

# Istraživanje utjecaja metala na agregaciju asfaltena iz nafte i naftnih frakcija pomoću spektroskopije NMR

---

**Djetelić Ibrahimpašić, Mateja**

**Doctoral thesis / Disertacija**

**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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:694745>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-17**



*Repository / Repozitorij:*

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





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Mateja Djetelić Ibrahimpašić

**ISTRAŽIVANJE UTJECAJA METALA NA  
AGREGACIJU ASFALTENA IZ NAFTE I  
NAFTNIH FRAKCIJA POMOĆU  
SPEKTROSKOPIJE NMR**

DOKTORSKI RAD

Mentori:

dr. sc. Jelena Parlov Vuković, zn. sur.  
prof. dr. sc. Predrag Novak

Zagreb, 2020.





University of Zagreb  
FACULTY OF SCIENCE

Mateja Djetelić Ibrahimpašić

**INFLUENCE OF METALS ON THE  
PETROLEUM ASPHALTENE  
AGGREGATION STUDIED BY NMR  
SPECTROSCOPY**

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisors:

Dr. Jelena Parlov Vuković, Research Associate  
Dr. Predrag Novak, Professor

Zagreb, 2020



## Zahvale

Hvala mojim mentorima dr. sc. Jeleni Parlov Vuković i prof. dr. sc. Predragu Novaku na pomoći, poticanju i podršci koju su mi pružili pri izradi ovog rada.

Hvala dr. sc. Tomislavu Jednačku na nesebičnoj pomoći, izdvojenom vremenu i ugodnom društvu.

Hvala svim prijateljima i kolegama iz Ine koji su na bilo koji način doprinijeli završetku studija i izradi ovog rada.

Hvala mojoj obitelji na potpori, strpljenju i razumijevaju.



## Sadržaj

|                                                                                                |      |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| SAŽETAK.....                                                                                   | IX   |
| ABSTRACT .....                                                                                 | XI   |
| § 1. UVOD.....                                                                                 | 1    |
| § 2. LITERATURNI PREGLED .....                                                                 | 2    |
| 2.1. Sastav nafte.....                                                                         | 2    |
| 2.2. Asfalteni .....                                                                           | 3    |
| 2.2.1. Sastav asfaltena.....                                                                   | 3    |
| 2.2.2. Molekulske interakcije i stvaranje agregata i klastera .....                            | 4    |
| 2.2.3. Molekulska masa i veličina asfaltena .....                                              | 5    |
| 2.2.4. Modeli asfaltena.....                                                                   | 7    |
| 2.3. Metali u nafti .....                                                                      | 9    |
| 2.4. Spektroskopija NMR .....                                                                  | 11   |
| 2.4.1. Jednodimenzijske i dvodimenzijske tehnike NMR .....                                     | 15   |
| 2.4.2. DOSY NMR .....                                                                          | 17   |
| 2.4.3. Određivanje longitudinalnog vremena relaksacije $T_1$ tehnikom inverznog oporavka ..... | 20   |
| § 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....                                                                 | 23   |
| 3.1. Materijali .....                                                                          | 23   |
| 3.2. Uzorci .....                                                                              | 23   |
| 3.3. Priprema uzoraka za mjerenja NMR .....                                                    | 24   |
| 3.4. Uvjeti snimanja spektara NMR .....                                                        | 26   |
| § 4. REZULTATI I RASPRAVA .....                                                                | 28   |
| 4.1. Karakterizacija nafte i asfaltena.....                                                    | 28   |
| 4.2. Utjecaj koncentracije asfaltena na stvaranje agregata.....                                | 30   |
| 4.3. Procjena hidrodinamičkog radijusa i molekulske mase asfaltena.....                        | 40   |
| 4.4. Utjecaj magnetnog polja i porfirina na agregaciju asfaltena.....                          | 42   |
| § 5. ZAKLJUČAK .....                                                                           | 50   |
| § 6. POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ I SIMBOLÂ.....                                                      | 51   |
| § 7. LITERATURNI IZVORI.....                                                                   | 54   |
| § 8. DODATAK.....                                                                              | XIII |
| § 9. ŽIVOTOPIS .....                                                                           | LI   |





