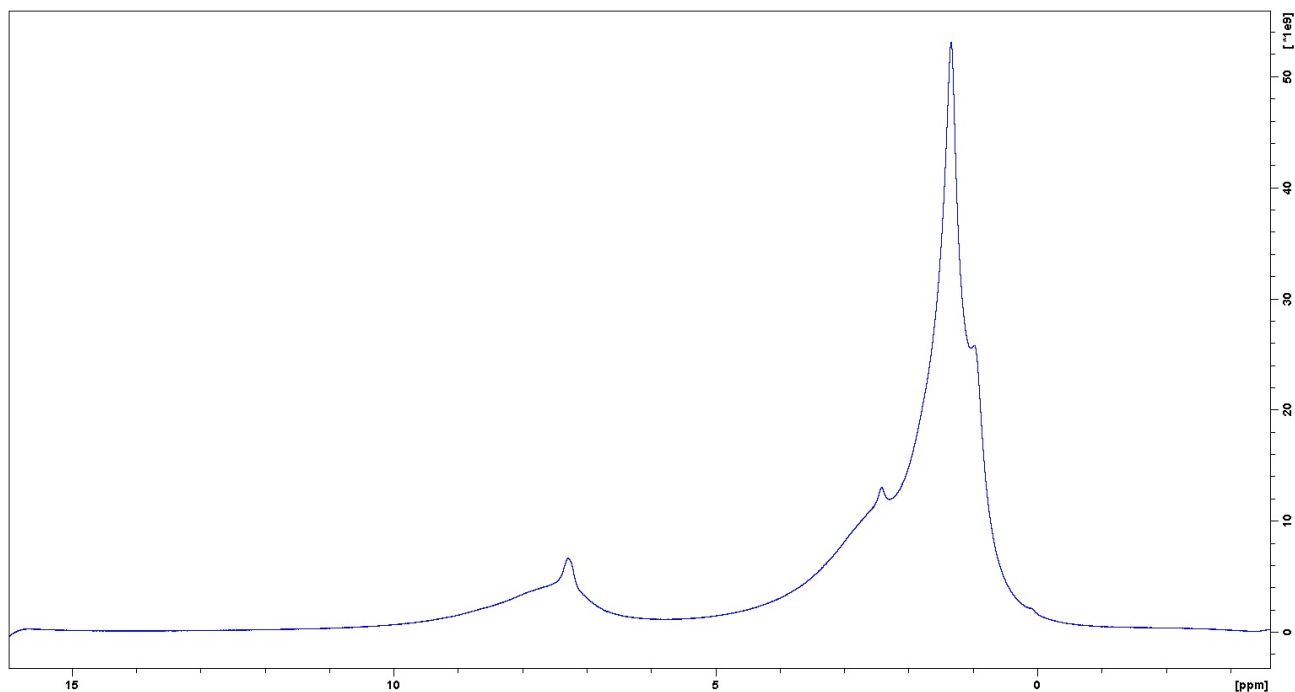
1. E. Cerić, *Nafta, procesi i proizvodi*, IBC d.o.o., Sarajevo, 2012, str. 1–90.
2. <https://corporatefinanceinstitute.com/resources/knowledge/economics/crude-oil-overview/> (datum pristupa 5. veljače 2020.)
3. A. M. McKenna, L. J. Donald, J. E. Fitzsimmons, P. Juyal, V. Spicer, K. G. Standing, A. G. Marshall, R.P. Rodgers, *Energy Fuels* **27** (2013) 1246–1256.
4. L. S. Chinelatto Júnior, S. M. C. Menzes, H. Angeli Honorato, M. C. K. Oliveira, L. C. C. Marques, *Energy Fuels* **32** (2018) 2793–2800.
5. D. Molina, V. E. Ariza, J. C. Poveda, *Energy Fuels* **31** (2017) 133–139.
6. E. Durand, M. Clemancey, J. Lancelin, J. Verstraete, D. Espinat, A. Quoineaud, *Energy Fuels* **24** (2010) 1051–1062.
7. 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.
8. G. C. Klein, S. Kim, R. P. Rodgers, A. G. Marshall, *Energy Fuels* **26** (2006) 1965–1972.
9. P. M. Spiecker, K. L. Gawrys, C. B. Trail, P. K. Kilpatrick, *Physicochem. Eng. Aspects* **220** (2003) 9–27.
10. B. Schuler, G. Meyer, D. Pena, O. C. Mullins, J. Gross, *J. Am. Chem. Soc.* **137** (2015) 9870–9876.
11. J. M. Sheremata, M. R. Gray, H. D. Dettman, W. C. McCaffrey, *Energy Fuels* **18** (2004) 1377–1384.
12. R. D. Majumdar, M. Gerken, R. Mikula, P. Hazendonk, *Energy Fuels* **27**(11) (2013) 6528–6537.
13. I. N. Evdokimov, A. A. Fesan, A. P. Losev, *Energy Fuels* **30** (2016) 8226–8335.
14. I. N. Evdokimov, A. A. Fesan, A. P. Losev, *Energy Fuels* **31** (2017) 1370–1375.
15. M. R. Gray, R. R. Tykwinski, J. M. Stryker, X. Tan, *Energy Fuels* **25** (2011) 3125–3134.
16. R. Souza, D. E. Nicodem, S. J. Garden, J. R. Correa, *Energy Fuels* **24** (2010) 1135–1138.
17. D. S. Pinkston, P. Duan, V. A. Gallardo, S. C. Habicht, X. Tan, K. Qian, M. R. Gray, K. Mullen, H. I. Kenttämaa, *Energy Fuels* **23** (2009) 5564–5570.
18. A. M. McKenna, A. G. Marshall, R. P. Rodgers, *Energy Fuels* **27** (2013) 1257–1267.



