

Karakterizacija uzoraka nafte domaćeg porijekla elementarnom analizom i spektroskopije NMR

Frigan, Ozana

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:217:424575>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-22**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijски odsjek

Ozana Frigan

KARAKTERIZACIJA UZORAKA NAFTE DOMAĆEG PORIJEKLA ELEMENTNOM ANALIZOM I SPEKTROSKOPIJOM NMR

Diplomski rad

predložen Kemijском odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog zvanja

magistre kemije

Zagreb, 2020. godina.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Centralnom ispitnom laboratoriju - INA d.d. pod mentorstvom dr. sc. Jelene Parlov Vuković i prof. dr. sc. Predraga Novaka te neposrednim voditeljstvom doc. dr. sc. Tomislava Jednačka.

Zahvale

Zahvaljujem se Centralnom ispitnom laboratoriju – INA d. d. na omogućenom prostoru te priboru i materijalima potrebnom za izradu diplomskog rada.

Hvala prof. dr. sc. Predragu Novaku na strpljenju te korisnim savjetima.

Hvala mentorici dr. sc. Jeleni Parlov Vuković na pruženoj prilici, razumijevanju te ljubaznosti.

Zahvaljujem i neposrednom voditelju doc. dr. sc. Jednačku na uloženom vremenu te pomoći oko eksperimentalnog dijela diplomskog rada.

Hvala dr. sc. Ivi Sanji Beer Romac na pomoći i susretljivosti tijekom eksperimentalnog dijela rada.

Veliko hvala mojim prijateljima i kolegama koji su uvijek bili podrška i motivacija.

Najveća hvala mojim roditeljima i mojoj obitelji, koji uvijek imaju najbolje riječi ohrabrenja, na neizmjernoj podršci i ljubavi.

Sadržaj

SAŽETAK.....	IX
ABSTRACT	XI
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	2
2.1. Nafta	2
2.2. Spektroskopija NMR	8
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	15
3.1. Priprema uzoraka	15
3.2. Uvjeti snimanja spektara NMR	15
3.3. Instrumentalno određivanje C, H i N u naftnim proizvodima.....	16
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	17
4.1. Analiza spektara ^1H NMR.....	17
4.2. Analiza spektara ^{13}C NMR.....	24
4.3. Instrumentalno određivanje C, H i N u naftnim proizvodima.....	31
§ 5. ZAKLJUČAK	32
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA.....	33
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	35
§ 8. DODATAK	XV
§ 9. ŽIVOTOPIS	XXIV



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

KARAKTERIZACIJA UZORAKA NAFTAI DOMAĆEG PORIJEKLA ELEMENTNOM ANALIZOM I SPEKTROSKOPIJOM NMR

Ozana Frigan

Nafta je kompleksna smjesa spojeva, čijom se detaljnom analizom i karakterizacijom dobiva uvid u njena kemijska i fizikalna svojstva. Poznavanje kemijskog sastava je vrlo bitno za preradu nafte, kako bi se dobili produkti željenih karakteristika te kako bi se udovoljili zahtjevi tržišta, kao i ekološki zahtjevi. U ovome radu provedena je karakterizacija uzoraka nafte koji su porijeklom iz Republike Hrvatske. Za karakterizaciju su korištene dvije metode, elementna analiza i spektroskopija NMR. Elementnom analizom je dobiven uvid u masene udjele ugljika, dušika i vodika u uzorku. Od spektroskopskih metoda korištene su jednodimenzijske tehnike ^1H i ^{13}C NMR. Dobiveni su podaci o ukupnom sadržaju vodika i ugljika u smjesi, te njihova raspodjela po funkcijskim skupinama. Određeni su i parametri kao što su prosječna duljina lanaca te C/H omjer. Na temelju dobivenih podataka, provedena je međusobna usporedba nafte te je dobiven uvid u razlike kemijskih sastava nafte podrijetlom s područja Republike Hrvatske.

(37 stranica, 27 slika, 13 tablica, 29 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

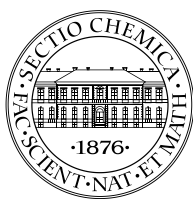
Ključne riječi: ^1H NMR, ^{13}C NMR, nafta, elementna analiza,

Mentor: prof. dr. sc. Predrag Novak, dr. sc. Jelena Parlov Vuković
Neposredni voditelj: doc. dr. sc. Tomislav Jednačak

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Predrag Novak
 2. izv. prof. dr. sc. Ivica Đilović
 3. prof. dr. sc. Ines Primožič
- Zamjena: prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić

Datum diplomskog ispita: 30. rujan 2020.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

DOMESTIC CRUDE OIL CHARACTERIZATION BY ELEMENTAL ANALYSIS AND NMR SPECTROSCOPY

Ozana Frigan

Crude oil is a complex compound mixture whose chemical and physical properties can be determined by detailed chemical analysis and characterization. In order to obtain products with desired properties and to meet market and environmental demands, it is important to know chemical composition of the sample. In this paper, domestic crude oil samples were characterized by applying two methods, NMR spectroscopy and elemental analysis. Elemental analysis provided insight into the mass fractions of carbon, nitrogen and hydrogen in the sample. Spectroscopic analysis was performed using one-dimensional ^1H and ^{13}C NMR methods. Data on the total hydrogen and carbon content in the mixture and their distribution by functional groups was obtained. Parameters, such as average chain length and C / H ratio were also determined. A mutual sample comparison based on the obtained data, provided an insight into the differences between chemical compositions of the crude oil originating from the territory of the Republic of Croatia.

(37 pages, 27 figures, 13 tables, 29 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: ^1H NMR, ^{13}C NMR, crude oil, elemental analysis,

Supervisor: prof. dr. sc. Predrag Novak, dr. sc. Jelena Parlov Vuković
Assistant mentor: doc. dr. sc. Tomislav Jednačak

Reviewers:

1. Dr. Predrag Novak, Professor
 2. Dr. Ivica Đilović, Associate Professor
 3. Dr. Ines Primožič, Professor
- Substitute: Dr. Iva Juranović Cindrić, Professor

Date of exam: 30th September 2020

Ozana Frigan

Diplomski rad

§ 1. UVOD

Nafta je jedna od najvažnijih sirovina današnjice i jedan od osnovnih energenata od kojih zavisi promet, mnoštvo industrija, kao što su farmaceutska, kemijska te mnoge druge djelatnosti. Često se naziva i crnim zlatom, zbog svog utjecaja na svjetsku ekonomiju. Ima vrlo veliku ulogu u razvoju društva jer izravno utječe na ekonomsku dobit te gospodarski rast države.¹

Današnje tržište zahtijeva veliku količinu naftnih proizvoda određene čistoće i željenih karakteristika. Uz tržišnu potražnju, potrebno je zadovoljiti i ekološke zahtjeve, te iz tog razloga, važno je poznavanje kemijskog sastava kompleksnih smjesa sirove nafte. Kemijski sastav smjesa direktno utječe na fizikalne karakteristike nafte, o kojima zatim ovisi daljnja prerada nafte. U industriji je važno odabrati najoptimalniju preradu nafte, kako bi konačni produkti zadovoljavali potrebe tržišta te kako bi se postigla određena ekonomska dobit. Preradu nafte optimiramo ovisno o njezinim svojstvima. Svojstva nafte se razlikuju ovisno o nalazištu.²

Cilj rada je karakterizacija uzoraka sirove nafte dobivenih sa različitih lokacija Republike Hrvatske, u svrhu međusobne usporedbe uzoraka. Analiza te karakterizacija će se provoditi uz pomoć instrumentne elementne analize te jednodimenzijskih tehnika ^1H i ^{13}C NMR. Elementnom analizom će se određivati maseni udio vodika, ugljika te dušika u pojedinoj nafti. Uz pomoć metode ^1H NMR bit će određen ukupan sadržaj vodika te njegov raspored po određenim funkcijskim skupinama. Tehnika ^{13}C NMR će pak poslužiti kako bi se odredio ukupan sadržaj ugljika u uzorku, omjer C/H, prosječna duljina lanca (ACL) te udio aromatskog i alifatskog ugljika.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Nafta

Riječ nafta potječe od perzijske riječi nafata, što znači znojiti se. Nafta je tekuća do polučvrsta prirodna tvar, smeđezelene do crne boje. Poznata je ljudima još od drevnih civilizacija, no svoju pravu važnost postigla je tek izumom motora s unutarnjim izgaranjem što se i danas široko primjenjuje. Nakon otkrića motora sa unutarnjim izgaranjem, dolazi do ubrzanog razvoja automobilske industrije što je rezultiralo velikom potražnjom za benzinom i dizelom. Tržišna potražnja za naftom i njezinim derivatima i proizvodima je konstantno u porastu, čime je došlo do razvoja različitih rafinerijskih procesa pomoću kojih su se dobivale sve veće količine proizvoda željenih karakteristika. Sredinom 20. stoljeća započinje intenzivan razvoj naftne industrije. Razvoj je uključivao izgradnju velikog broja rafinerija, vrlo intenzivno istraživanje te proizvodnju i preradu nafte.

Naftna nalazišta pronalazimo na kopnu, ispod površine zemlje te ispod morskog dna. Nafta se nalazi u ležištima pod visokim tlakom. Uz naftu najčešće pronalazimo zemni plin i vodu. U gornjem sloju se nalazi plin, u srednjem nafta te u donjem voda. Ovaj raspored se temelji na njihovim gustoćama. Najveća prirodna nalazišta nafte se nalaze na Bliskom istoku (Saudijska Arabija, Irak, UAE), u Južnoj i Srednjoj Americi (Venezuela, Meksiko), Africi (Libija, Nigerija) te Euroaziji (zemlje bivšeg Sovjetskog saveza). Najveći proizvođači nafte u svijetu su Saudijska Arabija, Rusija i SAD, dok su najveći potrošači zemlje koje su tehnološki najrazvijenije te najmnogoljudnije, kao što su SAD, Kina, Japan, Indija, Rusija i Njemačka.³

Po kemijskom sastavu, nafta je kompleksna smjesa spojeva, pretežito ugljikovodika uz primjesu ostalih spojeva koji sadrže sumpor, dušik, kisik i/ili teške metale. Kemijski sastav nafte varira ovisno o geografskom položaju nalazišta. Sirove nafte mogu se klasificirati na više načina, najčešće prema gustoći, sadržaju sumpora te raspodjeli ugljikovodika. S obzirom na sastav i kakvoću, nafta se klasificira u tri skupine: parafinske, naftenske i miješane baze. Često se sirova nafta klasificira u skladu s njezinom gustoćom izraženom u vrijednostima °API (engl. *American Petroleum Institute*) te se na taj način dijeli na laganu, srednje tešku i tešku naftu (Tablica 2.1.).⁴

Tablica 2.1. Klasifikacija sirove nafte prema vrijednostima relativnih gustoća izaženih u °API.

Vrsta nafte	Relativna gustoća
Teška nafta	10-22,3 °API
Srednje teška nafta	22,3-31,1 °API
Lagana nafta	>31,1 °API

2.1.1. Kemijski sastav nafte

Nafta je jedna od najkompleksnijih organskih smjesa. Sadrži na tisuće različitih spojeva od kojih najveći udio pripada upravo ugljikovodicima, dok manji udio pripada spojevima koji sadrže heteroatome (kao što su N, S i O) te teške metale. Elementni sastav nafte čine ugljik, vodik, sumpor, dušik, kisik i teški metali u tragovima (Tablica 2.2.).

Tablica 2.2. Prosječni elementarni sastav nafte.

Element	Maseni udio
Ugljik	83–87 %
Vodik	11–14 %
Sumpor	0,1–3,0 % (najviše 7 %)
Dušik	0,1–0,6 % (najviše 3 %)
Kisik	0,01–0,03 % (najviše 2 %)
Metali u tragovima	najvažniji: Al, Fe, Ca, Mg, Hg, Ni, V

Ponekad je moguć vrlo visok sadržaj sumpora (preko 10%) u određenim naftama. Takva nafta je vrlo viskozna (bitumen). Raspon molekulskih masa spojeva koji se nalaze u nafti je od 16 Da za jednostavne ugljikovodike poput metana, pa sve do 1000 Da za pojedine asfaltene.⁵

Ugljikovodici čine oko 80% sveukupnog sastava. Možemo ih podjeliti na zasićene (alifatske i cikličke) te aromatske ugljikovodike. Ciklički alkani ili cikloalkani se još nazivaju i nafteni. Razlikuju se od aromatskih prstenova jer ne sadrže dvostruke veze među atomima ugljika. Aromatski spojevi mogu sadržavati i alkilirane supstituente koji utječu na molekulska svojstva kao što su topljivost u vodenim otopinama, fotoosjetljivost itd.⁵ Ugljikovodici čiji su C-atomipovezani samo jednostrukim vodikovim vezama, nazivaju se zasićenim ugljikovodicima.

Zasićeni ugljikovodici ili alkani se još nazivaju i parafini. Oni mogu biti ravne, razgranate ili prstenaste strukture. Ako se u strukturi ugljikovodika nalaze dvostruke kemijske veze, govorimo o olefinima. Oni se prirodno ne nalaze u nafti, no međutim često se proizvode u procesu obrade nafte jer su vrlo značajni u određenim kemijskim sintezama kao početni materijali.³

Druga veća skupina spojeva su organski spojevi s dušikom, sumporom i kisikom (NSO spojevi). Najčešće su to alkilirani aromatski spojevi koji sadrže jedan ili više heteroatoma. Smole su NSO spojevi velikih molekulskih masa. U teškim frakcijama nafte često nalazimo naftenske kiseline. Uz navedene spojeve u naftama su prisutni i asfalteni, polarni spojevi velikih molekulskih masa, koji su topljivi u polarnim otapalima poput toluena, dok su manje topljivi u lakim alkanima kao što su *n*-heptani i *n*-heksan. Molekulske mase im iznose oko 1000 Da ili više. Najmanje topljivu frakciju nafte čine upravo asfalteni, no njihova struktura nije u potpunosti razjašnjena, kao ni njihov mehanizam topljivosti. Asfalteni se sastoje od polikondenziranih aromatskih i naftenskih prstenova supstituiranih alifatskim lancima te heteroatoma O, N i S koji tvore različite funkcijske skupine i tako čine asfaltene najpolarnijim frakcijama nafte. Asfalteni sadrže metale u tragovima kao što su vanadij, nikal i željezo.⁵

2.1.2. Prerada nafte

Nafta sama po sebi nije energetska iskoristiva, već ju je potrebno preraditi.⁵ Procesi prerade nafte dijele se na fizikalne i kemijske procese. Fizikalni procesi uključuju odvajanje frakcija nafte bez promjene kemijskog sastava. Kod kemijskih procesa dolazi do promjene kemijskog sastava nafte, pa tako može doći do cijepanja većih ugljikovodika na manje spojeve ili do stvaranja kompleksnijih spojeva iz spojeva manje molekulske mase. Na taj način se mogu dobiti željeni produkti, ovisno o zahtjevima tržišta.³

Prije procesa obrade nafte, vrlo je važna njezina evaluacija. Pritom se provodi tehnološka i ekonomska evaluacija kako bi se odabrala najoptimalnija sirova nafta. Promatra se niz svojstava kao što su gustoća, API stupnjevi, količina teških metala i sumpora, točka tečenja, viskoznost, kiselinski broj te sastav ugljikovodika. Također se promatra i prinos frakcija te količina sumpora kako bi se odredilo je li takva nafta ekonomski isplativa, i treba li iz nje uklanjati višak sumpora. Pomoću navedenih parametara generiraju se naftni eseji koji zatim služe kao ulazni materijali u programima koji simuliraju rad rafinerije. Tada se provode testovi kompatibilnosti,

odnosno promatra se kompatibilnost s naftama koje se već prerađuju u rafineriji. Nafta se međusobno miješaju u različitim omjerima te se promatra dolazi li do taloženja asfaltena. Ukoliko dolazi do taloženja asfaltena, takvi talozi oblažu rafinerijsku opremu, i mogu uzrokovati visoke ekonomske izdatke održavanja rafinerijskog postrojenja. Iz tog razloga je vrlo važno ispitati kompatibilnost nafti. Korozija je također jedno od neželjenih svojstava nafta. Korozivnost se ispituje u simuliranim uvjetima destilacije pri atmosferskom tlaku. Na smanjenje korozije može se utjecati dodatkom raznih aditiva. Jednako bitan faktor je i ispitivanje mogućnosti prerade nafta vezano uz okolišna ograničenja. Kriteriji za zaštitu okoliša postaju sve stroži pa se sukladno tome kontroliraju parametri kao što su količina sumpora u nafti i pojedini produkti koji se emitiraju u okoliš skladištenjem određenih frakcija nafta.⁶

Primarni procesi prerade nafta su procesi prilikom kojih ne dolazi do promjena veličine ili strukture molekula. Među primarne procese ubrajamo destilacije pod atmosferskim i sniženim tlakom te procese separacije fizikalnim operacijama.