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

Doktorska disertacija

## SAŽETAK

### ISTRAŽIVANJE UTJECAJA METALA NA AGREGACIJU ASFALTENA IZ NAFTE I NAFTNIH FRAKCIJA POMOĆU SPEKTROSKOPIJE NMR

Mateja Djetelić Ibrahimpašić

Prirodoslovno-matematički fakultet, Kemijski odsjek, Horvatovac 102a, Zagreb

Asfalteni su kompleksne organske makromolekule s različitim kemijskim i fizikalnim svojstvima. Poznato je da asfalteni međusobno asociraju, stvarajući u otopini agregate različitih vrsta i veličina, što u naftnoj industriji uzrokuje niz problema u proizvodnji, transportu i spremnicima.

U ovom radu okarakterizirani su uzorci asfaltena dobivenih iz različitih frakcija dviju nafti korištenjem spektroskopije NMR. Pokazano je da je koncentracijsko područje u kojem nastaju agregati u toluenu 0,22–0,50 g L<sup>-1</sup>, što je nešto više u odnosu na literaturne podatke. Na temelju izmjerenih difuzijskih koeficijenata izračunati su hidrodinamički radijusi i molekulske mase monomera i agregata asfaltena. Pretpostavljeni broj monomera u agregatima je manji od sedam. Istražen je i utjecaj jakosti magnetnog polja i porfirina vanadija (IV), nikla (II) i željeza (III) na proces agregacije pri različitim magnetnim poljima. Nije zapažen utjecaj dodanih porfirina na agregaciju asfaltena u promatranom koncentracijskom području. Razmatrani su i predloženi mogući mehanizmi ovisnosti agregacije i disocijacije agregata o magnetnom polju.

(60 stranica, 26 slika, 16 tablica, 120 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici, Horvatovac 102a, Zagreb i Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb.

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

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

Rad prihvaćen: 4. studenoga 2020.

Ocjenitelji:

1. doc. dr. sc. Tomislav Jednačak
  2. dr. sc. Jelena Parlov Vuković, zn. sur.
  3. prof. dr. sc. Ante Jukić
- Zamjena: doc. dr. sc. Ivana Biljan





University of Zagreb

Faculty of Science

**Department of Chemistry**

Doctoral Thesis

## ABSTRACT

### INFLUENCE OF METALS ON THE PETROLEUM ASPHALTENE AGGREGATION STUDIED BY NMR SPECTROSCOPY

Mateja Djetelić Ibrahimpašić

Faculty of Science, Department of Chemistry, Horvatovac 102A, Zagreb

Asphaltenes are complex organic macromolecules with different chemical and physical properties. It is known that asphaltenes form aggregates and clusters, which can lead to serious problems in oil industry, in production, transportation, and storage.

In this doctoral thesis a characterization of asphaltenes isolated from different fractions of two crude oils was performed by using NMR techniques. It was shown that the concentration range in which aggregation in toluene occurs was 0,22–0,50 g L<sup>-1</sup>, slightly higher than that reported in the literature. Hydrodynamic radii and molecular weights were calculated from the measured diffusion coefficients. The proposed number of monomers in the aggregates was less than seven. The influence of magnetic field strength, as well as the influence of V (IV), Ni (II) and Fe (III) porphyrins on asphaltene aggregation were studied at different magnetic fields. No effect of added metalloporphyrins on asphaltene aggregation was observed. Possible mechanisms of magnetic field influence on aggregation and dissociation process have been discussed.

(60 pages, 26 figures, 16 tables, 120 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Horvatovac 102A, Zagreb, Croatia and National and University Library, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb, Croatia.