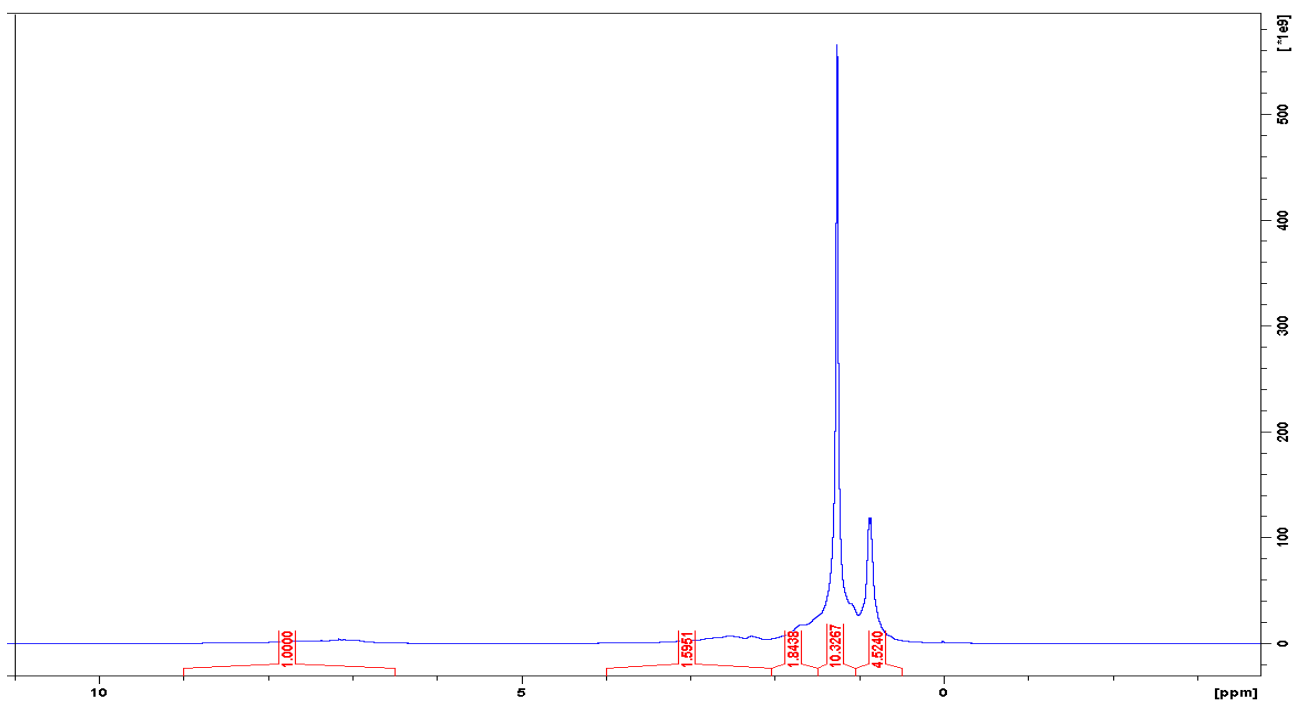
19. I. Mikulandra, Praćenje utjecaja koncentracije i magnetnog polja na agregaciju asfaltena pomoću spektroskopije NMR, diplomski rad, Zagreb, 2018.
20. M. Kveštak, *Istraživanje agregacije asfaltena iz uzoraka teške nafte pomoću spektroskopije DOSY NMR*, diplomski rad, Zagreb, 2017.
21. R. P. Rodgers, A. M. McKenna, *Anal. Chem.* **83** (2011) 4665–4687.
22. P. Novak, T. Jednačak, *Strukturalna analiza spojeva spektroskopskim metodama*, TIVA, Varaždin, 2013, str. 5–24.
23. J. C. Edwards, *Applications of NMR Spectroscopy in Petroleum Chemistry, Chapter 16 in 'Spectroscopic Analysis of Petroleum Products and Lubricants*, ASTM International, 2011.
24. J. P. Vuković, T. Hrenar, P. Novak, M. Friedrich, J. Plavec, *Energy Fuels* **31** (8) 8095–8101.
25. T. D. W. Claridge, *High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry*, Elsevier, 2009, str. 20–32, 303–320.
26. R. Evans, Z. Deng, A. K. Rogerson, A. S. McLachlan, J. J. Richards, M. Nillson, G. A. Morris, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** (2013) 3199–3202.
27. E. Durand, M. Clemancey, A. Quoineaud, J. Verstraete, D. Espinat, J. Lancelin, *Energy Fuels* **22** (2008) 2604–2610.
28. C. S. Johnson, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **34** (1999) 203–256.
29. R. Guzman, J. Ancheyta, F. Trejo, S. Rodriguez, *Fuel* **188** (2017) 530–543.
30. <https://www.digitalrefining.com/article/1000381#.XkR-nyN7nIU> (datum pristupa 5. veljače 2020)
31. Z. S. Saleh, R. Sheikholeslami, A. P. Watkinson, *Blending effects on fouling of four crude oils*; Berkeley Electronic Press (2005) 37–46.
32. P. Álvarez, J. L. Menendez, C. Berrueco, K. Rostani, M. Millan M., *Determination of crude oil incompatibility regions by ellipsometry*, *Fuel* **96** (2012) 16–21.
33. <http://www.titanex.com.tw/doc/tecsupport/Pub-TOL-Novel-Method-to-Study-Oil-Stability.pdf> (datum pristupa 5. veljače 2020)
34. A. R. Solaimany Nazar, L. Bayandory, *Investigation of asphaltene stability in the Iranian crude oils*, *J Chem Eng* **5** (2008) 3–12.
35. <https://www.astm.org/Standards/D7157.htm> (datum pristupa 5. veljače 2020)
36. G. S. Kapur, A. Chopra, A. S. Sarpal, *Energy & Fuels* **19** (2005) 1065–1071.