Destilacija je separacijska metoda u kojoj dolazi do razdvajanja sirove nafta u različite frakcije. Naziva se još i frakcioniranje. Destilacijom se dobivaju temeljne frakcije koje se razlikuju prema temperaturi vrelišta, te se prema tendenciji isparavanja mogu podijeliti u plinove, lagane destilate, srednje destilate, plinska ulja te ostatak.⁷ Temeljne frakcije služe u daljnjoj obradi nafta kao početne sirovine.⁸ Destilacija se odvija u destilacijskim tornjevima pri tlaku malo iznad razine atmosferskog te pri temperaturi od 340 do 370 °C. Zagrijavanjem sirove nafta iznad navedene temperature može doći do krekiranja tj. cijepanja molekula nafta. U destilacijskom tornju zatim dolazi do isparavanja nafta, pri čemu dolazi do razdvajanja frakcija uslijed prirodne konvekcije.⁷

Sekundarni procesi uključuju promjenu strukture molekula. Ovi procesi su iznimno bitni za dobivanje konačnih produkata jer nafta uglavnom sadrži manje udjele frakcija s nižim i srednjim vrelištem te je potrebno pretvoriti frakcije višeg vrelišta u one nižeg vrelišta. Jedan od takvih procesa naziva se krekiranje, gdje se molekule velikih molekulskih masa cijepaju na molekule manje molekulske mase. Postoji nekoliko vrsta krekiranja, kao što su toplinsko krekiranje, hidrokrekiranje te katalitičko krekiranje. Toplinsko krekiranje se odvija pri povišenoj temperaturi od oko 450 do 650 °C, bez utjecaja katalizatora, pri čemu dolazi do cijepanja ugljikovodika višeg vrelišta na ugljikovodike nižeg vrelišta. Hidrokrekiranje je krekiranje koje se izvodi uz prisutnost vodika i disfunkcionalnog katalizatora. Katalitičko krekiranje zahtjeva upotrebu katalizatora koji se temelje na sintetskim zeolitima. Prilikom

katalitičkog krekiranja dolazi do cijepanja težih destilacijskih frakcija u lakše frakcije. Polimerizacija također pripada sekundarnim procesima obrade nafte. Reakcijom polimerizacije dolazi do međusobnog spajanja plinovitih alkana te nastanka tekućih komponenti motornih benzina.⁸

Hidrodesulfurizacija je kemijski proces pomoću kojeg se izdvaja sumpor iz frakcija nafte te zemnog plina. Uklanjanje sumpora je važno iz dva razloga, prvi je smanjenje emisije plina SO₂ u atmosferu koji nastaje izgaranjem naftnih produkata, dok je drugi štetan utjecaj sumpora na katalizatore od plemenitih metala.⁹

2.1.3. Analiza nafte

Svaku pojedinu naftu je vrlo važno dobro ispitati te okarakterizirati. Na temelju njene karakterizacije je moguće odrediti najbolji način prerade kako bi dobili finalne produkte koji će kvantitetom kao i kvalitetom odgovarati zahtjevima tržišta.¹⁰

Za analizu nafte je potrebno uzeti reprezentativan uzorak. S obzirom da je nafta smjesa frakcija različitih gustoća, uzorak se uzima s površine, iz sredine te s dna spremnika u kojem se nafta nalazi. Nafta sadrži određeni postotak vode koji utječe na njezinu kvalitetu. Stoga se u uzorku određuje maseni udio vode te sedimenta, kako bi se mogla procijeniti kvaliteta nafte, a samim time i njezina vrijednost. Na kvalitetu nafte utječe i prisutnost sumpora te udio teških frakcija. Što je veći udio lakih frakcija u nafti, ona je kvalitetnija. Povećanjem postotka sumpora i teških frakcija dolazi do smanjenja kvalitete nafte te je takvu naftu puno teže i skuplje prevesti u željene produkte. Prema podacima dobivenim analizom nafte unazad nekoliko godina, dolazi do pada kvalitete nafte te do porasta sadržaja sumpora i frakcija velikih gustoća (izraženu u kg/m). Iz tog razloga, postoji sve više parametara u rafinerijama, koje je potrebno prilagoditi kako bismo dobili proizvode odgovarajuće kvalitete. Obrada nafte na taj način postaje skuplja. Preradom težih nafte dobivamo više proizvoda kao što su motorni benzini i ulja za loženje. Produkti poput benzina, mlaznog i dizelskog goriva, koji se još nazivaju i bijeli derivati, tada nastaju u znatno manjim količinama. Nadalje, ovi proizvodi su traženiji, a i skuplji od produkata dobivenih iz teških frakcija.³

Tehnike koje najčešće služe u karakterizaciji nafte su spektroskopija nuklearne magnetske rezonancije (engl. *nuclear magnetic resonance*, NMR), plinska kromatografija (engl. *gas chromatography*, GC) i tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (engl. *high-performance liquid chromatography*, HPLC).¹¹ Kombiniranom upotrebom kromatografskih

metoda i spektroskopskih tehnika možemo dobiti iscrpan uvid u sastav smjese te strukture pojedinih molekula.¹² Kromatografske metode su se pokazale iznimno korisnima u analizi kompleksnih smjesa kao što je sirova nafta. Ovaj pristup prije svega omogućuje separaciju pojedinih spojeva u kompleksnim matricama, a zatim i njihovu identifikaciju i kvantifikaciju.¹¹ Plinska kromatografija se može koristiti za specifičnu karakterizaciju sumpora u uzorku, upotrebom detektora selektivnog za spojeve koji sadrže sumpor, što je u naftnoj industriji od iznimne važnosti, s obzirom da sumpor može uzrokovati visoke troškove obrade nafte.¹³ Često se koristi i zbog mogućnosti precizne kvantifikacije spojeva koji se u smjesi nalaze u nešto manjim količinama. Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti je vrlo korisna metoda u analizi naftnih uzoraka jer se stacionarna i mobilna faza te detekcijski sustav mogu prilagoditi fizikalno-kemijskim značajkama karakteriziranog uzorka.¹¹

Zbog sve većeg utjecaja fosilnih goriva na okoliš, zahtjevi za zaštitu okoliša postaju sve rigorozniji, sa ciljem smanjenja ispuštanja štetnih tvari u atmosferu. Neki od kritičnih parametara koji se kontroliraju u gorivu su sadržaj benzena i ukupnih aromata te sadržaj sumpora.³

Izgaranjem fosilnih goriva dolazi do nastanka plinova NO_x i SO_x , koji su značajni zagađivači. Plinovi NO_x i SO_x imaju štetan utjecaj na vegetaciju pri čemu mogu dovesti do smanjenja broja i raznolikosti biljnih vrsta. Doprinosu koroziji materijala te mogu uzrokovati materijalnu štetu na zgradama, kipovima ili spomenicima. Također, mogu imati vrlo štetan utjecaj na zdravlje čovjeka i uzrokovati niz respiratornih problema.¹⁴ Emisija ispušnih plinova se zato zakonski regulira smanjenjem sumpora u benzinskim i dizelskim gorivima.¹⁵ U EU postoje sustavi praćenja kakvoće tekućih naftnih goriva, te je Republika Hrvatska kao njena članica obvezna udovoljiti propisima o kakvoći goriva. Rezultati se prate na godišnjoj razini i dostavljaju se Europskoj komisiji za svaku proteklu godinu. Tako je na primjer 2009. godine donesena regulativa kojom je količina sumpora u benzinskom i dizelskom gorivu ograničena na 10 mg/kg.¹⁶

2.2. Spektroskopija NMR

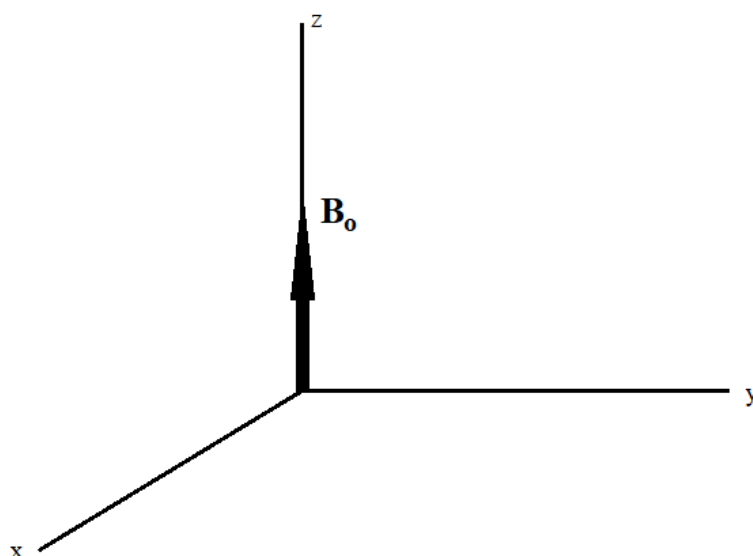
NMR spektroskopija (engl. *nuclear magnetic resonance*, NMR) je analitička metoda pomoću koje je moguće određivanje raznih molekulskih struktura, uključujući organske, anorganske i biološke molekule.¹⁷ Zbog svoje sposobnosti identifikacije kemijskih vrsta, ima široku primjenu u prehrambenoj, farmaceutskoj, petrokemijskoj i ostalim industrijskim granama.¹⁸ NMR spektroskopija je posljedica razvoja radarske vojne tehnologije, gdje su se znanstvenici služili radiofrekvencijskim spektrometrima. U kombinaciji sa trajnim magnetima, došlo se do zaključka da je moguće uočiti nuklearni magnetni moment određenih jezgri. Tehnika se temelji na interakciji nuklearnog magnetnog momenta i primijenjenog magnetnog polja. Ovo svojstvo jezgre ovisi o broju nukleona (protona i neutrona) u jezgri, odnosno o masenom (A) i atomskom (Z) broju (Tablica 2.3.).¹⁹

Kako bi jezgra bila vidljiva ovom tehnikom, mora zadovoljiti izborno pravilo da je kvantni broj nuklearnog spina $I > 0$. Jezgre koje zadovoljavaju ovo pravilo su ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{19}F , ^{15}N .¹⁷

Tablica 2.3. Kvantni brojevi nuklearnog spina za različite kombinacije masenog i atomskog broja

A	Z	I
paran	neparan	n
neparan	(ne)paran	$n/2$
paran	paran	0

U jezgri dolazi do nastanka induciranog magnetnog polja, uslijed rotacije električnog naboja oko osi jezgre. Do rotacije dolazi zbog unutarnje asimetrije atoma. Nastalo magnetno polje se izražava pomoću magnetskog momenta jezgre (μ). Vanjsko magnetno polje (B_0) se promatra kao vektor te prema dogovoru ima smjer osi z (Slika 2.1.).

Slika 2.1. Prikaz vektora vanjskog magnetnog polja B_0

U vanjskom magnetnom polju, primijenjenom na jezgre, vektori magnetskog momenta jezgre mogu zauzeti nekoliko različitih spinskih stanja, koji su uvjetovani kvantnim brojem nuklearnog spina (I). Jezgre sa $I = 1/2$, kao što su ^1H i ^{13}C mogu zauzeti dva položaja u vanjskom magnetnom polju, od kojih je jedno stanje više energije, dok je drugo stanje niže energije. U stanju niže energije ili stanju α , spin jezgre je orijentiran paralelno sa smjerom vanjskog magnetnog polja, dok je u stanju više energije, odnosno u stanju β , spin orijentiran suprotno od smjera vanjskog magnetnog polja. Razlika između dvaju energetske stanja proporcionalna je jakosti vanjskog magnetnog polja. Što je razlika veća, to je veća i osjetljivost metode, te primjenom jačeg magnetnog polja dolazi do proporcionalnog povećanja osjetljivosti detekcije pomoću spektroskopije NMR.^{8,17}

Ako se jezgra nalazi u jakom magnetnom polju, dolazi do orijentiranja njezinog spina u odnosu na primijenjeno magnetno polje, te vrtnje odnosno precesije magnetskog spina oko vektora vanjskog magnetnog polja. Spin precesira pri određenoj frekvenciji koja se naziva Larmorova frekvencija. Ako se na spinove primjeni energija koja odgovara energiji njihove precesije, dolazi do apsorpcije te energije, čime jezgra prelazi iz osnovnog u pobuđeno stanje. Ovaj proces se naziva magnetska rezonancija. Spin se zatim vraća iz pobuđenog stanja u osnovno stanje, a vrijeme u kojem se to događa naziva se vrijeme relaksacije. Vrijeme relaksacije spin-rešetka (T_1) je vrijeme potrebno da se pobuđeni spinovi, prilikom povratka u osnovno stanje, orijentiraju u smjeru osi z magnetskog polja. Ova relaksacija se još naziva i longitudinalnom

relaksacijom. Vrijeme relaksacije spin-spin (T_2) je vrijeme potrebno za gubitak koherencije spinova u xy ravnini, a naziva se i transferzalnom relaksacijom.¹⁰ Vrijednosti ovih vremena uvelike određuju izgled spektra NMR, jer o vrijednosti T_1 ovisi intenzitet pojedinih signala, dok je vrijednost T_2 obrnuto proporcionalna širini signala u spektru.¹⁷

Jezgre ^1H i ^{13}C u sirovoj nafti se nalaze u različitim elektronskim okruženjima koja imaju utjecaj na frekvenciju precesije jezgre. Iz tog razloga u spektru NMR promatrane jezgre dolazi do disperzije signala, zbog utjecaja elektronskog oblaka susjednih atoma, te se ova pojava naziva zasjenjenje jezgre. Na taj način se smanjuje utjecaj vanjskog magnetskog polja na jezgru koju promatramo te je potrebno primijeniti jače magnetno polje kako bi se postigao efekt rezonancije. Takve jezgre imaju veći kemijski pomak. Kemijski pomak se označava sa δ_i a može se definirati kao omjer razlike frekvencije proučavanog (ν_i) i referentnog (ν_{ref}) signala te frekvencije vanjskog magnetnog polja:

$$\delta_i / \text{ppm} = \frac{\nu_i - \nu_{ref}}{\nu_0} \cdot 10^6$$

Za signal koji ima veći kemijski pomak u odnosu na onaj s manjim kemijskim pomakom, znamo da se jezgra nalazi pri višoj frekvenciji i nižem magnetnom polju, odnosno da pokazuje jače odsjenjenje. Kemijski pomak se izražava pomoću bezdimenzijskih jedinica ppm (engl. *parts per million*). Raspon kemijskih pomaka za ^1H jezgre se kreće od 0 do 15 ppm dok se za ^{13}C jezgre kreće od 0 do 250 ppm.

Spinovi promatranih jezgri utječu i jedni na druge. Njihove međusobne interakcije mogu biti električne i magnetne. Električne interakcije su prisutne samo kod NMR aktivnih jezgri kod kojih je $I > 1/2$, dok su magnetne interakcije prisutne kod svih NMR aktivnih jezgri. Jedna vrsta magnetnih interakcija su tzv. skalarne interakcije ili interakcije spin-spin. One opisuju utjecaj spinskog stanja susjednih jezgri na energiju promatrane jezgre. Djelovanjem ovih interakcija u spektru NMR dobivamo rascijepane signale, čiji broj ovisi o broju susjednih atoma. Skalarne interakcije mogu biti homonuklearne i heteronuklearne, ovisno o vrsti jezgri između kojih promatramo spregu. Homonuklearnom se naziva sprega između istovrsnih jezgri, dok je heteronuklearna između različitih jezgri.¹⁷

NMR spektroskopija se pokazala vrlo korisnom metodom za identifikaciju i karakterizaciju kompleksnih naftnih smjesa. Iz spektara ^1H i ^{13}C NMR dobivamo uvid o raspodjeli vodika i ugljika u spojevima nafte i prisutnost određenih funkcijskih skupina. Detekcija specifičnih

funkcijskih skupina može biti vrlo korisna kod praćenja strukturnih promjena tijekom prerade nafte. Dobivene informacije pružaju uvid u mehanizme reakcija do kojih dolazi procesom prerade nafte te pomažu kod odabira reakcija za daljnju preradu.^{8,10} Posljednjih nekoliko godina se spektroskopija NMR koristi u kombinaciji s raznim multivarijantnim metodama analize kao što su metoda najmanjih kvadrata (engl. *partial least squares*, PLS), regresija glavnih komponenata (engl. *principal component regression*, PCR) te umjetne neuronske mreže (engl. *artificial neural networks*, ANN). Upravo na ovaj način može se dobiti vrlo velik broj korisnih informacija o fizikalnim i kemijskim svojstvima kompleksnih smjesa, kao što su sirova nafta, asfalteni te bazna ulja. Korelacijom navedenih metoda, informacije se dobivaju na temelju jedinstvenog NMR spektra za promatrani uzorak.¹⁸

2.2.1. Jednodimenzijske tehnike

Tehnike NMR mogu biti jedno- i višedimenzijke. Kod jednodimenzijskih tehnika dobivamo uvid o ovisnosti intenziteta promatranih jezgri o kemijskom pomaku u jednoj frekvencijskoj dimenziji. Pritom je kemijski pomak proporcionalan Larmorovoj frekvenciji. Vrijednosti kemijskog pomaka specifične suza određene funkcijske skupine i fragmente, što omogućuje njihovu detekciju. Promatrane jezgre se pobuđuju pulsem, pri čemu nastaje spektar u vremenskoj domeni. Takav spektar se postupkom Fourierove transformacije prevodi u frekvencijsku domenu. Najčešće korištene jednodimenzijske tehnike su ¹H NMR, ¹³C NMR, APT (engl. *attached proton test*), INEPT (engl. *insensitive nuclei enhanced by polarization transfer*) i DEPT (engl. *distortionless enhancement by polarization transfer*).¹⁷

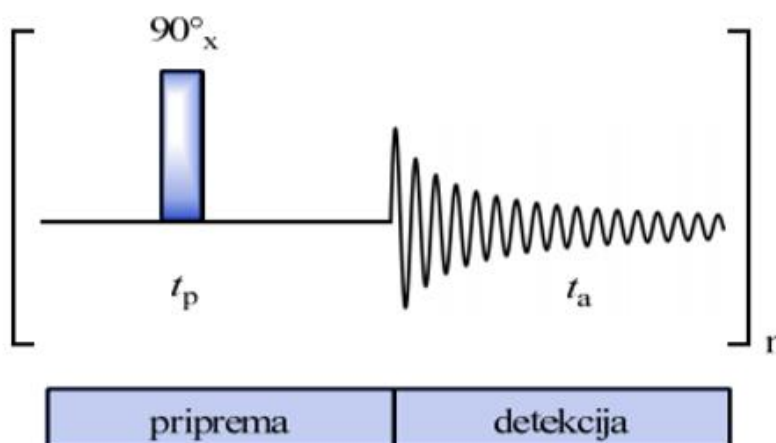
2.2.2. ¹H NMR

¹H NMR je jedna od najčešće korištenih jednodimenzijskih tehnika NMR, zbog velike prirodne zastupljenosti jezgre ¹H (99,98%), a time i osjetljivosti mjerenja. Koristi se za detekciju kemijski neekvivalentnih vodikovih atoma prisutnih u spoju.¹⁷ Metoda je vrlo jednostavna, brza i daje niz korisnih informacija kako bi se dobio prvi uvid u strukturalne karakteristike spoja. Na temelju kemijskih pomaka i površine ispod signala, koja je proporcionalna broju protona, mogu se identificirati pojedine funkcijske skupine u molekuli. (Tablica 2.4.)^{20,21} Za analizu spektroskopijom ¹H NMR nije potrebna posebna priprava uzorka niti velika količina uzorka, što je vrlo bitno kod laboratorijskih procesa gdje nižim prinosima.^{10,17}

Tablica 2.4. Asignacija kemijskih pomaka ^1H NMR u uzorcima sirove nafte

δ/ppm	H-atom
6,50 – 9,00	Monoaromatski; di- i poliaromatski prsten
2,05 – 4,00	Parafinske i naftenske skupine α -CH; α -CH ₂ ; α -CH ₃
1,50 – 2,05	Parafinska skupina CH, naftenske skupine β -CH ₂ ; β -CH
1,05 – 1,50	Skupina β -CH ₃ ; parafinska skupina CH ₂ ; skupine β -CH ₂ ; β -CH
0,50 – 1,05	Izolirana ili terminalna skupina CH ₃ ; γ -CH ₃ ; naftenske skupine CH i CH ₂

Pulsni slijed tehnike ^1H NMR sastoji se od perioda pripreme i perioda detekcije. Puls od 90° po osi x, u trajanju t_p , odvaja navedena dva perioda (Slika 2.2.). Prilikom pulsa dolazi do prijenosa vektora magnetizacije sa osi z u ravninu xy. Tijekom vremena akvizicije (t_a) zavojnica prima signal i bilježi ga kao slobodno opadanje magnetizacije (eng. *free induction decay*, FID). Kako bi se postigao što bolji omjer signala i šuma, ovaj se slijed ponavlja n puta.¹⁷

Slika 2.2. Pulsni slijed tehnike ^1H NMR¹⁷

2.2.3. ^{13}C NMR

Za analizu različitih organskih i bioloških spojeva često se koristi i tehnika ^{13}C NMR. Međutim, njezina osjetljivost je puno manja u usporedbi s tehnikom ^1H NMR, zato što je prirodna zastupljenost ^{13}C jezgre samo 1,1%. Sprezanje između jezgri ^{13}C je zanemarivo, dok se na temelju sprezanja protonskih i ^{13}C jezgri kroz jednu vezu dobiva uvid u multiplitnost pojedinih ugljikovih atoma u promatranoj molekuli.¹⁷ U tablici 2.5.²² su prikazani karakteristični kemijski pomaci za funkcijske skupine koje sadrže ugljik, prisutne u uzorcima sirove nafte.