**Keywords:** aggregates/ asphaltenes/ crude oil/ diffusion coefficient/ DOSY NMR/ metal porphyrins

**Supervisors:** Dr. Jelena Parlov Vuković, Research Associate  
Dr. Predrag Novak, Professor

Thesis accepted: 4th September 2020

**Reviewers:** Dr. Tomislav Jednačak, Assistant Professor  
Dr. Jelena Parlov Vuković, Research Associate  
Dr. Ante Jukić, Professor  
Substitute: Dr. Ivana Biljan, Assistant Professor



## § 1. UVOD

Asfalteni su najkompleksniji i najpolarniji spojevi u nafti i naftnim teškim ostacima. Sadrže polikondenzirane aromatske i naftenske prstenove, alifatske lance, heteroatome i tragove metala, kao što su nikel, željezo i vanadij. Zbog tendencije stvaranja agregata, asfalteni uzrokuju mnoge probleme u naftnoj industriji. Stabilnost agregata asfaltena ovisi o kemijskom sastavu i koncentraciji te o procesnim uvjetima kao što su tlak i temperatura.

U karakterizaciji asfaltena su korištene brojne analitičke tehnike. Spektroskopija NMR koristi se u istraživanju nafte duže od 60 godina i ima važnu ulogu u razjašnjavanju strukture asfaltena. Iako se  $^{13}\text{C}$  i  $^1\text{H}$  signali NMR u spektrima naftnih uzoraka preklapaju, oni mogu pružiti mnogo korisnih strukturnih informacija o tim složenim smjesama, posebice u kombinaciji sa statističkim metodama. Spektroskopija DOSY NMR se pokazala korisnom tehnikom za proučavanje asfaltena i zauzima značajno mjesto u njihovoj karakterizaciji. Za razliku od spektroskopije  $^1\text{H}$  NMR, spektroskopija DOSY NMR omogućuje razdvajanje signala molekula različite veličine. DOSY NMR daje informaciju o veličini i strukturi molekule, molekulskoj masi i agregacijskom stanju.

Teški metali, poput Ni, V i Fe prisutni su u nafti većinom u obliku različitih porfirina (petroporfirini), a akumuliraju se u težim frakcijama nafte. Primarno se vežu s asfaltenima, pri čemu zauzimaju vezna mjesta heteroatoma (N, S, O) ili su povezani s aromatskim strukturama pomoću veza  $\pi$ - $\pi$ .

Cilj ovog rada je okarakterizirati uzorke asfaltena dobivenih iz različitih frakcija dviju nafte, istražiti uvjete pri kojima nastaju agregati asfaltena te ovisnost procesa agregacije o magnetnom polju i dodatku porfirina metala (Ni, V, Fe) na temelju mjerenja translacijskih difuzijskih koeficijenta. U tu svrhu korištena je spektroskopija DOSY NMR, a mjerenja su provedena na nekoliko spektrometara NMR koji rade pri različitim magnetnim poljima.

## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Sastav nafte

Nafta, kapljevita do polučvrsta prirodna tvar, sastavljena je pretežno od smjese brojnih ugljikovodika, a sadrži i sumporove, dušikove i kisikove organske spojeve te u malim udjelima teške metale.<sup>1</sup> Ovisno o podrijetlu i nalazištu, različite nafte razlikuju se u sastavu i svojstvima. Smatra se kako je nafta nastala od ostataka organskih tvari taloženih u Zemljinim slojevima biljnog i životinjskog podrijetla. U procesu nastajanja nafte posebno katalitičko djelovanje imaju metali prisutni u matičnim stijenama. Tragovi kemijskih elemenata Fe, Co, Mn, Ni i V nalaze se u gotovo svim naftama.

Procjenjuje se kako nafta sadrži oko 3000 ugljikovodika, od kojih su mnogi prisutni samo u manjim količinama.<sup>1</sup> Iz praktičnih razloga, sastav nafte se vrlo rijetko iskazuje sadržajem pojedinačnih ugljikovodika, nego udjelom njihovih triju najvažnijih skupina, parafina (alkana), naftena (cikloalkana) i aromatskih ugljikovodika. Najzastupljeniji su nafteni (25 – 75 %), koji su prisutni u svim naftama i svim destilacijskim frakcijama. U nafti nisu prisutni nezasićeni ugljikovodici, alkeni i alkini, zbog svoje velike reaktivnosti u uvjetima kakvi su u naftnim ležištima. Ovisno o većinskom udjelu pojedinih ugljikovodičnih skupina (> 50 %), nafte se često razvrstavaju na parafinske, naftenske i aromatske te na njihove smjese.