- 
37. R. Černý, J. Hamernikova, P. Jiša, J. M. Hidalgo, A. Vrablik, S-value: *A practical approach to the procedure for quantifying the intrinsic stability of asphaltenes in residual fractions*, 5th International Conference on Chemical Technology, Mikulkov (Češka Republika), 2017

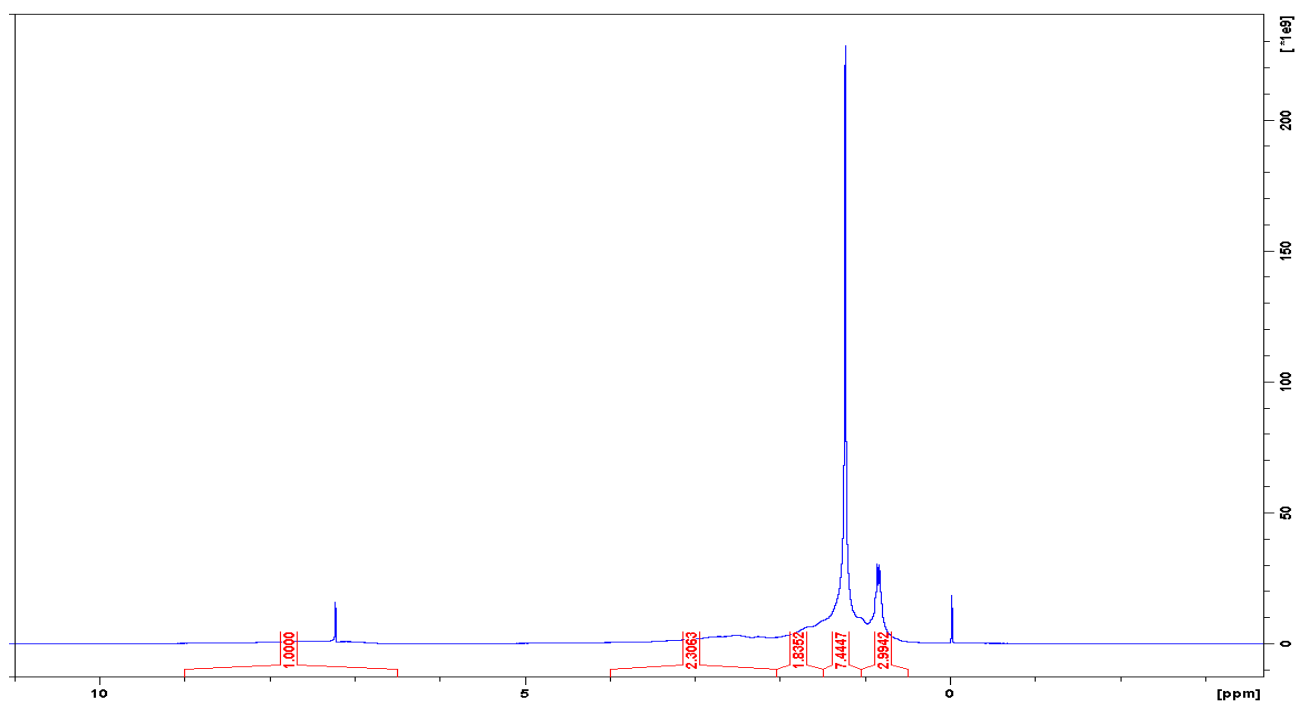
## § 8. DODATAK



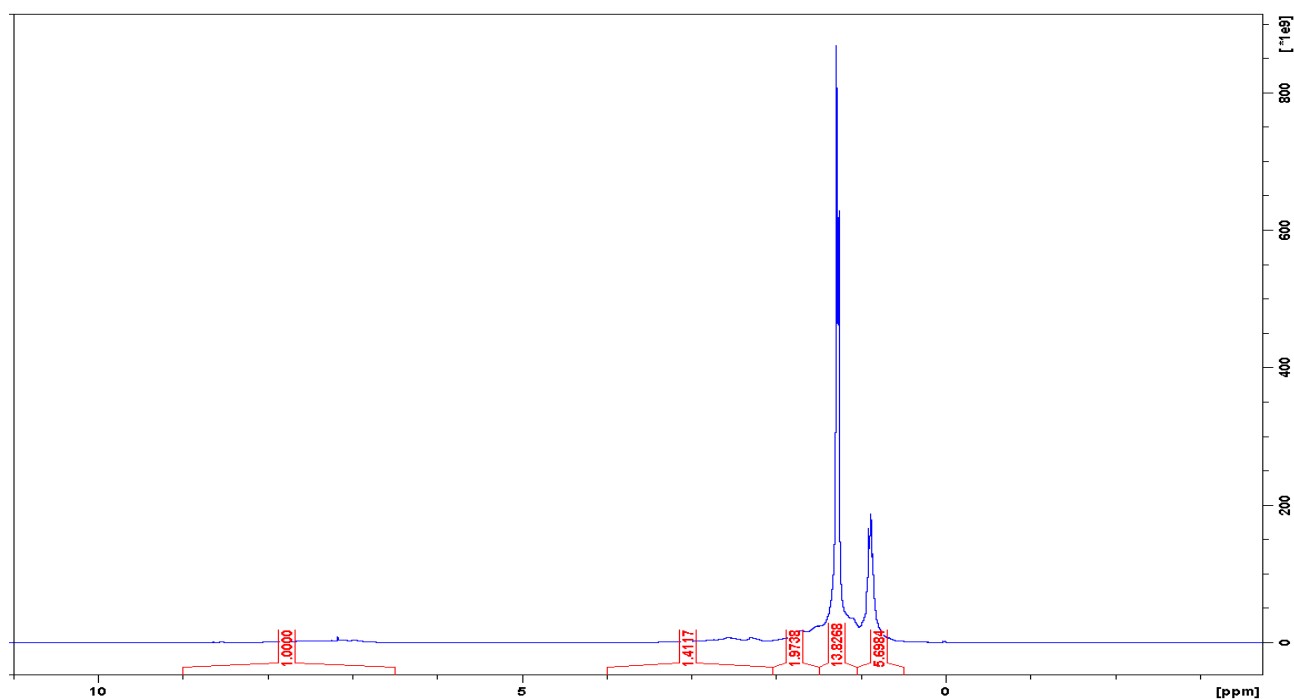
Slika D1. Spektar <sup>1</sup>H NMR asfaltena dobivenih iz uzorka domaće nafte.