Tablica 2.5. Asignacija kemijskih pomaka ^{13}C NMR u uzorcima sirove nafte

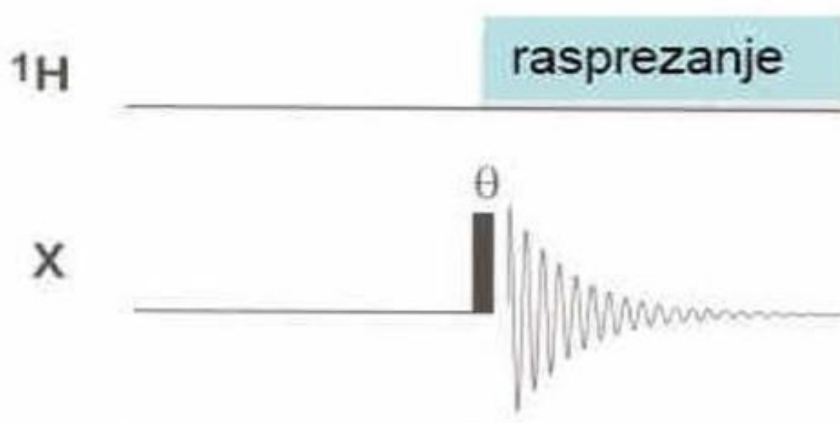
Vrsta ugljika (^{13}C NMR)	NMR područje
Alifatski ugljik (C _{zas})	5 – 60 ppm
Aromatski ugljik (C _{ar})	100 – 160 ppm
n-parafinski α ugljik (C _{npα})	14,1 ppm
n-parafinski β ugljik (C _{npβ})	22,7 ppm
n-parafinski γ ugljik (C _{npγ})	32, 0 ppm
n-parafinski δ ugljik i viši (C _{npδ})	29,4 – 29,9 ppm
Normalni parafini (C _{np})	C _{npα} + C _{npβ} + C _{npγ} + C _{npδ}
Prosječna duljina lanca (ACL)	2 x C _{np} / C _{npα}
Omjer C/H	(C _{zas} + C _{ar}) / (2 x C _{zas} + C _{ar})

Kvantitativni spektri ^{13}C NMR omogućuju određivanje sadržaja ugljika u pojedinim funkcijskim skupinama ugljikovodika prisutnih u uzorku, prosječne duljine lanca (ACL) te same razgranatosti lanca. Nadalje, iz dobivenih podataka može se izračunati C/H omjer te dobiti podatak o vrsti CH_n skupine.^{8,10}

U svrhu dobivanja kvantitativnih ^{13}C spektara, koriste se tehnike dvostruke rezonancije. Kao što je prethodno spomenuto, spektroskopijom NMR se na promatrane jezgre djeluje uz pomoć vanjskog magnetnog polja B_0 i pomoću pobudnog pulsa. Kod tehnika dvostruke rezonancije se uz navedeno, primjenjuje i raspresujuće magnetno polje ili puls, Ono se ne primjenjuje direktno na promatrane jezgre, već na spinove jezgri koje su u sprezi sa detektiranim jezgrama. Na ovaj način dolazi do uklanjanja spin-spin sprega između susjednih jezgri u uzorku. Ovisno o vremenu primjene raspresujućeg magnetnog polja, moguće je dobiti

nekoliko vrsta spektara. Ako se raspregujuće polje primjenjuje prije vremena akvizicije, dobiva se spregnuti spektar s pojačavanjem signala uslijed NOE (engl. *gated decoupling*). Kada se raspregujuće polje primjenjuje tijekom vremena akvizicije, dolazi do nastanka raspregnutog spektra no bez pojačavanja signala uslijed NOE (engl. *inverse gated decoupling*). Ako se koristi magnetno polje s dvije različite snage, te je raspregivanje jače snage primjenjeno za vrijeme akvizicije, dok je ono slabije snage primjenjeno prije vremena akvizicije, dolazi do nastanka raspregnutog spektra s pojačavanjem signala uslijed NOE (engl. *power-gated decoupling*).^{8,17} Do NOE (engl. *Nuclear Overhauser Effect*) dolazi kod direktnih interakcija spinova jezgri, a posljedica je promjena intenziteta rezonancije određenog nuklearnog spina (spina A) uslijed promjena u ravnotežnoj napućenosti spinova druge jezgre (spina B).²³

Na slici 2.3. vidimo prikaz pulsno slijeda tehnike *inverse gated*, koja je korištena za dobivanje kvantitativnih spektara ^{13}C NMR u ovom radu.



Slika 2.3. Pulsni slijed tehnike *inverse gated* korištene za dobivanje kvantitativnih spektara ^{13}C NMR ⁸

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Priprema uzoraka

Analizirani su uzorci sirove nafte, podrijetlom s teritorija Republike Hrvatske, dobiveni iz različitih lokacija. Snimani su spektri ^1H i ^{13}C NMR, te je provedena elementarna analiza uzoraka, prilikom čega su određivani maseni udjeli C, H i N u uzorku.

Za snimanje spektara ^1H i ^{13}C NMR, za pripremu uzoraka je korišten deuterirani kloroform. Uzorci su pripremljeni pipetiranjem 200 μL sirove nafte i 400 μL deuteriranog kloroforma. Tako pripremljeni uzorci su postavljeni u NMR cjevčicu. Zatim su snimljeni spektri ^1H i ^{13}C NMR. Duljina snimanja spektara se znatno razlikuje, i ovisi o njihovoj prirodnoj zastupljenosti. Prirodna zastupljenost ^1H jezgre iznosi 99,98 %, dok ^{13}C jezgre iznosi svega 1,1 %. Samim time, vrijeme snimanja ^{13}C spektara može trajati i do 12 sati dok je snimanje ^1H spektara gotovo unutar 10 minuta. Prilikom snimanja spektara ^{13}C NMR, u uzorke je dodana mala količina kromova (III) acetilacetona, što dovodi do smanjenja vremena relaksacije ^{13}C jezgri.

3.2. Uvjeti snimanja spektara NMR

3.2.1. Uvjeti snimanja spektara ^1H NMR

Spektri ^1H NMR snimljeni su na spektrometru NMR Bruker Avance Neo 300 MHz u 5 mm cjevčicama sa z-gradijentnom zavojnicom pri temperaturi od 25 °C. Kao otapalo je korišten deuterirani kloroform (CDCl_3) dok je kao unutarnji standard korišten tetrametilsilan (TMS). Spektralna širina za snimanje spektara iznosila je 6172,84 Hz, dok je razlučivanje iznosilo 0,30 Hz te su spektri dobiveni uz 32 snimke.

3.2.2. Uvjeti snimanja spektara ^{13}C NMR

Spektri ^{13}C NMR snimljeni su na spektrometru NMR Bruker Avance Neo 300 MHz u 5 mm cjevčicama sa z-gradijentnom zavojnicom pri temperaturi od 25 °C. Kao otapalo je korišten deuterirani kloroform (CDCl_3) te je kao unutarnji standard korišten tetrametilsilan (TMS). Spektralna širina za snimanje spektra je iznosila 17985,61 Hz. Vrijeme akvizicije iznosilo je 1,82 s te su spektri dobiveni uz 1024 snimke.

3.3. Instrumentno određivanje C, H i N u naftnim proizvodima

Uz pomoć ove metode moguće je određivanje sadržaja ugljika, vodika i dušika u sirovoj nafti, aditivima te talozima. Metoda nije prikladna za lakše frakcije nafte kao što su benzin, dizelsko gorivo i kemijska otapala u kojima je postotak dušika manji od 0,75%. Koncentracijski raspon za dane elemente iznosi C: od 75 do 87%, H: od 9 do 16% te za N: od 0,75 do 2% m/m. Metoda se temelji na spaljivanju uzorka u atmosferi kisika, te kao produkti izgaranja nastaju CO₂, vodena para i N₂. Nastali produkti se strujom helija prenose preko vrućih bakrenih zrnaca, pri čemu dolazi do uklanjanja kisika. Preostali produkti se zatim prenose preko natrijevog hidroksida, te se na taj način uklanja CO₂ dok se NO_x reducira do N₂. Posljednja se uklanja voda, prijenosom preko magnezijevog perklorata. U konačnici, u struji helija ostaje samo elementarni N₂. Uređaj za instrumentno određivanje sadržaja C, H i N posjeduje nekoliko različitih detektora na kojima se simultano odvija detekcija navedenih elemenata. Detektor toplinske vodljivosti služi za detekciju elementarnog N₂, dok se na selektivnim infracrvenim detektorima određuje količina CO₂ i H₂O. Konačni rezultati sadržaja se iskazuju pomoću masenog udjela u %.²⁴

3.3.1. Priprema uzoraka

Elementna analiza se provodi pomoću automatskog analizatora LECO CHN688. Uzorak se analizira u posebnim kositrenim kapsulama u koje se stavljaju kapsule sorbitola koje apsorbiraju tekući uzorak. Dodaje se maksimalno 1 mg tekućeg uzorka te se tako pripremljeni uzorci važu. Masa izvaganog uzorka se upisuje u analizator, a uzorak se postavlja u nosač analizatora. Svaki uzorak je analiziran tri puta te je kao konačni rezultat uzeta srednja vrijednost uzorka.²⁴

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

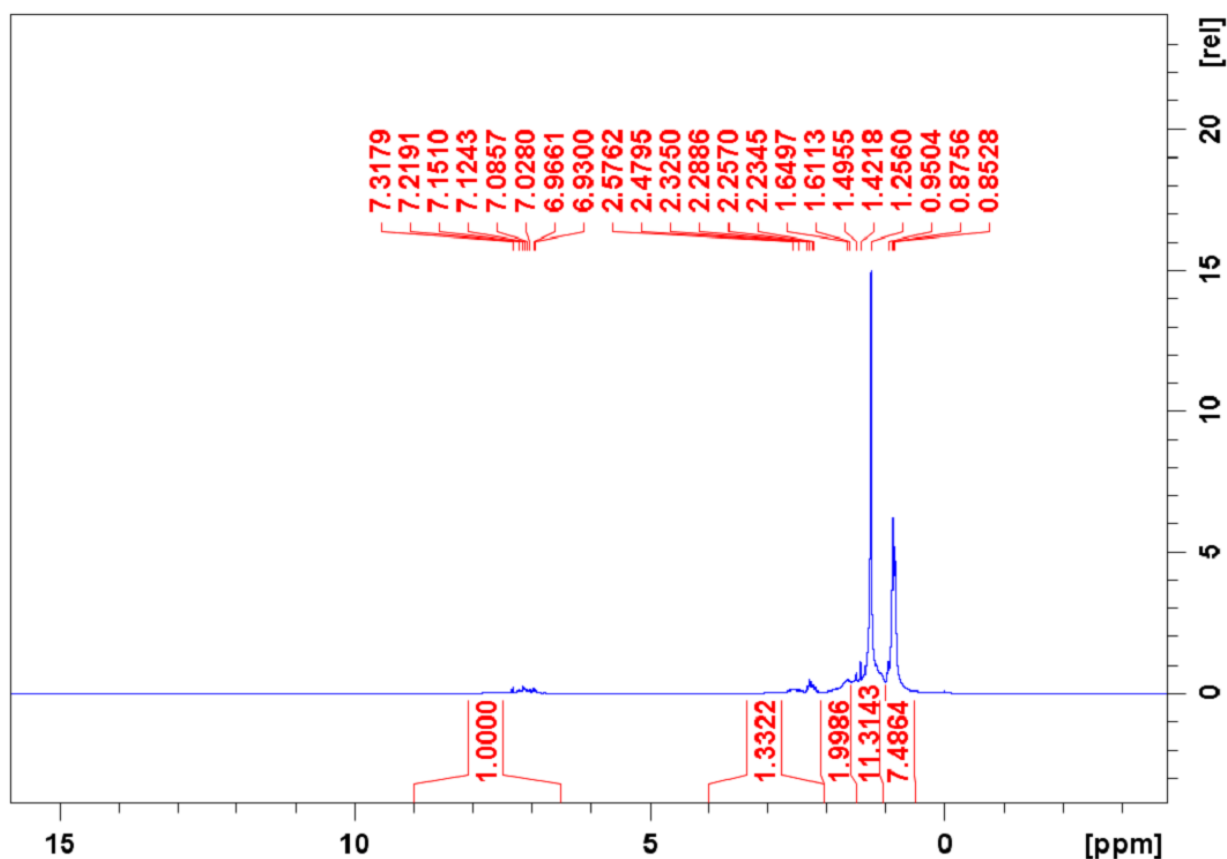
Analizirano je i okarakterizirano 4 uzoraka sirove nafte s različitih područja Republike Hrvatske pomoću spektroskopije ^1H i ^{13}C NMR te elementne analize kojom je određen sadržaj C, H i N u uzorcima. Analiza NMR je provedena na instrumentu Bruker Avance Neo 300 MHz, dok je elementna analiza provedena na automatskom analizatoru LECO CHN688. Dobiveni spektri NMR su obrađeni pomoću programa Top Spin 3.5.

4.1. Analiza spektara ^1H NMR

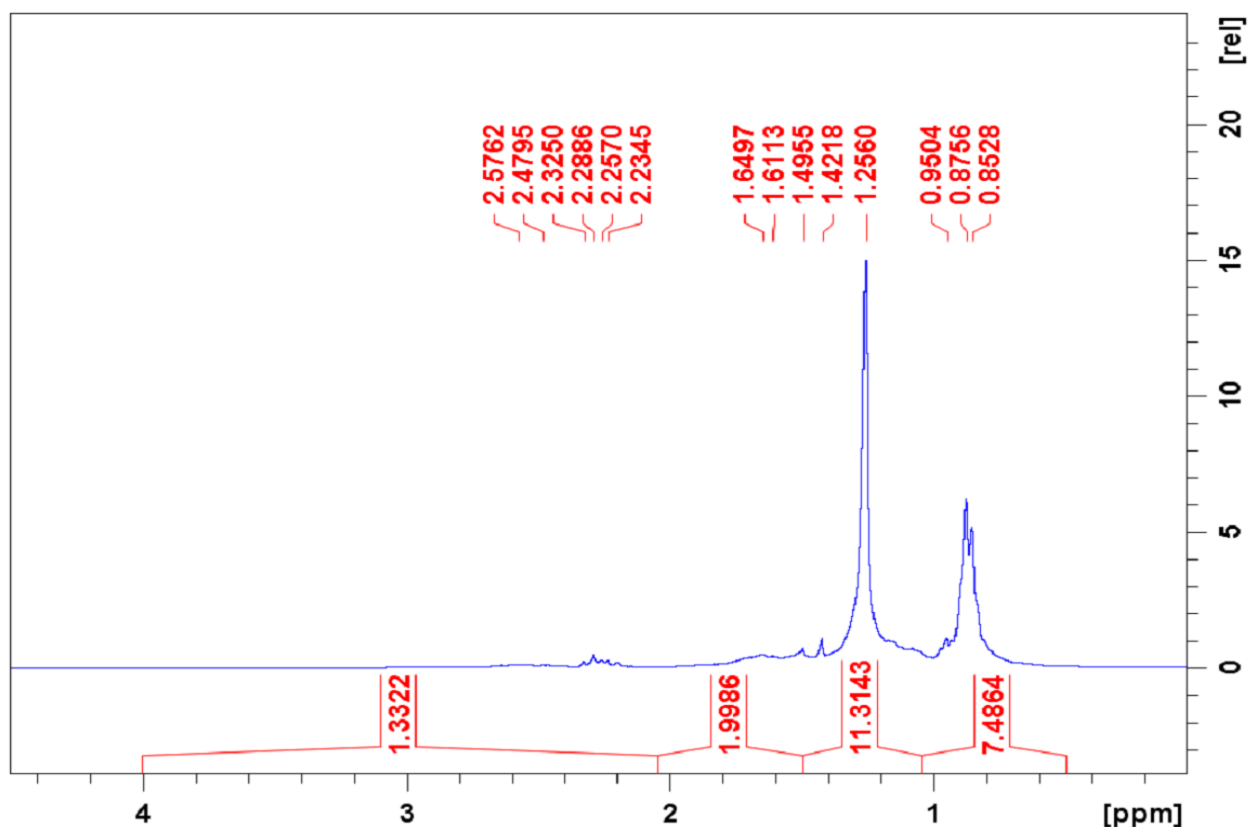
Na slici 4.1. se nalazi prikaz reprezentativnog spektra ^1H NMR uzorka sirove nafte. Spektri preostalih snimljenih uzoraka nalaze se u dodatku ovog rada. Iz izgleda samog spektra dobivamo uvid u kompleksnost uzorka sirove nafte što može znatno otežati njegovu asignaciju. Iz tog razloga asigniraju se skupine protona, a ne pojedinačni protoni. Asignacija se provodi uz pomoć karakterističnih kemijskih pomaka pojedinih skupina protona koje su prikazane u tablici 4.1.

Tablica 4.1. Asignacija kemijskih pomaka ^1H NMR u uzorcima sirove nafte

δ / ppm	H-atom
6,50 – 9,00	Monoaromatski; di- i poliaromatski prsten
2,05 – 4,00	Parafinske i naftenske skupine α -CH; α -CH ₂ ; α -CH ₃
1,50 – 2,05	Parafinska skupina CH, naftenske skupine β -CH ₂ ; β -CH
1,05 – 1,50	Skupina β -CH ₃ ; parafinska skupina CH ₂ ; skupine β -CH ₂ ; β -CH
0,50 – 1,05	Izolirana ili terminalna skupina CH ₃ ; γ -CH ₃ ; naftenske skupine CH i CH ₂

Slika 4.1. Spektar ^1H NMR uzorka sirove nafte 1

Iz prikaza spektra možemo vidjeti kako signali dominiraju u dva područja spektra. Prvi dio pripada alifatskim protonima, te su u tom djelu signali puno intenzivniji. Najizraženiji signali se nalaze pri kemijskim pomacima od 0,85 ppm i 1,3 ppm te prema podacima iz tablice možemo vidjeti kako oni pripadaju CH_3 i CH_2 skupinama. Samim time možemo zaključiti kako u smjesi imamo vrlo velik sadržaj molekula koje sadrže duge alifatske lance. Na slici 4.2. vidimo uvećani prikaz alifatskog djela spektra ^1H NMR uzorka sirove nafte.