Udio sumpora u nafti kreće se obično od 0,1 do 3,0 %, ali može biti i puno viši (i do  $\approx 10$  %). U nafti je identificirano više od 200 sumporovih spojeva, od kojih su najčešći sumporovodik i tioli (merkaptani), zatim sulfidi, disulfidi i tiofeni te u manjoj mjeri otopljen i dispergirani elementarni sumpor. Ovisno o masenom udjelu sumpora, nafte se dijele na slatke (< 0,5 % S) i kisele (> 2,0 % S).

Maseni udio dušika u nafti je oko 0,1 %, a rjeđe i do 0,4 %. Dušik se u nafti najčešće nalazi u obliku derivata piridina i pirola. Osim toga, u nafti je prisutan i kompleksan dušikov spoj porfirin, ili u slobodnom obliku ili vrlo često u obliku metalnih kompleksa vanadija, nikla ili željeza. Svi navedeni dušikovi spojevi toplinski su vrlo postojani pa se pri destilaciji nafte koncentriraju u višim frakcijama i destilacijskim ostacima.

Maseni udio metalnih spojeva u nafti se kreće od 0,02 do 0,03 %, a nalaze se u obliku anorganskih soli ili u obliku organometalnih spojeva kao što su porfirinski kompleksi metala.

U nafti je identificirano oko 40 metala i, premda su prisutni u tragovima, nepoželjni su u preradi nafte jer sudjeluju u procesu korozije i katalitički su otrovi.<sup>1</sup>

Tehnikom SARA (engl. *saturates, aromatics, resins, asphaltenes*) komponente nafte se razdvajaju prema polarizabilnosti i polarnosti na zasićene ugljikovodike, aromate, smole i asfaltene.<sup>2</sup> Postupak uključuje razdvajanje komponenti tekućinskom kromatografijom na mikrokolonama serijom organskih otapala rastuće polarnosti.

## 2.2. Asfalteni

Asfalteni su najkompleksniji i najpolarniji spojevi u nafti i naftnim teškim ostacima.<sup>3-6</sup> Sadrže polikondenzirane aromatske i naftenske prstenove, alifatske lance, heteroatome kao što su kisik, dušik i sumpor te tragove metala, uključujući nikal, željezo i vanadij. Asfalteni dobiveni iz različitih izvora sirove nafte imaju različita svojstva i sastav. Molekulska masa kreće im se u rasponu od 500 do 1000 g mol<sup>-1</sup>. Najčešće se pojavljuju kao tamnosmeđe ili crne amorfne krutine. Zbog svoje složene poliaromatske strukture okarakterizirani su kao teško topljivi ostaci nafte i definiraju se na temelju topljivosti (netopljivi su u *n*-alkanima, a topljivi u aromatskim otapalima poput benzena i toluena). Proučavanje svojstava i sastava takvih kompleksnih smjesa analitičarima predstavlja veliki izazov, a zbog kompleksnog sastava još uvijek postoje dvojbe o točnoj strukturi. Zbog svoje tendencije stvaranja agregata, asfalteni uzrokuju mnoge probleme u naftnoj industriji. Promjena uvjeta, poput dodatka otapala ili pada tlaka, može djelovati kao okidač za početak taloženja asfaltena, što vodi do niza problema na bušotinama, u cjevovodima, skladištima i proizvodnji. Stoga je za istraživanje i preradu nafte izrazito važno poznavanje strukture i kemijske prirode asfaltena.

Ne postoji jedna eksperimentalna tehnika koja bi omogućila jedinstvena i posve točna saznanja o veličini, strukturi i svojstvima agregata, kao što ne postoje jednoznačni odgovori o mehanizmima i fizikalno-kemijskim karakteristikama agregacije asfaltena. U istraživanju strukture i agregacije asfaltena korištene su mnoge analitičke tehnike, čiji pregled je dan u daljnjem tekstu.