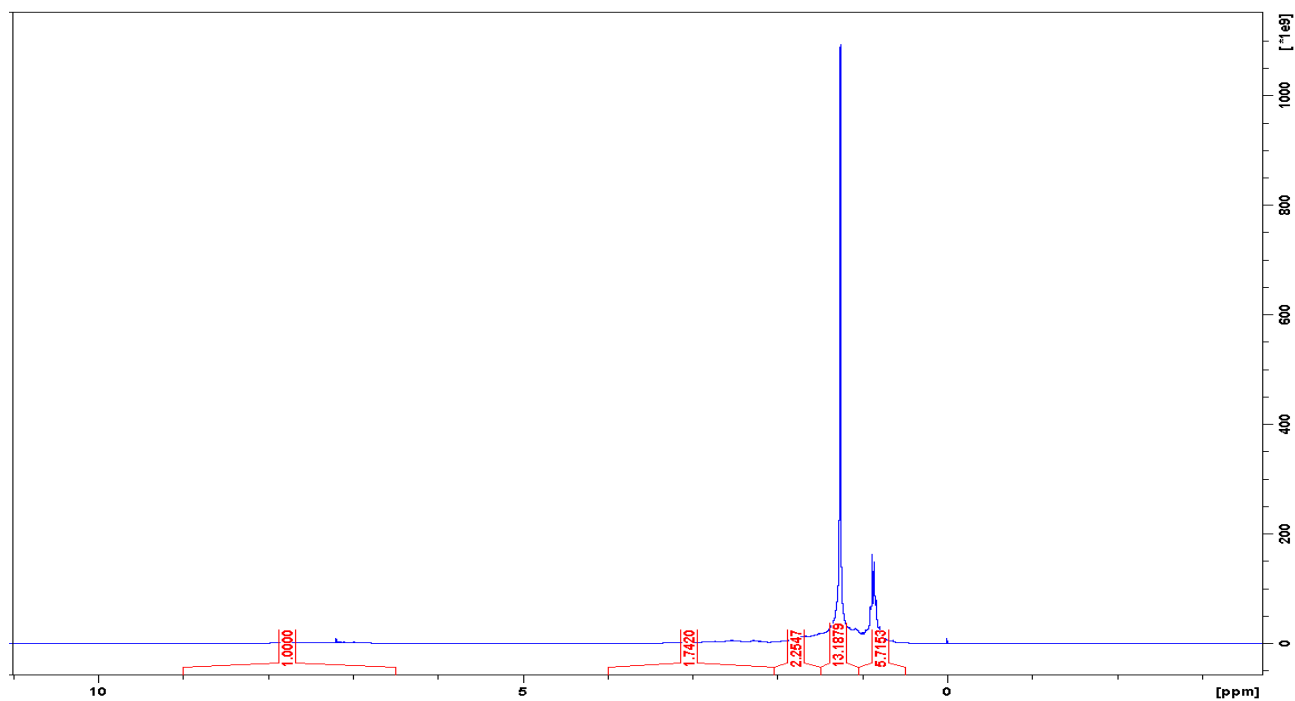
Slika D2. Spektar <sup>1</sup>H NMR atmosferskog ostatka dobivenog destilacijom uzorka domaće nafte.



Slika D3. Spektar  $^1\text{H}$  NMR vakuumnog ostatka dobivenog destilacijom uzorka domaće nafte.



Slika D4. Spektar  $^1\text{H}$  NMR lakih plinskih ulja dobivenih destilacijom uzorka domaće nafte.



Slika D5. Spektar  $^1\text{H}$  NMR teških plinskih ulja dobivenih destilacijom uzorka domaće nafte.

## § 9. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Bruno Pinević

Datum rođenja: 18. veljače 1995.

Mjesto rođenja: Zagreb

### Obrazovanje

2001–2009 Osnovna škola Gustava Krkleca, Zagreb

2009–2013 Prva gimnazija, Zagreb

2013–2017 Preddiplomski studij, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

2017-2020 Diplomski studij, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

### Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2015. 8. Otvoreni dan Kemijskog odsjeka PMF-a

2015. Smotra Sveučilišta u Zagrebu