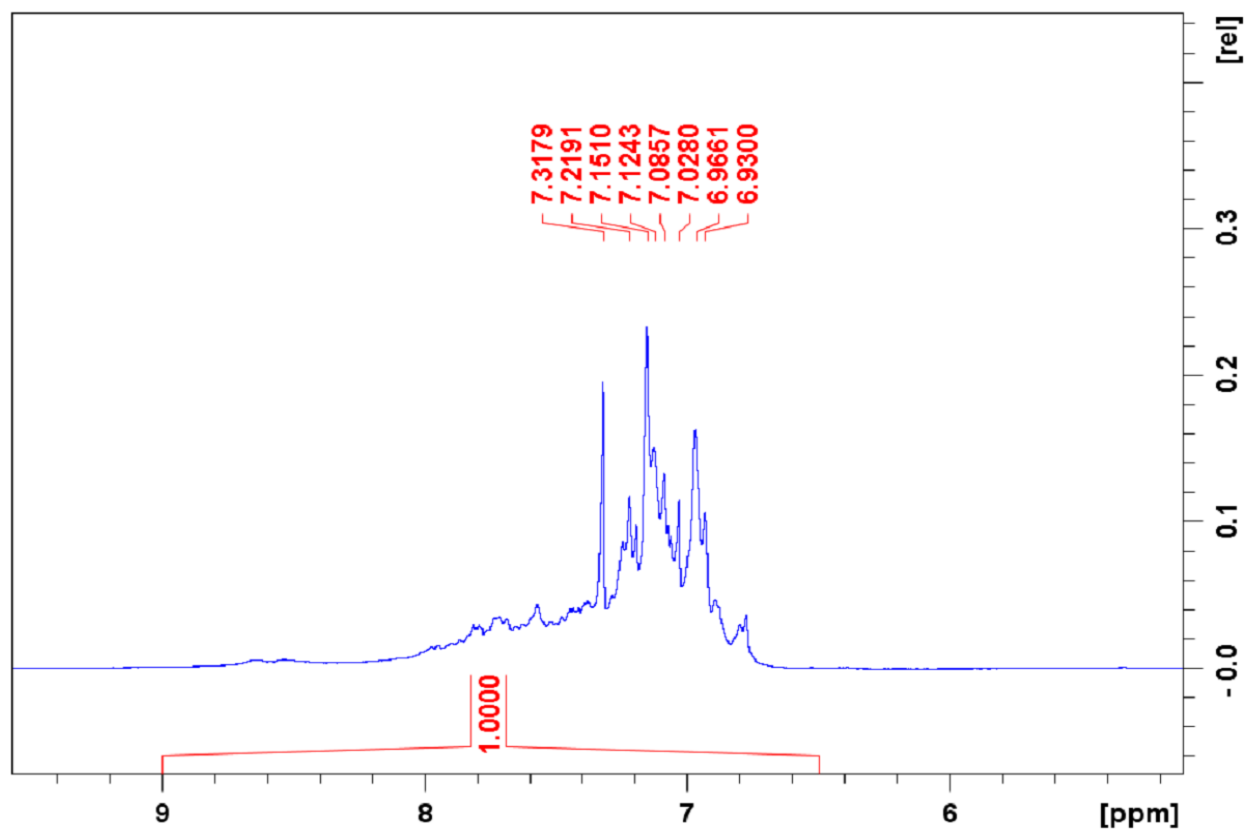


Slika 4.2. Uvećani prikaz alifatskog djela spektra ^1H NMR uzorka sirove nafte 1

Drugi dio spektra pripada aromatskim protonima čiji signal nije toliko izražen. U području od oko 6,5 ppm do 9 ppm možemo uočiti signale slabijeg intenziteta. Takav intenzitet signala aromatskih protona je karakterističan za spektre ^1H NMR uzoraka nafte. U tablici 4.2. nalazi se asignacija protonskih signala u aromatskom području te na slici 4.3. uvećani prikaz spektra ^1H NMR u aromatskom protonskom području. Također, u tom području je vidljiv i signal otapala, singlet pri 7,2 ppm.

Tablica 4.2. Detaljni prikaz asignacije protona u aromatskom području

δ / ppm	H-atom
8,9 – 9,3	tetra-aromatski
8,3 – 8,9	tri- i tetra-aromatski
7,2 – 8,3	di-aromatski te tri- i tetra-aromatski
6,0 – 7,2	mono-aromatski



Slika 4.3. Uvećani prikaz aromatskog djela spektra ^1H NMR uzorka sirove nafte 1

Vrijednosti dobivene integriranjem spektara ^1H NMR uzoraka sirove nafte prikazane su u tablici 4.3. Pomoću integriranih vrijednosti, određeni su maseni udjeli različitih vodika u uzorku te su sadržani u tablici 4.4.

Iz dobivenih rezultata može se vidjeti kako u uzorcima prevladavaju parafinski i naftenski ugljikovodici dok su u manjoj količini prisutni aromatski spojevi. Najprisutniji su upravo protoni skupina $\beta\text{-CH}_3$, parafinskih skupina CH_2 , $\beta\text{-CH}_2$ i $\beta\text{-CH}$. Njihov udio u uzorku iznosi od 48,57 do 51,75%, pri čemu ih se najviše nalazi u uzorku N2 (51,75%). Nakon njih, prema zastupljenosti slijede protoni izoliranih ili terminalnih skupina CH_3 , $\gamma\text{-CH}_3$ te protoni naftenskih skupina CH i CH_2 . Njihov udio u uzorku se kreće od 32,40 do 36,06%, a najviše ih se nalazi u uzorku N4 (36,06%). Među alifatskim protonima, najmanje zastupljeni su protoni parafinske i naftenske skupine $\alpha\text{-CH}$, $\alpha\text{-CH}_2$ i skupine $\alpha\text{-CH}_3$, te njihov raspon iznosi od svega 4,40 do 5,75%. Aromatski ugljikovodici su očekivano, najmanje zastupljeni u uzorcima sirove nafte te njihov udio u uzorcima iznosi od 1,97 do 4,73%, najviše u uzorku N4 (4,73%).

Tablica 4.3. Integrirane vrijednosti spektara ^1H NMR uzoraka sirove nafte. Vrijednosti su izražene za uzorke nafte 1 (N1), nafte 2 (N2), nafte 3 (N3) te nafte 4 (N4)

	N1	N2	N3	N4
Monoaromatski; di- i poliaromatski prsten	1,00	1,00	1,00	1,00
Parafinske i naftenske skupine α -CH, α -CH ₂ , α -CH ₃	1,33	2,41	1,34	0,93
Parafinska skupina CH, naftenske skupine β -CH ₂ ; β -CH	1,99	4,58	1,95	1,21
Skupina β -CH ₃ ; parafinska skupina CH ₂ ; skupine β -CH ₂ ; β -CH	11,31	26,28	11,41	10,39
Izolirana ili terminalna skupina CH ₃ ; γ -CH ₃ ; naftenske skupine CH i CH ₂	7,49	16,51	7,79	7,63

Tablica 4.4. Prikaz udjela (%) vodika u uzorcima sirove nafte. Vrijednosti su izražene za uzorke nafte 1 (N1), nafte 2 (N2), nafte 3 (N3) te nafte 4 (N4).

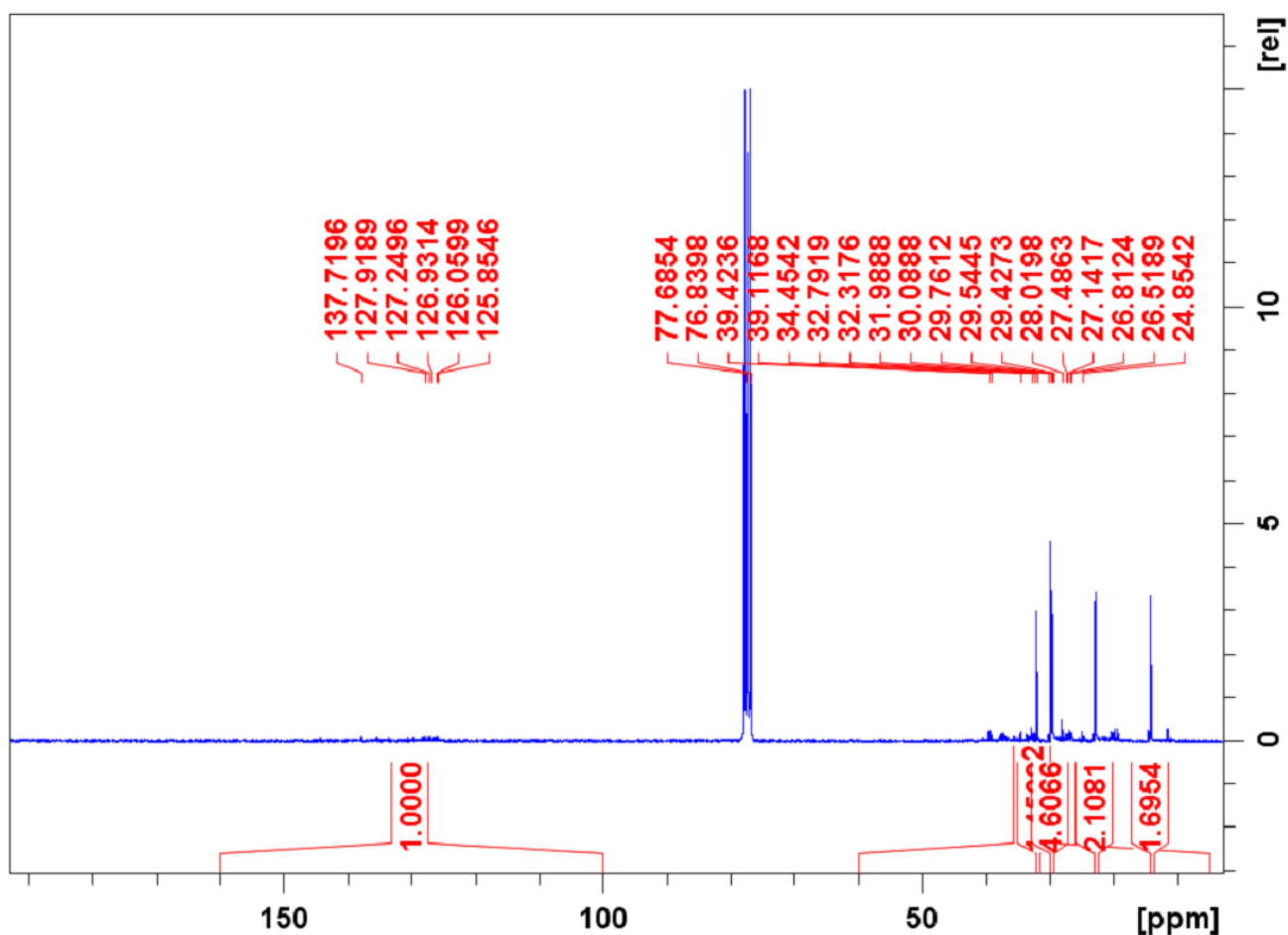
	N1 %	N2 %	N3 %	N4 %
Monoaromatski; di- i poliaromatski prsten	4,33	1,97	4,26	4,73
Parafinske i naftenske skupine α -CH, α -CH ₂ , α -CH ₃	5,75	4,75	5,70	4,40
Parafinska skupina CH, naftenske skupine β -CH ₂ ; β -CH	8,61	9,02	8,30	5,72
Skupina β -CH ₃ ; parafinska skupina CH ₂ ; skupine β -CH ₂ ; β -CH	48,92	51,75	48,57	49,10
Izolirana ili terminalna skupina CH ₃ ; γ -CH ₃ ; naftenske skupine CH i CH ₂	32,40	32,51	33,16	36,06

4.2. Analiza spektara ^{13}C NMR

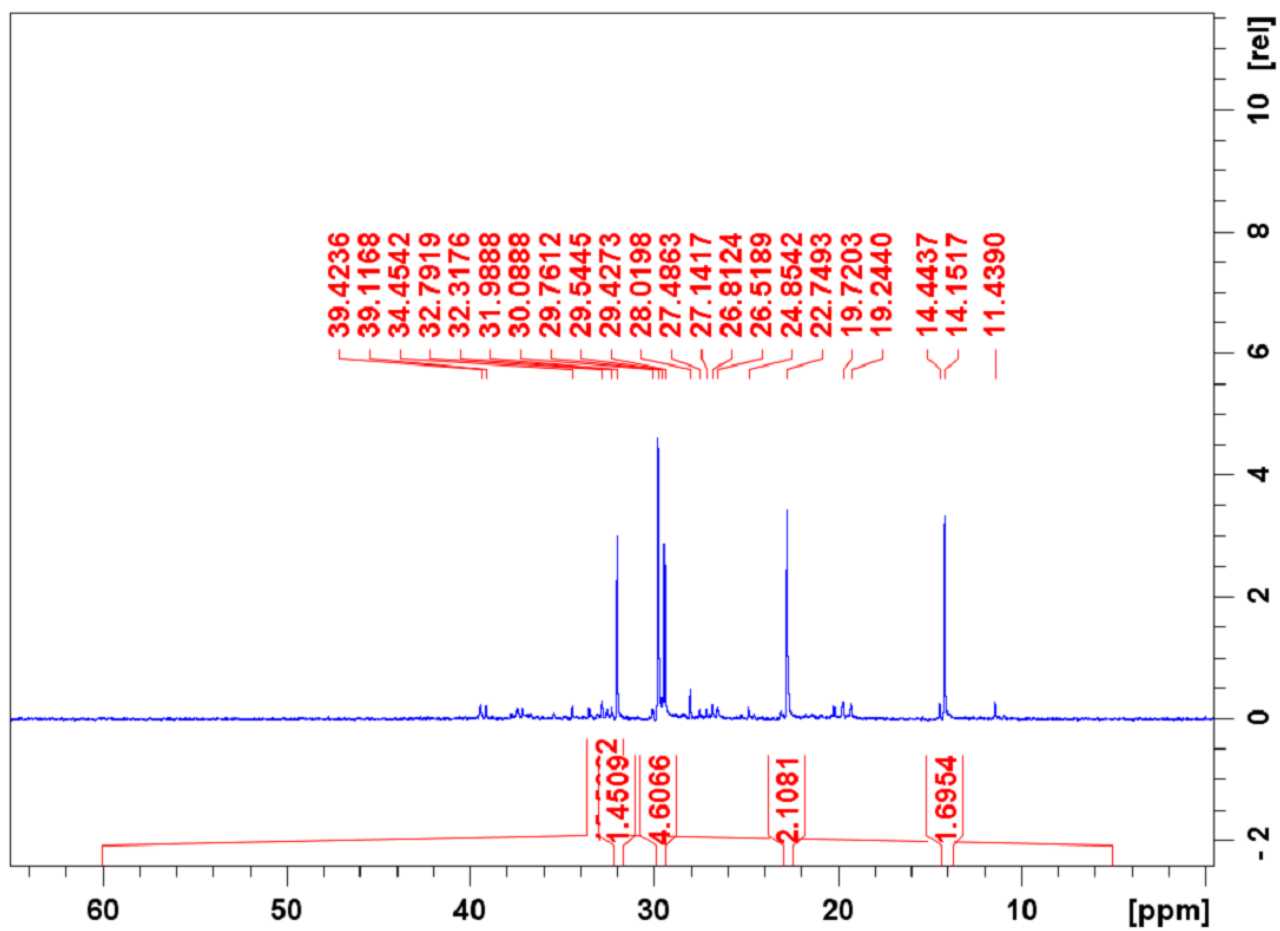
Spektar ^{13}C NMR, zbog širokog raspona kemijskog pomaka, daje detaljne informacije o vrsti neekvivalentnih jezgri ^{13}C u uzorku te omogućuje klasifikaciju ugljika na alifatske i aromatske.²⁵ Uz pomoć spektroskopije ^{13}C NMR može se dobiti uvid u različite položaje prisutnih ugljika te odrediti količine prisutnih alifatskih i aromatskih ugljika, no zbog kompleksnosti uzoraka sirove nafte to ponekad nije jednostavno. Naime, u spektru ^{13}C NMR sirove nafte, dolazi do preklapanja signala, što može otežati potpunu identifikaciju pojedinih atoma C. Na slici 4.4. je prikazan reprezentativni spektar ^{13}C NMR uzorka sirove nafte. U dodatku rada se nalaze spektri preostalih snimljenih uzoraka. Spektri su asignirani uz pomoć kemijskih pomaka prikazanih u tablici 4.5. Kao što je to bio slučaj kod spektara ^1H NMR i kod spektara ^{13}C NMR vidimo jasnu razdvojenost alifatskih i aromatskih ugljika. Alifatski ugljici se na temelju kemijskog pomaka mogu međusobno razlikovati, te tako možemo razlikovati *n*-parafinski α ($\text{C}_{\text{np}\alpha}$), β ($\text{C}_{\text{np}\beta}$), γ ($\text{C}_{\text{np}\gamma}$), te δ ugljik ($\text{C}_{\text{np}\delta}$).

Tablica 4.5. Asignacija kemijskih pomaka ^{13}C NMR u uzorcima sirove nafte

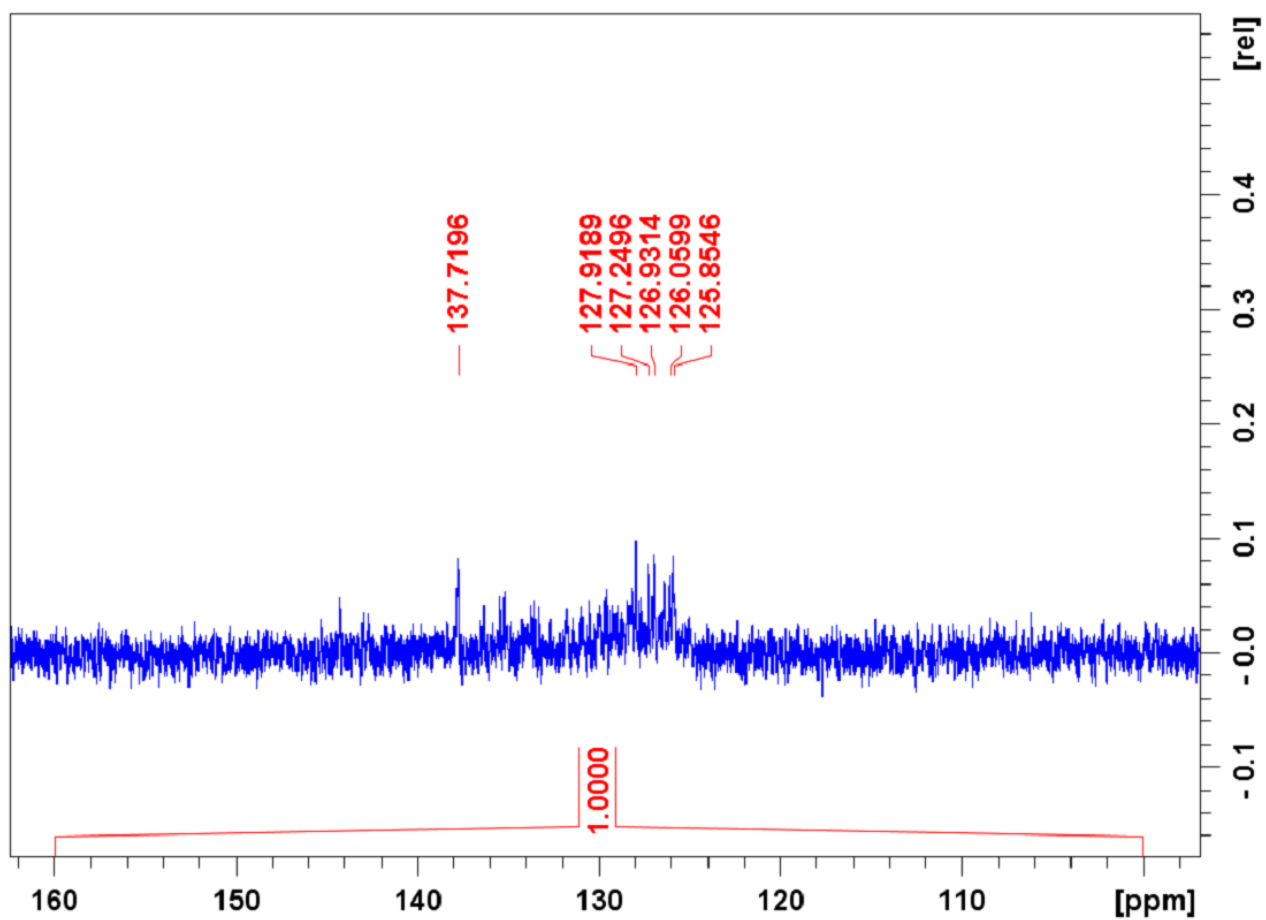
Vrsta ugljika (^{13}C NMR)	NMR područje
Alifatski ugljik (C_{zas})	5 – 60 ppm
Aromatski ugljik (C_{ar})	100 – 160 ppm
<i>n</i> -parafinski α ugljik ($\text{C}_{\text{np}\alpha}$)	14,1 ppm
<i>n</i> -parafinski β ugljik ($\text{C}_{\text{np}\beta}$)	22,7 ppm
<i>n</i> -parafinski γ ugljik ($\text{C}_{\text{np}\gamma}$)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

Slika 4.4. Spektar ^{13}C NMR uzorka sirove nafte 4

Na slici 4.5. jasno se vide gore spomenuti signali za različite vrste alifatskih ugljika. Tako se pri kemijskom pomaku od 14,1 ppm može uočiti signal n -parafinskog α ugljika, dok se pri 22,7 ppm vidi signal β ugljika. Nadalje, signali γ i δ n -parafinskih ugljika se nalaze pri kemijskim pomacima koji iznose 32,0 ppm te oko 29,6 ppm. Na slici 4.6. se nalazi uvećani prikaz aromatskog djela spektra, no signali su vrlo slabog intenziteta te je vrlo teško raspoznati pojedinačne signale.