### 2.2.1. Sastav asfaltena

Asfalteni sadrže polikondenzirane aromatske i naftenske prstenove i alifatske lance te heteroatomne funkcijske skupine poput piridinske i tiofenske.<sup>6-8</sup>

Molina i sur. proučavali su strukturu asfaltena spektroskopijom nuklearne magnetske rezonancije (engl. *nuclear magnetic resonance spectroscopy*, NMR), spektrometrijom masa (engl. *mass spectrometry*, MS), rentgenskom difrakcijom (engl. *X-ray diffraction*, XRD) i Ramanovom spektroskopijom.<sup>9</sup> Istraživanja su obuhvatila šest različitih uzoraka kojima su određeni elementni sastav, molekulska masa, udio aromatskih i alifatskih atoma ugljika, broj aromatskih prstenova te veličina klastera. Pokazali su da asfalteni različitog podrijetla imaju različit kemijski sastav i različitu strukturu.

Klein i sur. su pomoću spektroskopije masa uz Fourier-transformiranu ionsko-ciklotronsku rezonanciju (engl. *Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry*, FT-ICR-MS) korištenjem ionizacije elektroraspršenjem (engl. *Electrospray ionization*, ESI) i ionizacije elektronima (engl. *electron ionization*, EI) utvrdili kako sastav asfaltena, osim o podrijetlu, ovisi i o načinu izolacije asfaltena iz nafte.<sup>10, 11</sup> Usporedili su asfaltene izolirane metodom koja se temelji na taloženju asfaltena uslijed smanjenja tlaka i asfaltene izolirane ekstrakcijom pomoću *n*-heptana. Asfalteni izolirani smanjenjem tlaka sadrže više sumporovih spojeva, manje prstenova i dvostrukih veza od asfaltena izoliranih *n*-heptanom.

Infracrvenom spektroskopijom (engl. *infrared spectroscopy*, IR) okarakterizirani su uzorci asfaltena različitog podrijetla.<sup>12</sup> Identificirani su aromatski prstenovi, alifatski lanci te karboksilne i sulfoksidne skupine. Intenzitet signala pojedinih funkcijskih skupina različit je za različite uzorke.

### 2.2.2. Molekulske interakcije i stvaranje agregata i klastera

Asfalteni stvaraju agregate već pri vrlo niskim koncentracijama ( $\approx 50 \text{ mg L}^{-1}$ ).<sup>3,13,14</sup> Povećanjem koncentracije dolazi do stvaranja većih agregata i klastera asfaltena. Agregacija je složen proces koji ovisi o kemijskoj prirodi asfaltena, kao i o drugim čimbenicima (tlak, temperatura, otapalo).

Brojna istraživanja pokazala su da do agregacije asfaltena dolazi kiselo-baznim interakcijama te vodikovim, koordinacijskim i  $\pi$ - $\pi$  vezama.<sup>6,15,16</sup> Mehanizmi i fizikalno-kemijske karakteristike agregacije asfaltena još uvijek nisu potpuno objašnjeni. Općenito, pretpostavlja se da je aromatska jezgra u molekulama asfaltena primarno mjesto privlačenja među molekulama. Razlog tome je njezina polarizabilnost i razdvajanje naboja povezano s heteroatomima u sustavu aromatskog prstena.

Nanoagregatima se najčešće opisuju čestice veličine  $\approx 2$  nm. Kritična koncentracija nanoagregacije (engl. *critical nanoaggregation concentration*, CNAC) definira se kao koncentracija pri kojoj je završen daljnji rast nanoagregata.<sup>6</sup> Dakle, koncentracija pri kojoj započinje agregacija još je niža od CNAC vrijednosti. Stupanj agregacije ovisi o intermolekulskim interakcijama, odnosno kemijskom sastavu asfaltena koji varira ovisno o njihovom podrijetlu. Različitim tehnikama, kao što su vremenski razlučena fluorescencijska spektroskopija (engl. *time-resolved fluorescence spectroscopy*, TRFS),<sup>17</sup> ultrazvučna spektroskopija,<sup>18</sup> konduktometrija,<sup>19</sup> spektroskopija DOSY NMR (engl. *diffusion-ordered NMR spectroscopy*)<sup>20, 21</sup> i centrifugiranje<sup>22</sup> dobivene su vrijednosti CNAC u rasponu od 0,08 do 0,20 g L<sup>-1</sup>. Difuzijskim mjerenjima uočeno je istovremeno postojanje monomera i agregata asfaltena u koncentracijskom području od 0,05 do 0,1 g L<sup>-1</sup>.<sup>23</sup> Snimanjem fluorescencijskih spektara otopina asfaltena u različitim aromatskim otapalima, Evdokimov i sur. predložili su agregaciju asfaltena u manje oligomerne vrste čak i pri nižim koncentracijama (od 0,7 do 1,0 mg L<sup>-1</sup>).<sup>24, 25</sup> Ovi takozvani „primarni“ agregati sastoje se od 10 do 12 molekula asfaltena međusobno povezanih nekovalentnim interakcijama. Svaki monomer sadrži od 1 do 3 aromatska prstena.