Slika 4.5. Uvećani prikaz alifatskog djela spektra ^{13}C NMR uzorka sirove nafte 4



Slika 4.6. Uvećani prikaz aromatskog djela spektra ^{13}C NMR uzorka sirove nafte 4

Integriranjem spektara ^{13}C NMR dobivene su vrijednosti koje su prikazane u tablici 4.6. Iz dobivenih vrijednosti (tablica 4.7.) određeni su maseni udjeli pojedinačnih vrsta atoma C u uzorku te parametri poput masenog udjela ukupnih parafina u uzorku, prosječna duljina lanca (ACL) te C/H omjer.

Iz spektara ^{13}C NMR može se uočiti kako u analiziranim uzorcima prevladavaju alifatski spojevi. Udio aromatskog ugljika u uzorcima nalazi se u rasponu od 1,00 do 6,03% uz najveći udio zabilježen u uzorku N4 (6,03%). S druge strane, alifatski ugljici čine većinski udio ukupnog prisutnog ugljika u uzorcima, i njihov udio iznosi od 93,97 do 98,99%. U uzorku N3 je zabilježen najveći udio alifatskog ugljika (98,99%).

Uvidom u podatke, globalno se može zaključiti kako *n*-parafinski ugljik δ dominira u uzorcima. Zatim slijedi *n*-parafinski ugljik β , nakon njega dolazi *n*-parafinski ugljik α te u konačnici, najmanje je zastupljen *n*-parafinski ugljik γ . Ovaj trend se primjećuje kod svih analiziranih uzoraka. Sam udio ugljika δ kreće se od 17,15 do 36,56%, dok se za ugljik β kreće od 4,16 do 12,72%. Raspon udjela za ugljik α iznosi od 2,12 do 10,25% a za ugljik γ on iznosi od 2,10 do 8,74%. Normalni parafini u uzorcima su prisutni u vrlo širokom rasponu od 25,52 do 64,68 % pri čemu uzorak N2 pokazuje najveći udio (64,68%). Određena je i prosječna duljina lanca u uzorcima te uzorak N3 znatno odskače od ostalih pa prosječna duljina lanca kod njega iznosi 24,08%. Raspon prosječne duljine lanaca se kreće između 11,61 i 24,0. Omjer sadržaja ugljika prema vodiku je u svim uzorcima podjednak. U uzorku N4 je taj omjer najveći i iznosi 0,516, dok je najmanji u uzorku N3 i iznosi 0,503.

Određivanje položaja nekih signala je provedena ručno, s obzirom da su njihovi intenziteti bili relativno niski. Na intenzitet signala se može utjecati na nekoliko načina. Povećanjem frekvencije magnetskog polja samog spektrometra NMR te povećanjem broja snimaka tijekom snimanja uzoraka mogu se dobiti signali većih intenziteta. Isto tako, upotrebom krio tehnologije moguće je postići značajniju osjetljivost spektrometra NMR, a samim time i pojačanja intenziteta signala NMR. Krio tehnologija koristi krio-sondu koja se hlađenjem uz pomoć tekućeg dušika ili tekućeg helija održava na vrlo niskim temperaturama. Na taj način dolazi do smanjenja šuma, te povećanja omjera signala i šuma. ²⁶

Tablica 4.6. Integrirane vrijednosti spektara ^{13}C NMR uzoraka sirove nafte. Vrijednosti su izražene za uzorke nafte 1 (N1), nafte 2 (N2), nafte 3 (N3) te nafte 4 (N4).

	N1	N2	N3	N4
Alifatski ugljik (C _{zas}) 5 – 60 ppm	15,79	27,23	98,15	15,59
Aromatski ugljik (C _{ar}) 100 – 160 ppm	1,00	1,00	1,00	1,00
n-parafinski α ugljik (C _{npα}) 14,1 ppm	1,31	2,64	2,10	1,70
n-parafinski β ugljik (C _{npβ}) 22,7 ppm	1,66	3,27	4,12	2,11
n-parafinski γ ugljik (C _{npγ}) 32,0 ppm	0,79	2,03	2,08	1,45
n-parafinski δ ugljik i viši (C _{npδ}) 29,4 – 29,9 ppm	4,35	10,32	17,00	4,61
Normalni parafini (C _{np}) C _{npα} + C _{npβ} + C _{npγ} + C _{npδ}	8,11	18,26	25,30	9,87

Tablica 4.7. Prikaz udjela (%) ugljika u uzorcima sirove nafte. Vrijednosti su izražene za uzorke nafte 1 (N1), nafte 2 (N2), nafte 3 (N3) te nafte 4 (N4).

	N1 %	N2 %	N3 %	N4 %
Alifatski ugljik (C _{zas}) 5 – 60 ppm	94,04	96,46	98,99	93,97
Aromatski ugljik (C _{ar}) 100 – 160 ppm	5,96	3,54	1,00	6,03
n-parafinski α ugljik (C _{npα}) 14,1 ppm	7,80	9,35	2,12	10,25
n-parafinski β ugljik (C _{npβ}) 22,7 ppm	9,88	11,58	4,16	12,72
n-parafinski γ ugljik (C _{npγ}) 32, 0 ppm	4,71	7,19	2,10	8,74
n-parafinski δ ugljik i viši (C _{npδ}) 29,4 – 29,9 ppm	25,91	36,56	17,15	27,79
Normalni parafini (C _{np}) C _{npα} + C _{npβ} + C _{npγ} + C _{npδ}	48,30	64,68	25,52	59,49
Prosječna duljina lanca (ACL) 2 x C _{np} / C _{npα}	12,38	13,84	24,08	11,61
Omjer C/H (C _{zas} + C _{ar}) / (2 x C _{zas} + C _{ar})	0,515	0,509	0,503	0,516

4.3. Instrumentno određivanje C, H i N u naftnim proizvodima

Elementna analiza je iznimno korisna i vrlo često korištena metoda u naftnoj industriji. Koristi se prvenstveno za analizu sirove nafte, aditiva i taloga. Uvidom u masene udjele C, H i N u uzorcima nafte, moguće je odrediti vrijednost i iskoristivost određene nafte. Isto tako, C/H omjer je vrlo koristan podatak iz kojega možemo dobiti informacije o učinkovitosti petrokemijske obrade, te potencijalnoj optimizaciji i povećanju produktivnosti istih.²⁷ Može poslužiti za određivanje sadržaja ugljikovodika, ugljičnog monoksida (CO) te dušikovih oksida (NO_x) kod emisije ispušnih plinova. Na taj način možemo usporediti različite vrste goriva i naftnih proizvoda te njihov utjecaj na okoliš.²⁸ Elementna analiza koristi se i kod određivanja čistoće naftnih derivata. Iz dobivenih podataka možemo direktno izračunati koncentraciju pojedinih funkciskih skupina u uzorku. Tako na primjer iz masenog udjela N možemo izračunati kolika je koncentracija imidazolnih skupina u uzorku.²⁹

Koncentracijski raspon za ugljik iznosi od 75 do 87%, za vodik od 9 do 16% te za dušik od 0,75 do 2% m/m. Dobiveni rezultati se nalaze u tablici 4.8. gdje možemo vidjeti kako se maseni udjeli C i H analiziranih uzoraka nalaze u danom koncentracijskom rasponu. Blago odstupanje se može primijetiti kod svih uzoraka, za maseni udio dušika u sirovoj nafti. Kod uzorka N4 može se primijetiti najmanji udio ugljika (73,19 % m/m) te najmanji udio dušika (0,06 % m/m). Najveći udio ugljika (85,16 % m/m) se uočava kod uzorka N2 dok se najveći udio dušika (0,62 % m/m) nalazi u uzorku N3.

Tablica 4.8. Maseni udio C, H i N u pojedinačnim uzorcima sirove nafte. Vrijednosti su izražene za uzorke nafte 1 (N1), nafte 2 (N2), nafte 3 (N3) te nafte 4 (N4).

	N1 %	N2 %	N3 %	N4 %
C	83,54	85,16	84,76	73,19
H	12,17	12,12	12,01	12,03
N	0,28	0,34	0,62	0,06

§ 5. ZAKLJUČAK

U svrhu karakterizacije uzoraka sirove nafte, u ovom radu su korištene tehnike spektroskopije NMR i elementne analize. Snimljeni su spektri ^1H i ^{13}C NMR, te je određen maseni udio C, H i N elemenata u uzorcima. Analizirana nafta geografskim porijeklom je s različitih područja Republike Hrvatske, te je analizirano 4 različitih uzoraka.

Asignacijom signala u spektru ^1H NMR identificirani su alifatski i aromatski protoni. Najdominantniji signali su pripadali alifatskim protonima, odnosno skupinama CH_3 i CH_2 , pri čemu se može zaključiti da upravo ti spojevi čine većinski udio sastava sirove nafte. Navedeni signali se nalaze pri kemijskim pomacima od oko 0,85 ppm za CH_3 te oko 1,3 ppm za skupinu CH_2 . Analizom spektara ^{13}C NMR dobiven je uvid u jasnu raspodjelu ugljika na alifatski te aromatski, pri čemu je dominirao alifatski ugljik, što je u skladu s asignacijom protonskih spektara. Alifatski ugljik se može podijeliti na *n*-parafinski ugljik α , β , γ i δ , čiji se signali jasno vide pri kemijskim pomacima od oko 14,1 ppm, 22,7 ppm, 32,0 ppm odnosno 29,6 ppm. Pomoću vrijednosti dobivenih iz spektara ^{13}C NMR određeni su i parametri poput udjela normalnih parafina, prosječne duljine lanca (ACL) u uzorku te omjer C/H. Vrijednosti parametara, kao što su udio normalnih parafina i prosječna duljina lanca, nalaze se u širokom rasponu, i uz značajna odstupanja kod pojedinih uzoraka, dok je vrijednost omjera C/H ujednačena kod svih analiziranih uzoraka. Elementnom analizom određeni su maseni udjeli C, H i N u uzorcima pa se može zaključiti analizirani uzorci nalaze u danom rasponu masenog udjela C i H, no da postoje blaga odstupanja vrijednosti masenog udjela dušika u uzorcima. Kod svih uzoraka je uočen manji udio dušika od danog koncentracijskog raspona. Iako su uzorci sirove nafte s relativno bliskog geografskog područja, kemijski sastav nafte varira te su uočene manje promjene u sastavu.

Spektroskopija NMR pokazala se kao relativno brza metoda, koja u kraćem vremenu pruža prvi uvid u kemijski sastav nafte. Ova metoda daje odličan uvid u sadržaj aromatskih i alifatskih ugljikovodika u smjesi, što može biti korisno u kasnijoj obradi nafte.

Podaci dobiveni elementnom analizom imaju znatan utjecaj na daljnju obradu nafte, a mogu poslužiti za i procjenu čistoće nafte te utjecaja naftnih derivata na okoliš.

§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

ACL	- prosječna duljina lanca - engl. <i>average chain length</i>
ANN	- umjetne neuronske mreže - engl. <i>artificial neural networks</i>
$^{\circ}$ API	- veličina u kojoj se iskazuju relativne gustoće nafte - engl. <i>American Petroleum Institute</i>
APT	- engl. <i>attached proton test</i>
Car	-aromatski ugljik - engl. <i>aromatic carbon</i>
CDCl ₃	-deuterirani kloroform - engl. <i>deuterated chloroform</i>
Cn	- naftenski ugljik - engl. <i>naphthenic carbon</i>
Cp	- parafinski ugljik - engl. <i>paraffinic carbon</i>
Cnp	- normalni parafinski ugljik - engl. <i>normal paraffinic carbon</i>
Cnp α	- n-parafinski α -ugljik - engl. <i>n-paraffinic α-carbon</i>
Cnp β	- n-parafinski β -ugljik - engl. <i>n-paraffinic β-carbon</i>
Cnp γ	- n-parafinski γ -ugljik - engl. <i>n-paraffinic γ-carbon</i>
Cnp δ	- n-parafinski δ -ugljik - engl. <i>n-paraffinic δ-carbon</i>
Czas	- alifatski ugljik - engl. <i>alifatic carbon</i>
DEPT	- tehnika povećanja intenziteta signala zbog prijenosa polarizacije

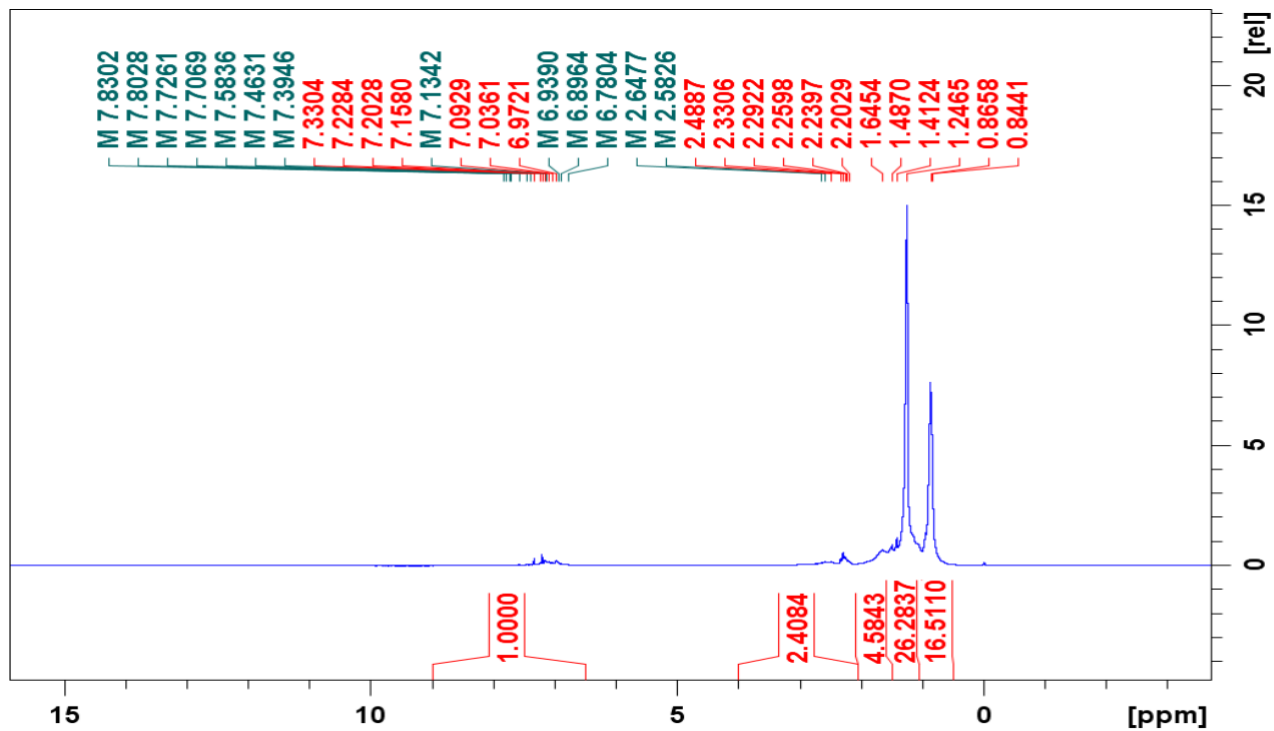
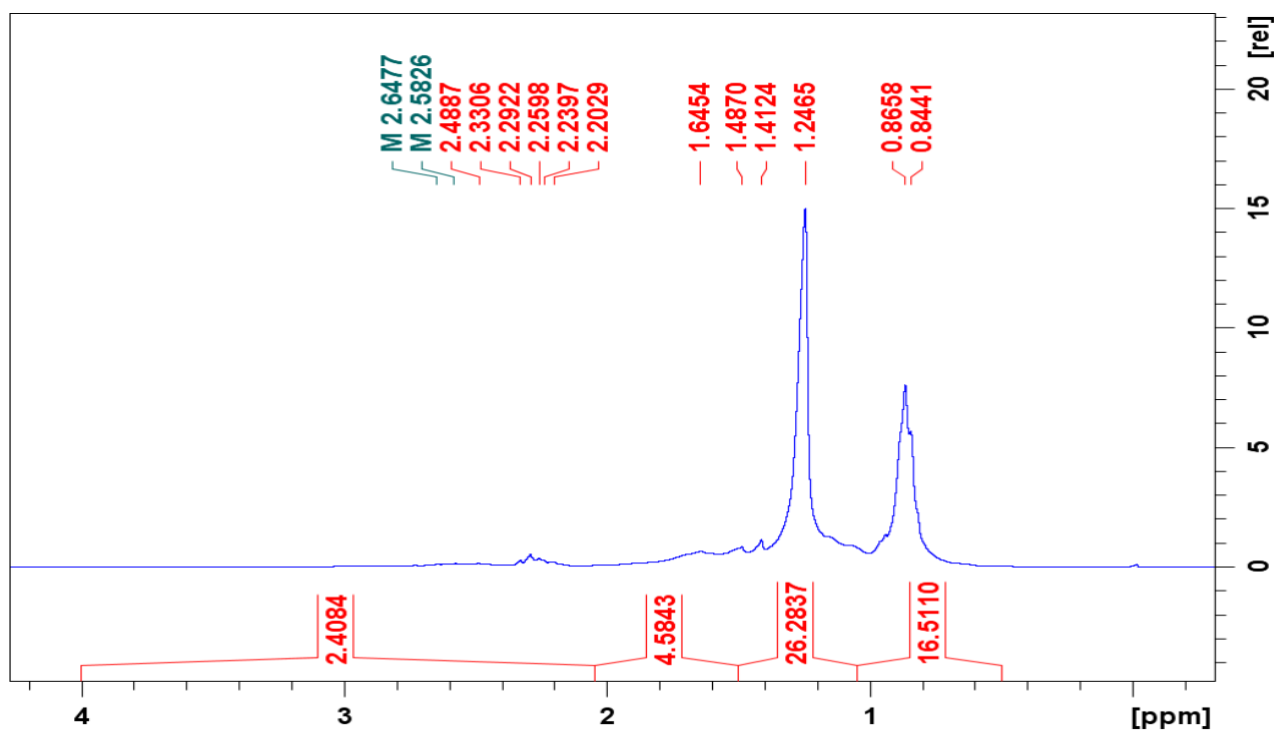
	- engl. <i>distortionless enhancement by polarization transfer</i>
FID	- engl. <i>free induction decay</i>
GC	- plinska kromatografija - engl. <i>gas chromatography</i>
HPLC	- tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti - engl. <i>high-performance liquid chromatography</i>
INEPT	- engl. <i>insensitive nuclei enhanced by polarization transfer</i>
NMR	- nuklearna magnetna rezonancija - engl. <i>nuclear magnetic resonance</i>
NOE	- Nuklearni Overhauserov efekt - engl. <i>Nuclear Overhauser effect</i>
PCR	- regresija glavnih komponenata - engl. <i>principal component regression</i>
PLS	- metoda najmanjih kvadrata - engl. <i>partial least squares</i>
ppm	- mjerna jedinica za kemijski pomak - engl. <i>parts per million</i>
TMS	- tetrametilsilan - engl. <i>tetramethylsilane</i>