Pri višim koncentracijama od CNAC, odvija se proces sekundarne agregacije poznat kao stvaranje klastera, za koje se smatra da su reda veličine od nekoliko nanometara do mikrometra. Agregati mogu stvarati klastere već pri koncentraciji  $\approx 2$  g L<sup>-1</sup> u toluenu.<sup>13</sup>

### 2.2.3. Molekulska masa i veličina asfaltena

Zbog sklonosti asfaltena agregaciji, mjerena molekulska masa često je veća od stvarne molekulske mase monomera. Stoga se različitim tehnikama dobivaju različite vrijednosti molekulskih masa. Određivanje molekulske mase ne ovisi samo o primijenjenoj metodi, već i o prirodi asfaltena te o drugim čimbenicima, kao što su koncentracija asfaltena, priroda otapala i temperatura.<sup>26</sup> Novija istraživanja spektrometrijom masa i difuzijskim tehnikama ukazuju na malu molekulsku masu asfaltena ( $< 1000$  g mol<sup>-1</sup>). Ovisno o podrijetlu nafte i primijenjenoj tehnici, raspon molekulskih masa monomera asfaltena kreće se od 350 do 1000 g mol<sup>-1</sup>. Ove rezultate potvrđuje niz istraživanja pomoću tehnike FT-ICR MS. Korišteno je više različitih metoda ionizacije, uključujući ESI,<sup>10, 11, 27, 28</sup> desorpciju poljem (engl. *field desorption*, FD),<sup>29</sup> ionizaciju uz desorpciju laserskim zračenjem (engl. *laser desorption ionization*, LDI),<sup>30, 31</sup> laserski induciranu akustičnu desorpciju (engl. *laser induced acoustic desorption*, LIAD) u

kombinaciji s ionizacijom elektronima,<sup>26</sup> ionizaciju fotonima pri atmosferskom tlaku (engl. *atmospheric pressure photoionization*, APPI)<sup>32</sup> i kemijsku ionizaciju pri atmosferskom tlaku (engl. *atmospheric pressure chemical ionization*, APCI).<sup>33</sup> Prosječne vrijednosti molekulskih masa asfaltena određene spektrometrijom masa uz dvostupanjsku ionizaciju laserom (engl. *two-step laser desorption/laser ionization*, L<sup>2</sup>MS) iznose od 600 do 700 g mol<sup>-1</sup>.<sup>34, 35</sup>

Vrijednosti molekulskih masa određene tehnikom FT-ICR MS u skladu su i s rezultatima istraživanja difuzijskih mjerenja, uključujući vremenski razlučenu fluorescencijsku depolarizaciju (engl. *time-resolved fluorescence depolarization*, TRFD),<sup>36</sup> Taylorovu tehniku disperzije (engl. *Taylor dispersion*, TD),<sup>37</sup> fluorescencijsku korelacijsku spektroskopiju (engl. *fluorescence correlation spectroscopy*, FCS),<sup>38-40</sup> i spektroskopiju NMR.<sup>9, 13</sup>