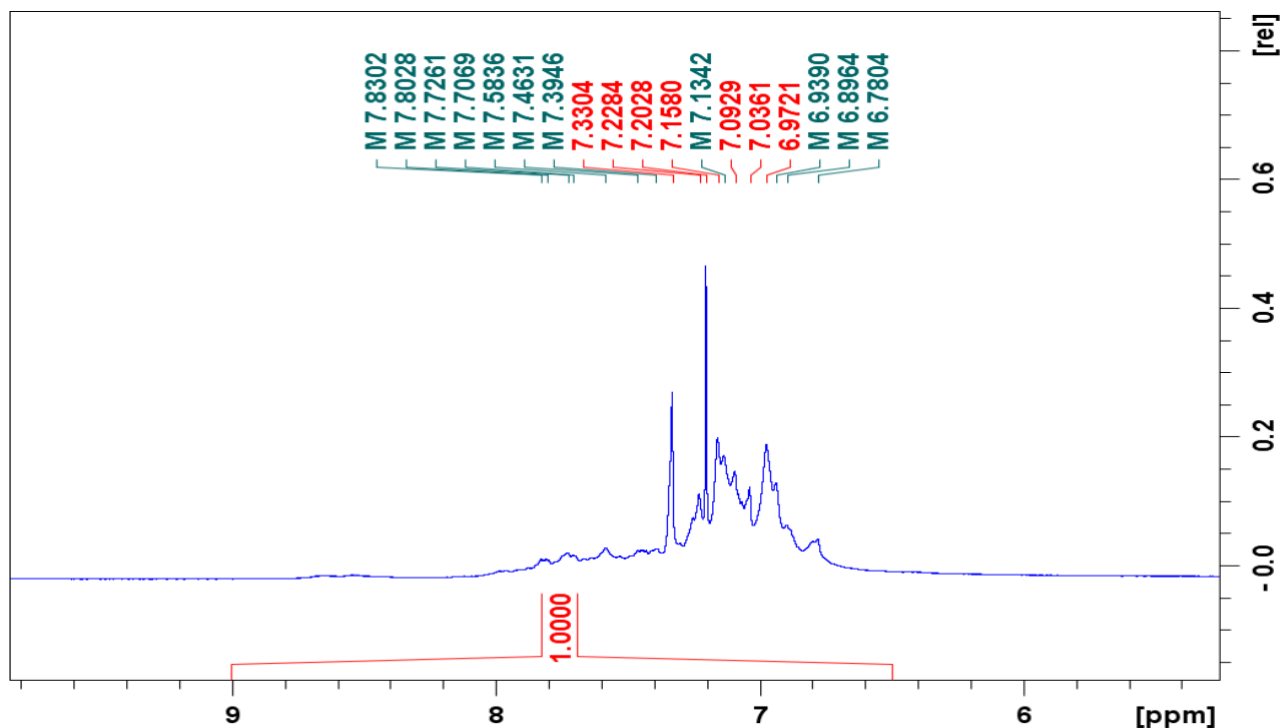
§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. I. Dekanić, *Stoljeće nafte*, Naklada Zadro, 2003., str. 3-
2. S. L. Silva, A. M. S. Silva, J. C. Ribeiro, F. G. Martins, F. A. Da Silva, C. M. Silva, *Anal. Chem.* **707** (2011) 18–37.
3. E. Cerić, *Nafta, procesi i proizvodi*, IBC d.o.o., Sarajevo, 2012, str. 3–109.
4. <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=42761> (datum pristupa 16.5.2020.)
5. Y. Liu, E. B. Kujawinski, Chemical Composition and Potential Environmental Impacts of Water-Soluble Polar Crude Oil Components Inferred from ESI FT-ICR MS, Department of Marine Chemistry & Geochemistry, Woods Hole Oceanographic Institution, Woods Hole, Massachusetts, USA, 2015
6. M. Fabulić Ruszkowski, Lj. Marinić Pajc, S. Telen, V. Rukavina, *Goriva i maziva* **53** (2014) 261-271
7. N. P. Cheremisinoff, P. Rosenfeld, Handbook of Pollution Prevention and Cleaner Production Vol. 1: Best Practices in the Petroleum Industry 1st Edition, Elsevier, 2009., str. 3-200
8. J. P. Vuković, Strukturna karakterizacija dizelskih i benzinskih goriva spektroskopijom NMR, Doktorski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2011, str. 3–81
9. D. Bose, *World Sci. News* **9** (2015) 99–111
10. J. Parlov Vuković, V. Srića, P. Novak, *Kem. Ind.* **61** (2012) 513–522.
11. J. Parlov Vuković, L. Magić, M. Mužić, T. Tomić, *Goriva i maziva* **55** (2016) 166–176.
12. T. Tomić, J. P. Vuković, *Holistic Approach Environ.* **9** (2019) 3, 53–59.
13. R. L. Shearer, E. B. Poole, J. B. Nowalk, *J. Chromatogr. Sci.* **31** (1993) 82–87.
14. Report on the Environment - Sulfur Dioxide Emissions, US Environmental Protection Agency, 2014.
15. S. Brunet, D. Mey, G. Perot, C. Bouchy, F. Diehl, *Appl. Catal. A, Gen.* **278** (2005) 143–172
16. M. Krešić, *Goriva i maziva*, **48**(1) (2009) 83–91

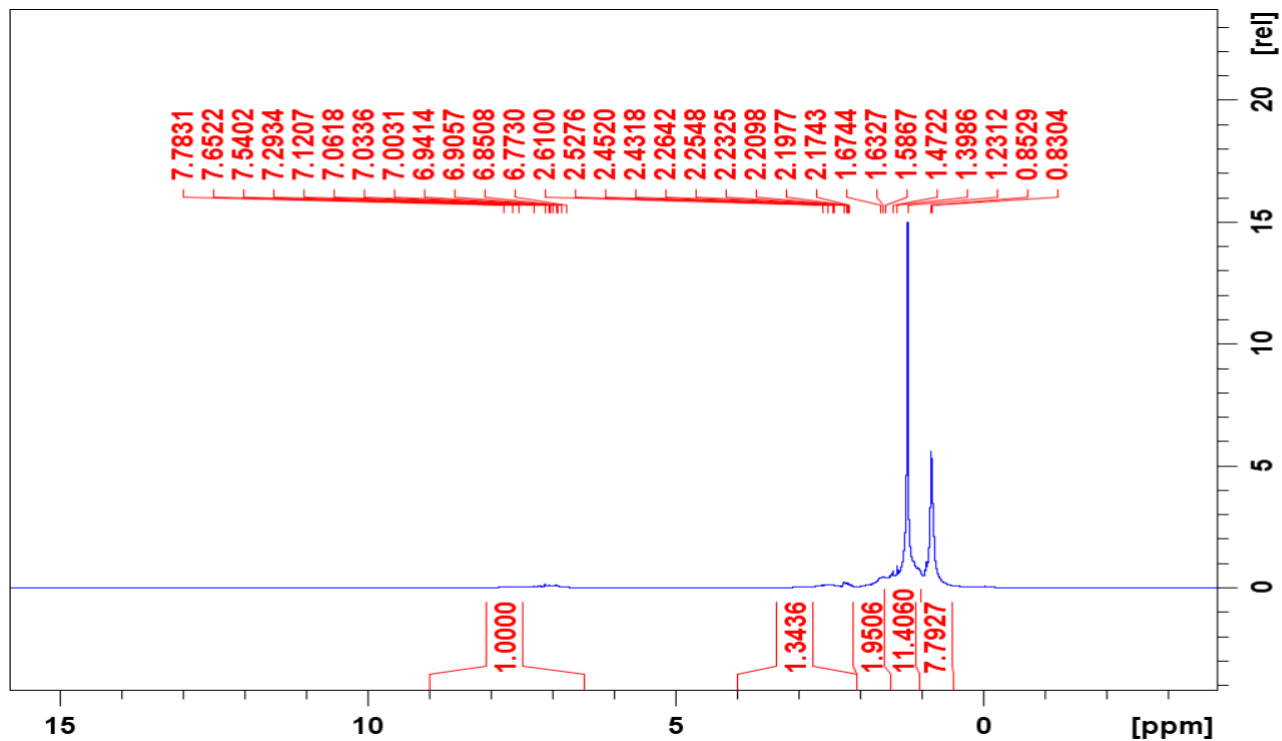
17. P. Novak, T. Jednačak, *Strukturna analiza spojeva spektroskopskim metodama*, TIVA, Varaždin, 2013, str. 5–33
18. F. Yunxia, C. Xiaoli, X. Yupeng, *China Pet. Process. Petrochemical Technol.* **16**(2) (2014) 34–39
19. J. C. Edwards, *Applications of NMR Spectroscopy in Petroleum Chemistry*, Chapter 16 in 'Spectroscopic Analysis of Petroleum Products and Lubricants', ASTM International, 2011
20. J. Muhl, V. Srića, *Fuel* **66** (1987) 1146–1149
21. J. Muhl, V. Srića, M. Jednačak, *Fuel* **68** (1989) 201–203
22. A. Adhvaryu, Y. K. Sharma, I. D. Singh, *Fuel* **78** (1999) 1293–1302
23. K. Pičuljan, *Struktura i vodikove veze derivata tiosemikarbazona u otopini*, Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2014., str. 48–49
24. ASTM D5291-16, *Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Petroleum Products and Lubricants*, ASTM International, Book of Standards Volume 05.02, Petroleum Products and Lubricants (III)
25. I. Z. Rakhmatullin, S. V. Efimov, V. A. Tyurin, *Journal of Petroleum Science and Engineering* **168**, (2018) 256–262
26. <https://www.bruker.com/products/mr/nmr/probes/cryoprobes.html> (datum pristupa 10.9.2020.)
27. <http://eurovector.it/2020/02/17/chn-in-petroleum-products-and-lubricants/>, (datum pristupa 11.8.2020.)
28. A. Mahalingam, D. B. Munuswamy, Y. Devarajan, *J. Oil Palm Res.* **30**(2) (2018) 345–349
29. S. N. Shah, M. Pranesh, J. J. Raj, *Sep. Purif. Technol.* **196** (2018) 96–105

§ 8. DODATAK

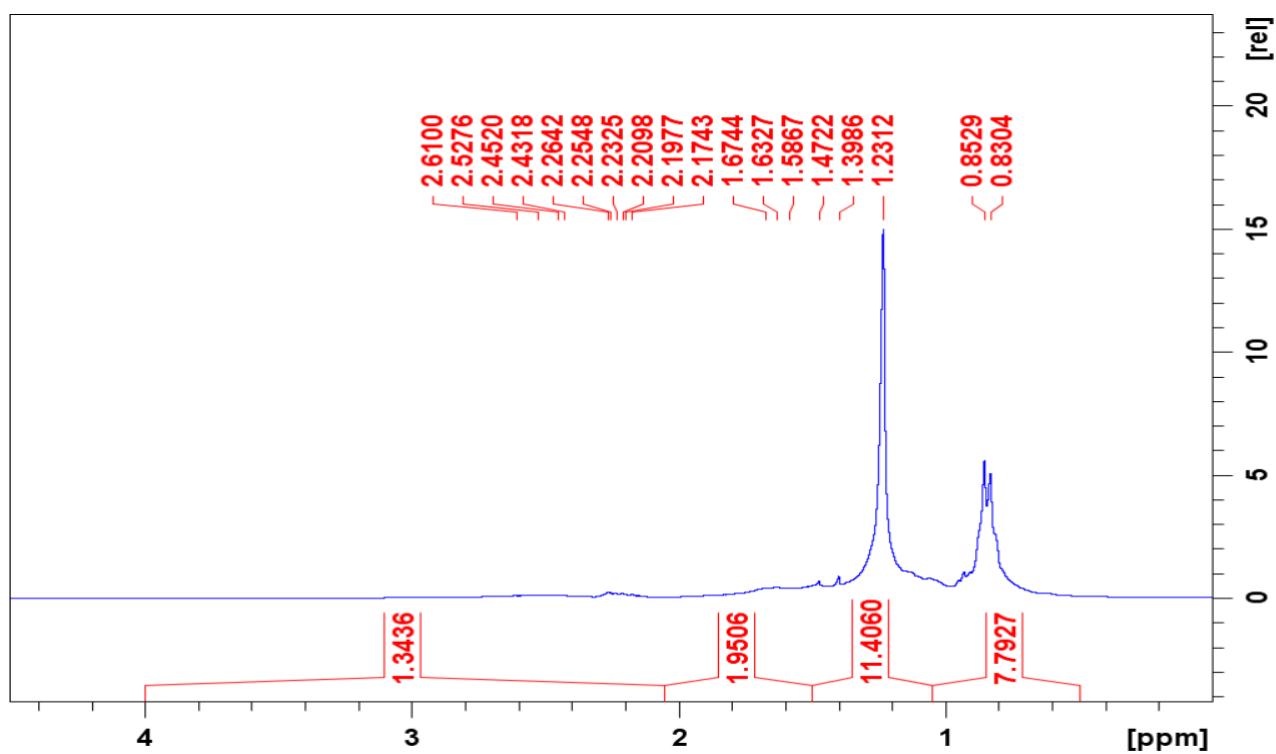
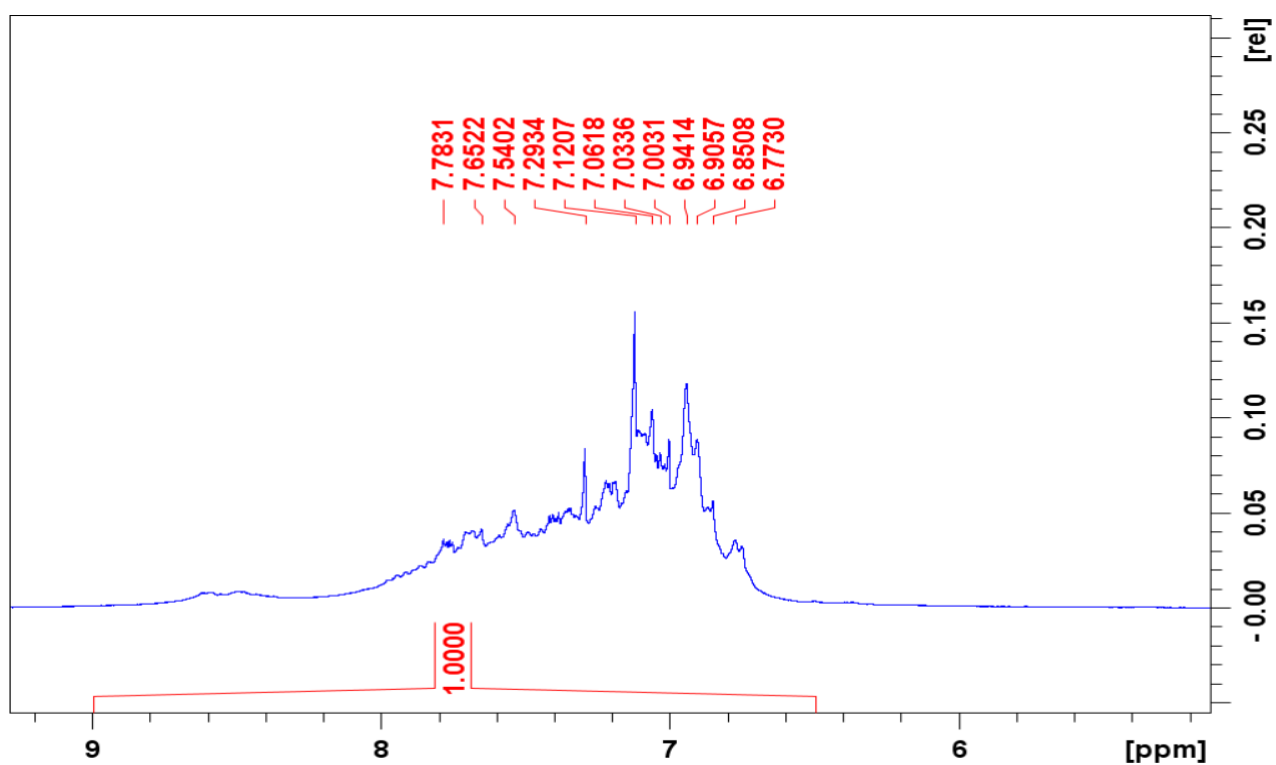
Slika D1. ^1H NMR spektar uzorka sirove nafte 2Slika D2. Uvećani prikaz alifatskog djela spektra ^1H NMR uzorka sirove nafte 2

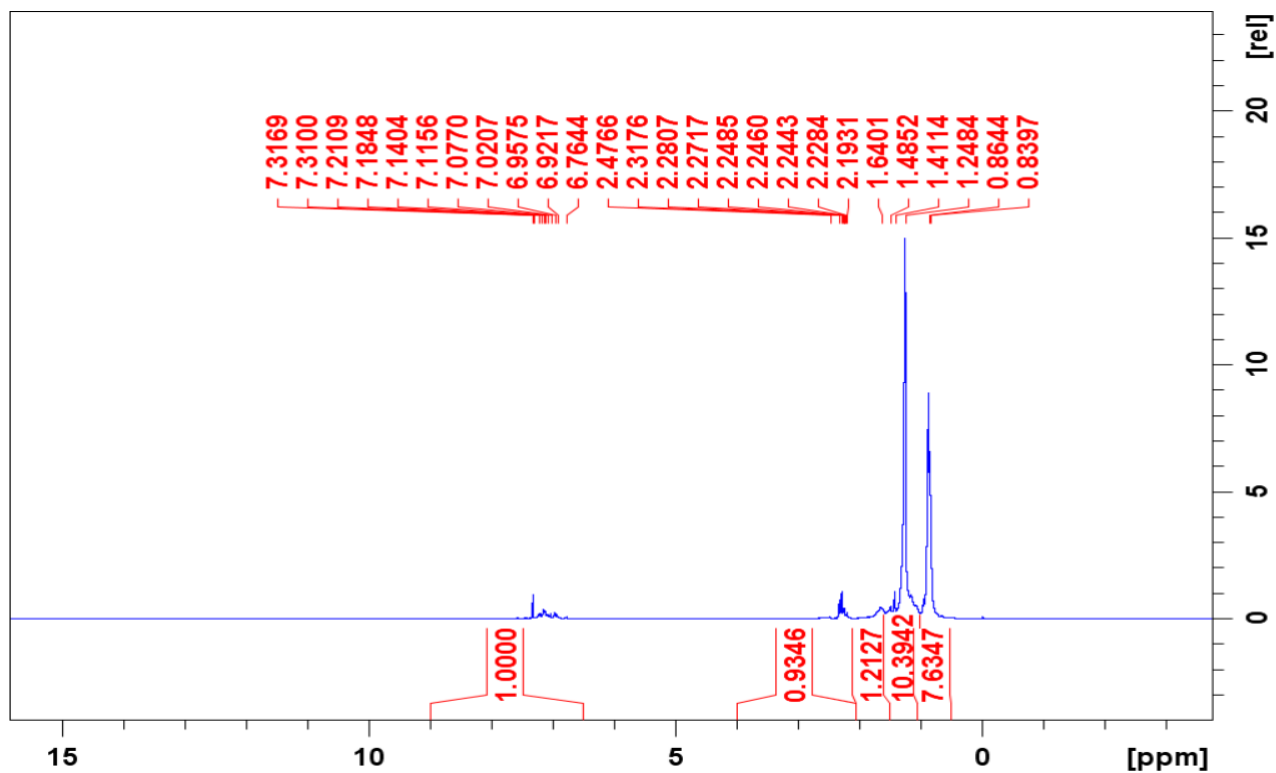
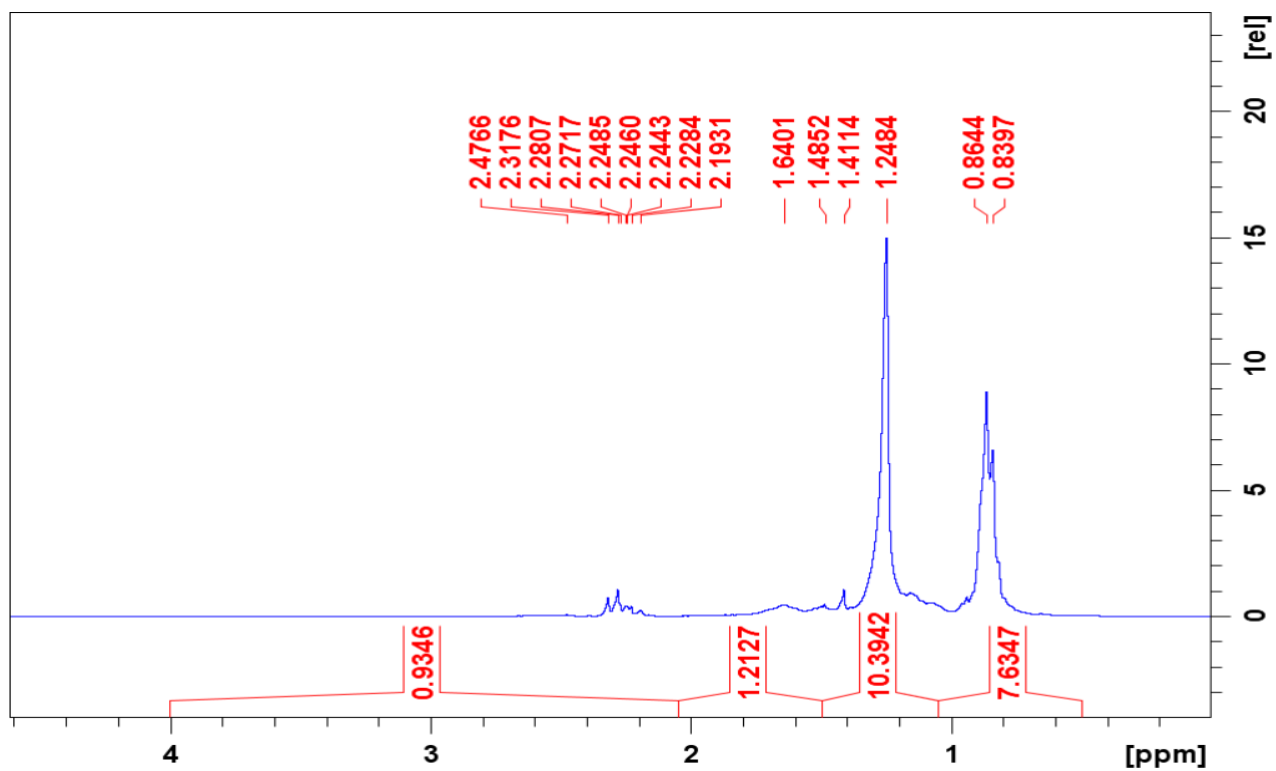


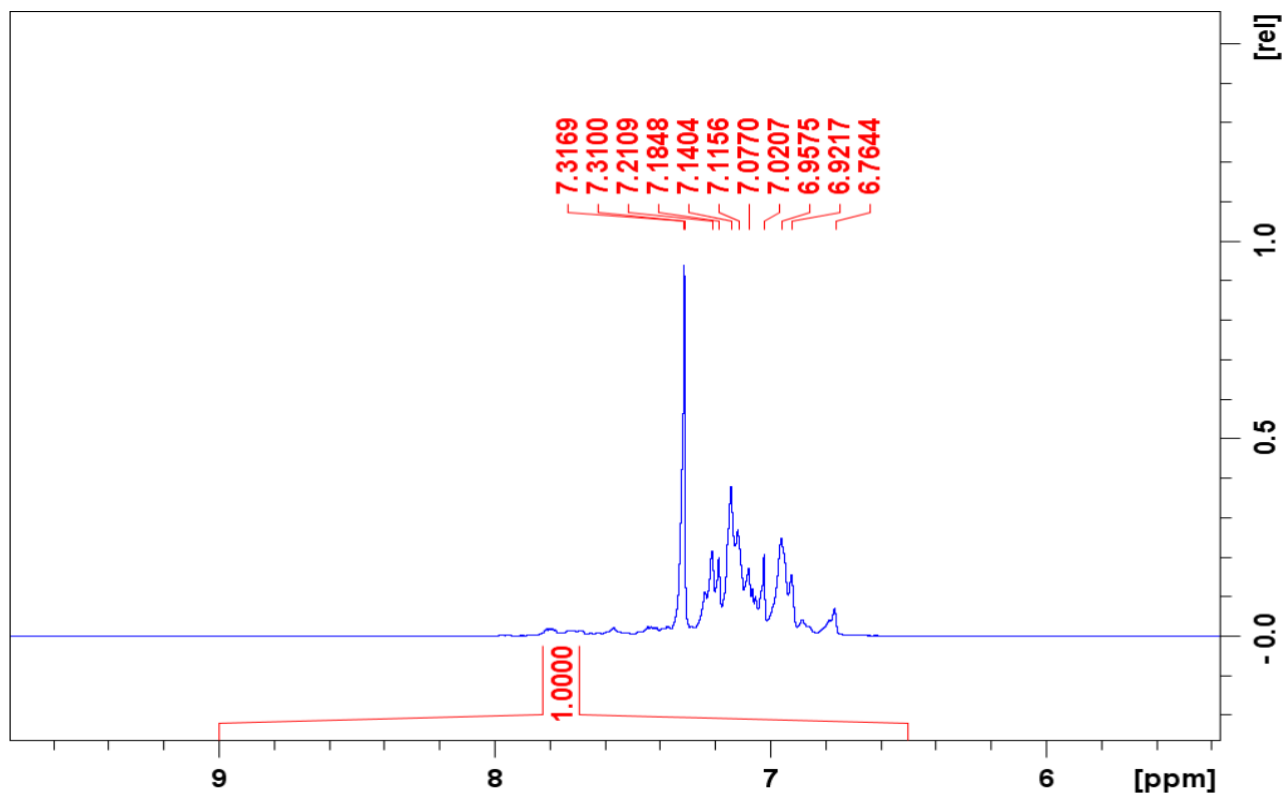
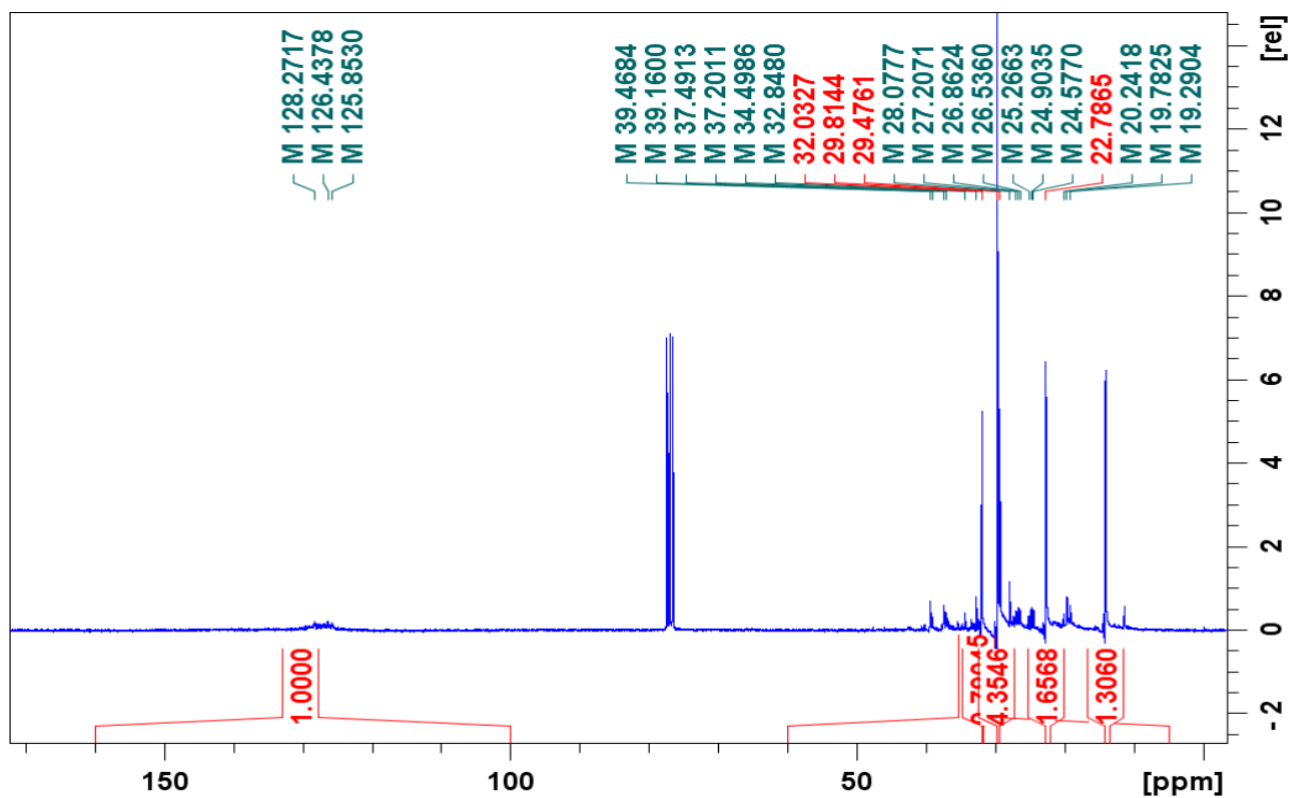
Slika D3. Uvećani prikaz aromatskog djela spektra ¹H NMR uzorka sirove nafte 2

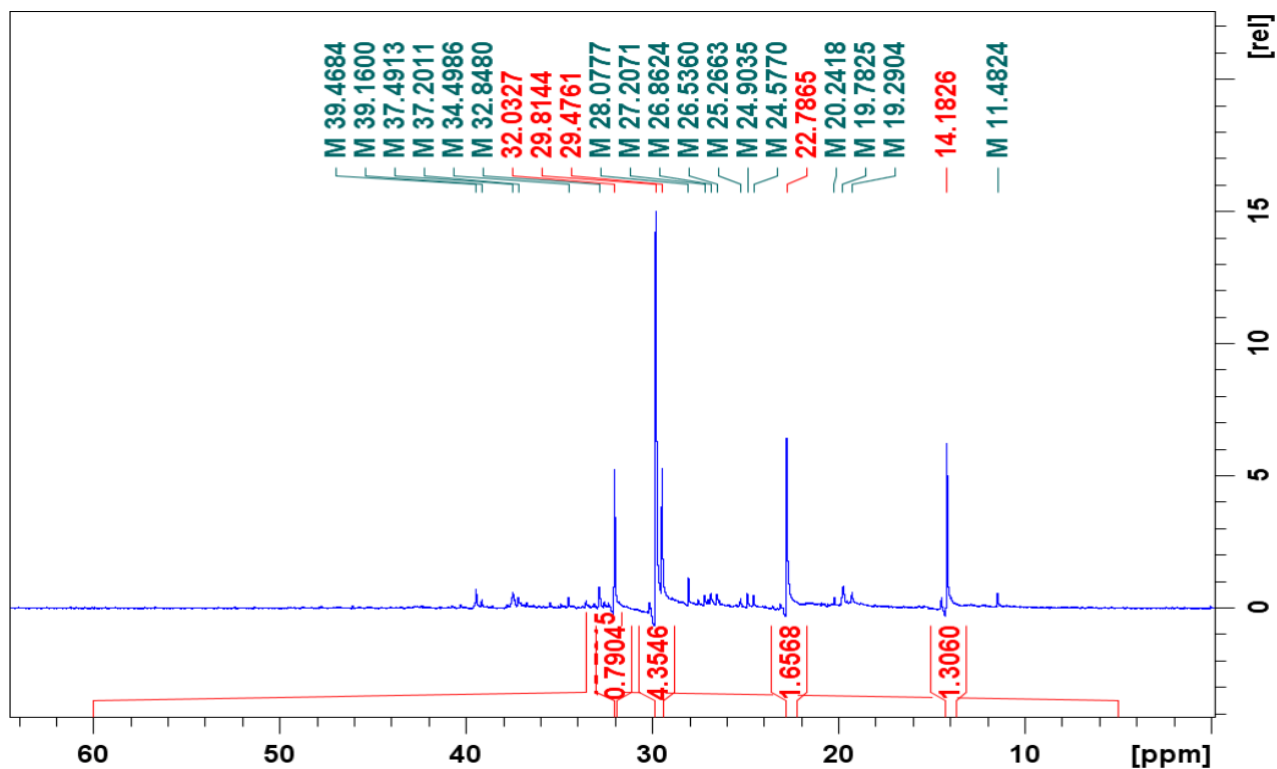
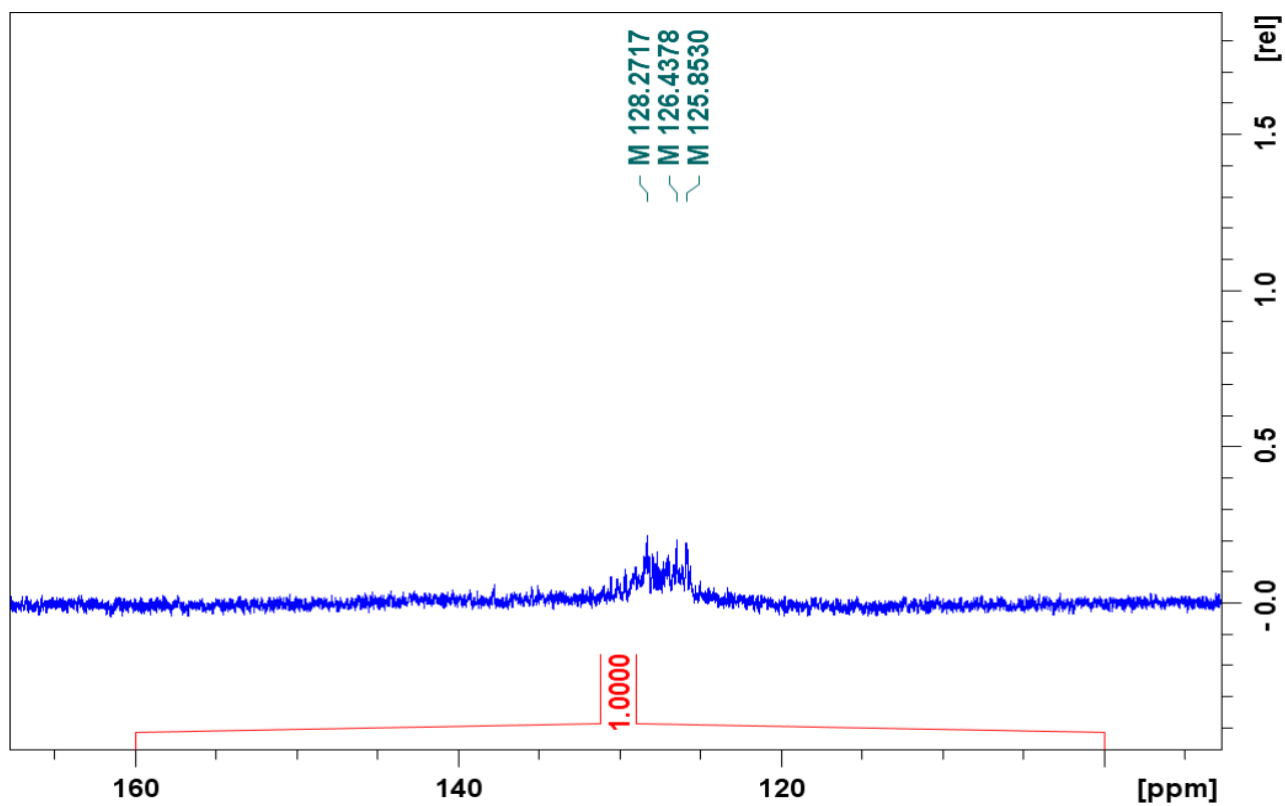


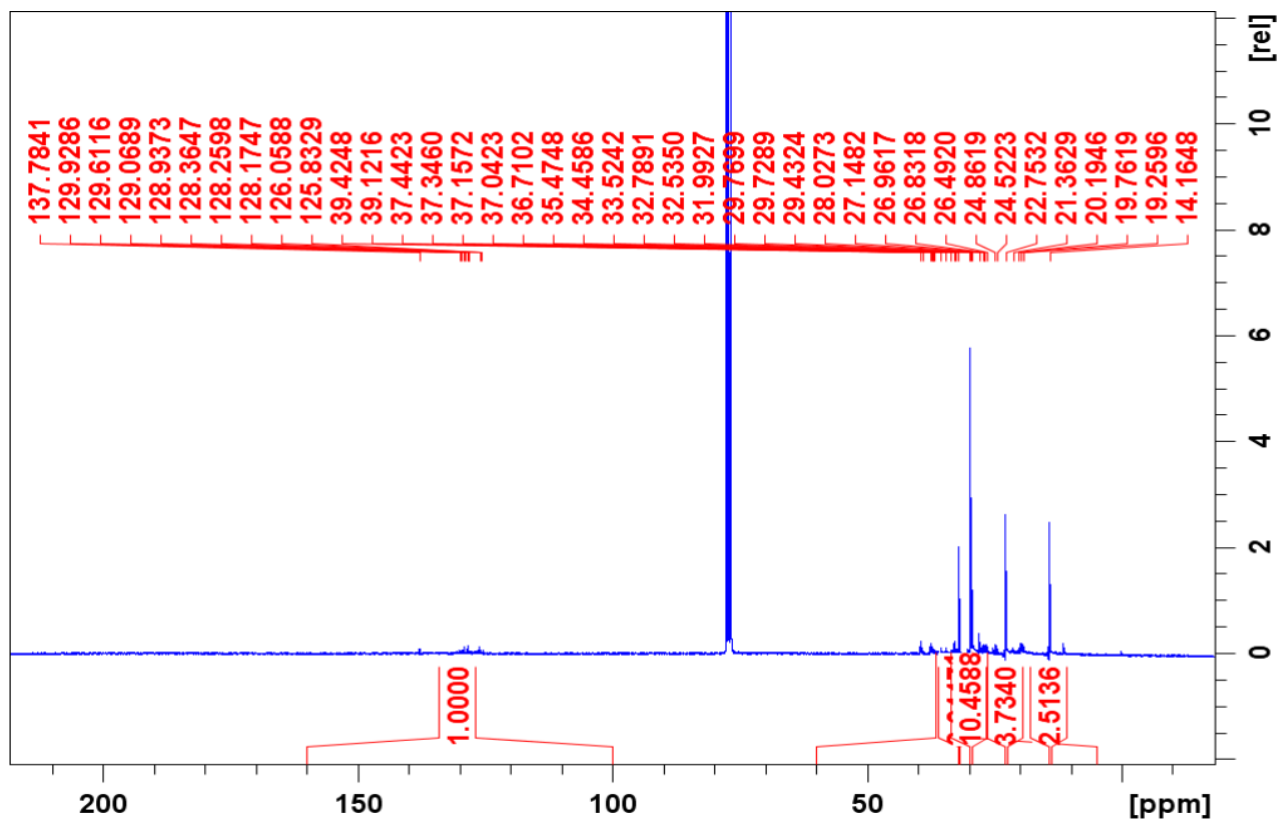
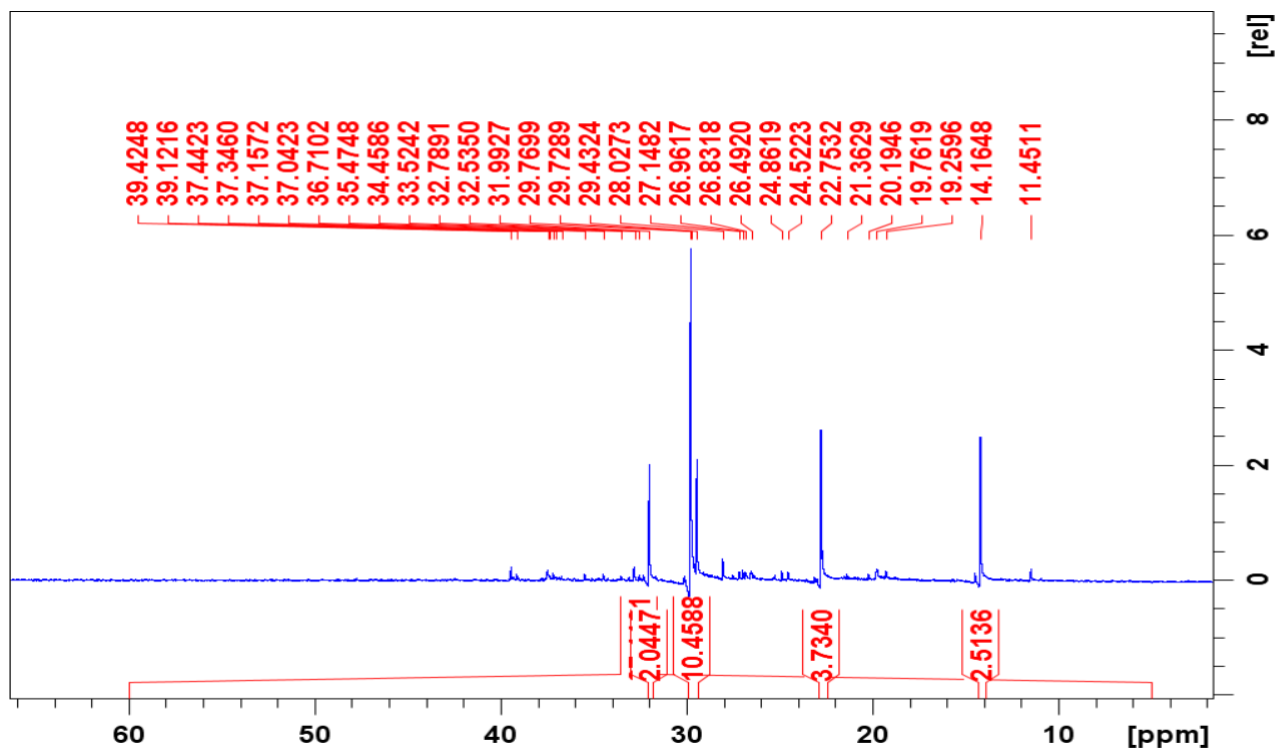
Slika D4. ¹H NMR spektar uzorka sirove nafte 3

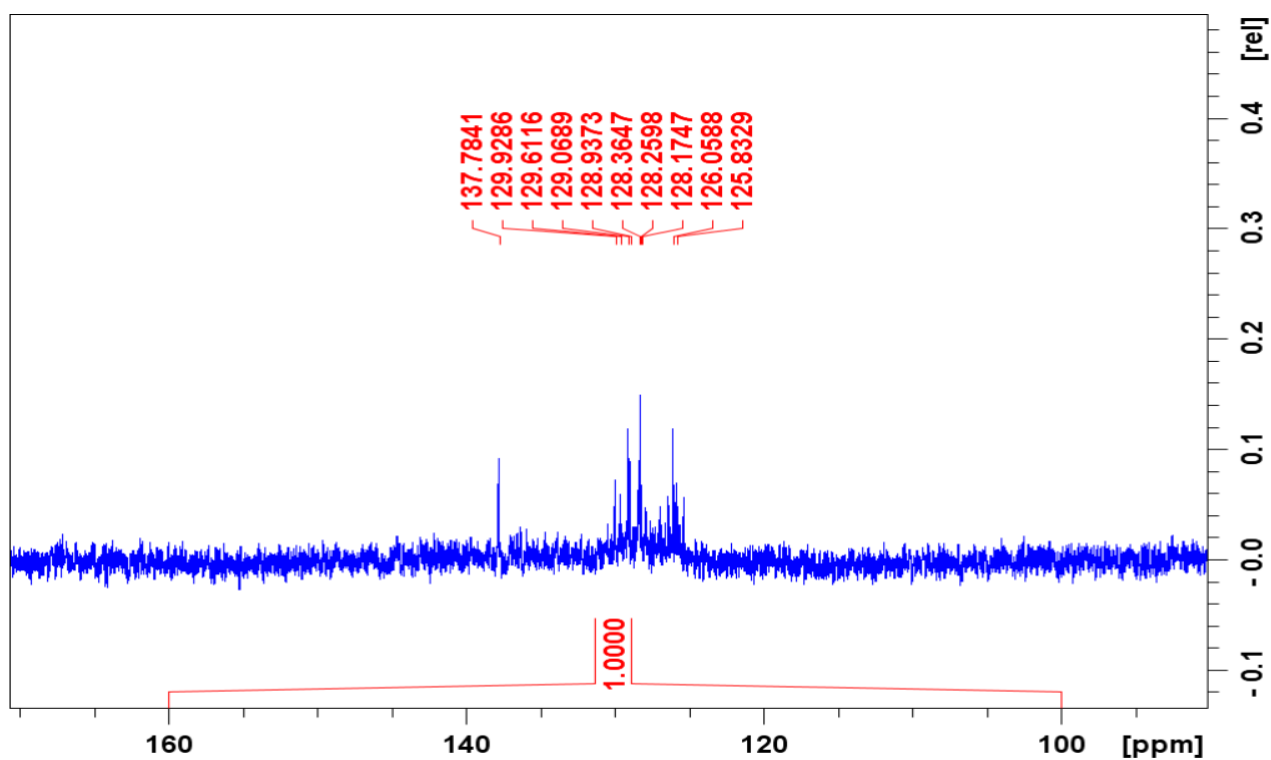
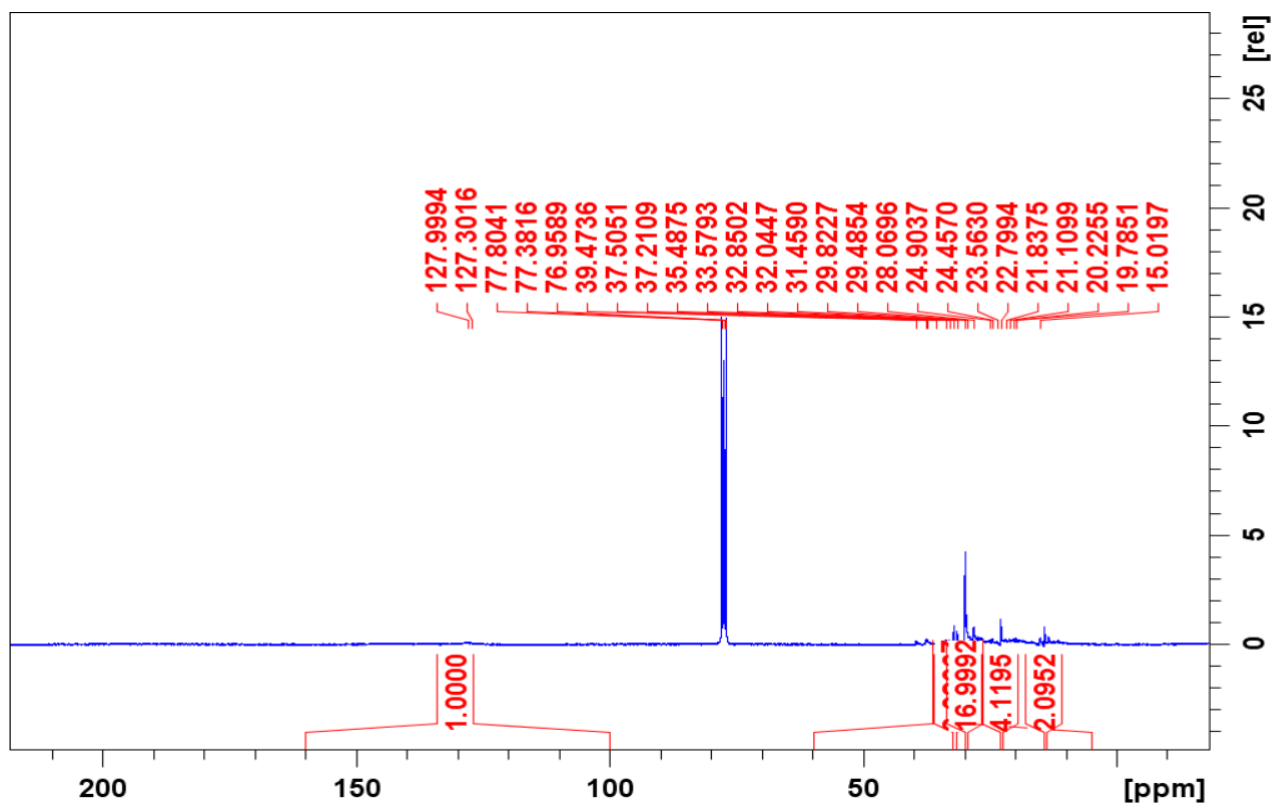
Slika D5. Uvećani prikaz alifatskog djela spektra ^1H NMR uzorka sirove nafte 3Slika D6. Uvećani prikaz aromatskog djela spektra ^1H NMR uzorka sirove nafte 3

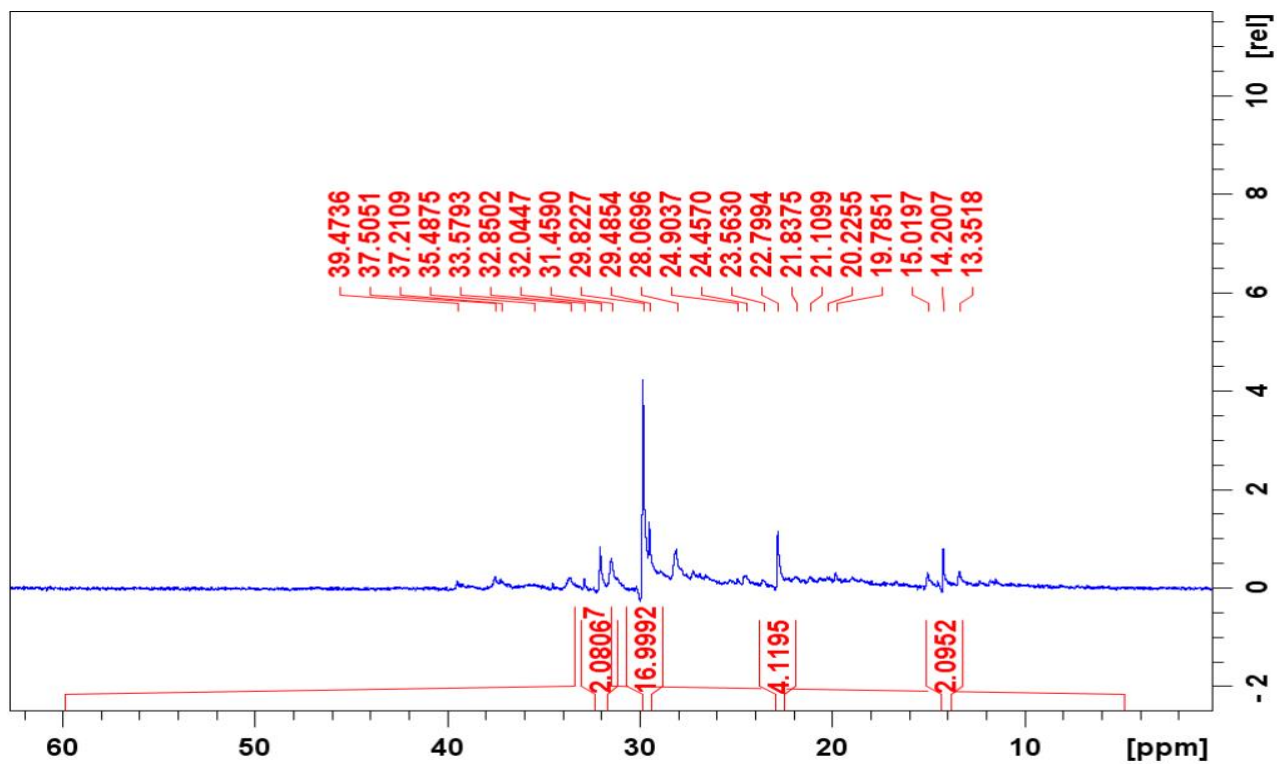
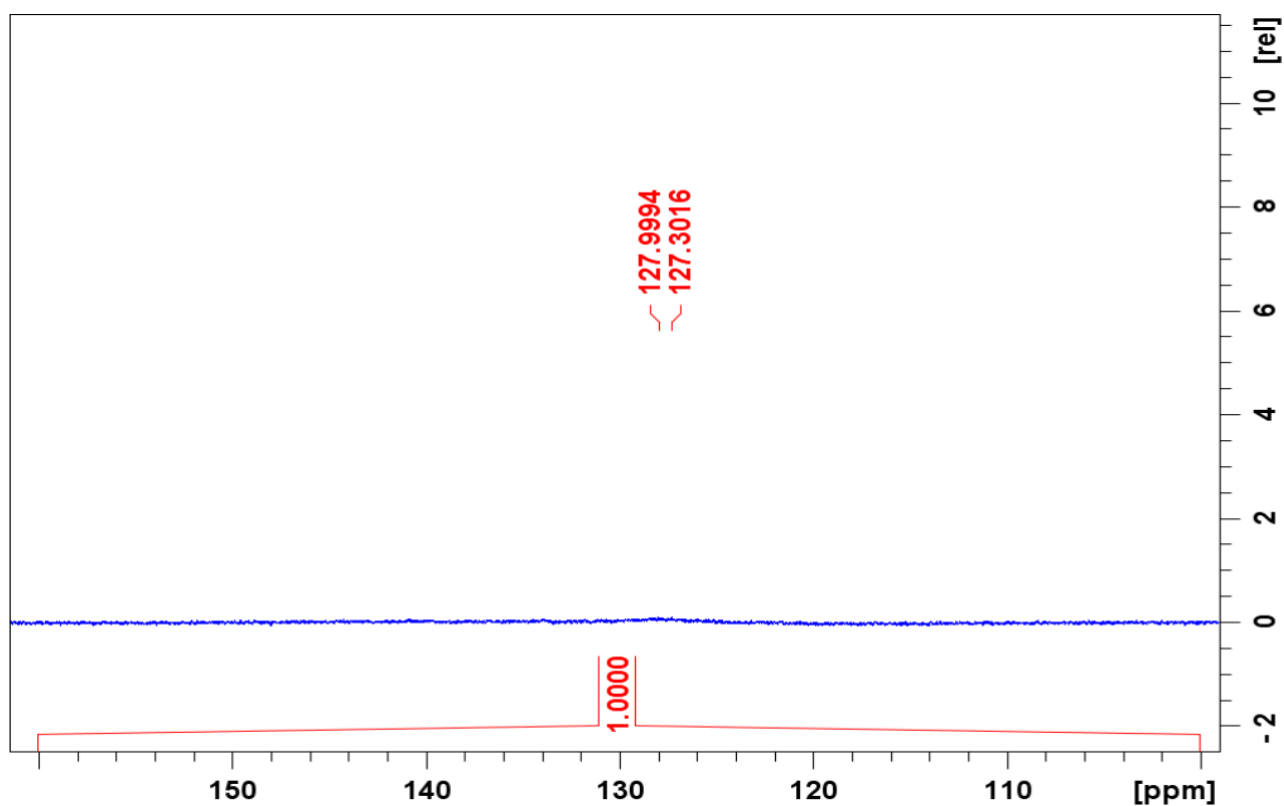
Slika D7. ^1H NMR spektar uzorka sirove nafte 4Slika D8. Uvećani prikaz alifatskog djela spektra ^1H NMR uzorka sirove nafte 4

Slika D9. Uvećani prikaz aromatskog djela spektra ^1H NMR uzorka sirove nafte 4Slika D10. ^{13}C NMR spektar uzorka sirove nafte 1

Slika D11. Uvećani prikaz alifatskog djela spektra ^{13}C NMR uzorka sirove nafte 1Slika D12. Uvećani prikaz aromatskog djela spektra ^{13}C NMR uzorka sirove nafte 1

Slika D13. ^{13}C NMR spektar uzorka sirove nafte 2Slika D14. Uvećani prikaz alifatskog djela spektra ^{13}C NMR uzorka sirove nafte 2

Slika D15. Uvećani prikaz aromatskog djela spektra ¹³C NMR uzorka sirove nafte 2Slika D16. ¹³C NMR spektar uzorka sirove nafte 3

Slika D17. Uvećani prikaz alifatskog djela spektra ^{13}C NMR uzorka sirove nafte 3Slika D18. Uvećani prikaz aromatskog djela spektra ^{13}C NMR spektra uzorka sirove nafte 3

§ 9. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Ozana Frigan

Datum rođenja: 15.12.1995.

Mjesto rođenja: Zagreb

Obrazovanje

2002.-2010. Osnovna škola braće Radić, Kloštar Ivanić

2010.-2014. Zdravstveno učilište Zagreb, Zagreb

2014.-2017. Preddiplomski studij kemije, Odjel za kemiju, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Osijek

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2018. Otvoreni dan Kemijskog odsjeka PMF-a

2019. Dan i noć na PMF-u