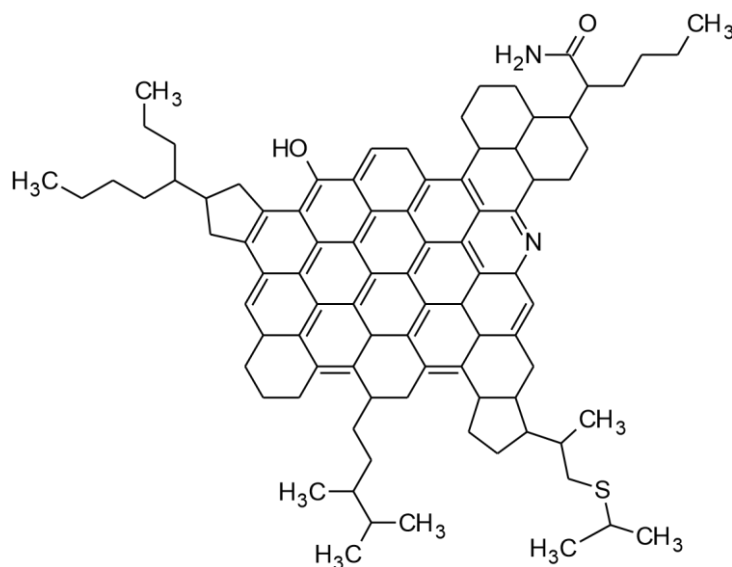
Veličina molekula asfaltena određena tehnikama NMR,<sup>20,41,42</sup> FCS,<sup>38</sup> TRFD<sup>23,36,43</sup> i Ramanovom spektroskopijom<sup>9</sup> kreće se u rasponu od 1,0 do 3,0 nm. Duljina osi aromatske jezgre asfaltena određena transmisijским elektronskim mikroskopom visoke rezolucije (engl. *high-resolution transmission electron microscopy*, HRTEM) iznosi nešto više od 1 nm.<sup>44</sup> Veličina molekula asfaltena određena centrifugiranjem je manja od 1,5 nm.<sup>22</sup>

Prosječna veličina agregata asfaltena određena različitim tehnikama nalazi se u rasponu od 2 do 10 nm. Hidrodinamički radijus agregata asfaltena u kloroformu određen spektroskopijom DOSY NMR kreće se u rasponu od 1,5 do 3,8 nm za različite koncentracije uzoraka (od 1 do 30 g L<sup>-1</sup>).<sup>41</sup> Rezultati su potvrđeni tehnikom raspršenja neutronskega zračenja pod malim kutom (engl. *small-angle neutron scattering*, SANS).<sup>45</sup> Lisitz i sur. su pomoću tehnike DOSY NMR odredili srednju vrijednost radijusa agregata asfaltena, koja iznosi 3,6 nm.<sup>42</sup> Chen i sur. su tehnikom difuzije odredili veličinu agregata asfaltena pri različitim koncentracijama. Prosječna veličina agregata kreće se od 4,97 (pri 0,1 g L<sup>-1</sup>) do 8,81 nm (pri 40 g L<sup>-1</sup>).<sup>23</sup> Rayleighovim raspršenjem određeni su prosječni promjeri nanoagregata asfaltena u rasponu od 5 do 8 nm za koncentracije od 0,05 do 10 g L<sup>-1</sup>.<sup>46</sup> Prema rezultatima mjerenja mikroskopom atomskih sila (engl. *atomic force microscope*, AFM) prosječna veličina nanoagregata iznosi 5 nm, a kreće se u rasponu od 2 do 6 nm.<sup>47</sup> Yarranton i sur. su u opsežnom istraživanju okarakterizirali asfaltene pomoću niza tehnika. Promjer agregata određen difuzijom, nanofiltracijom i Rayleighovim raspršenjem kreće se u rasponu od 5 do 10 nm, dok su tehnikom raspršenja rentgenskog zračenja pod malim kutom (engl. *small-angle X-ray scattering*, SAXS) dobivene nešto više vrijednosti (14 nm).<sup>48</sup> Tehnikama SAXS i SANS potvrđena je prisutnost agregata veličine od 3 do 10 nm, kao i postojanje sekundarnih agregata (klastera) veličine > 10 nm.<sup>49-52</sup>

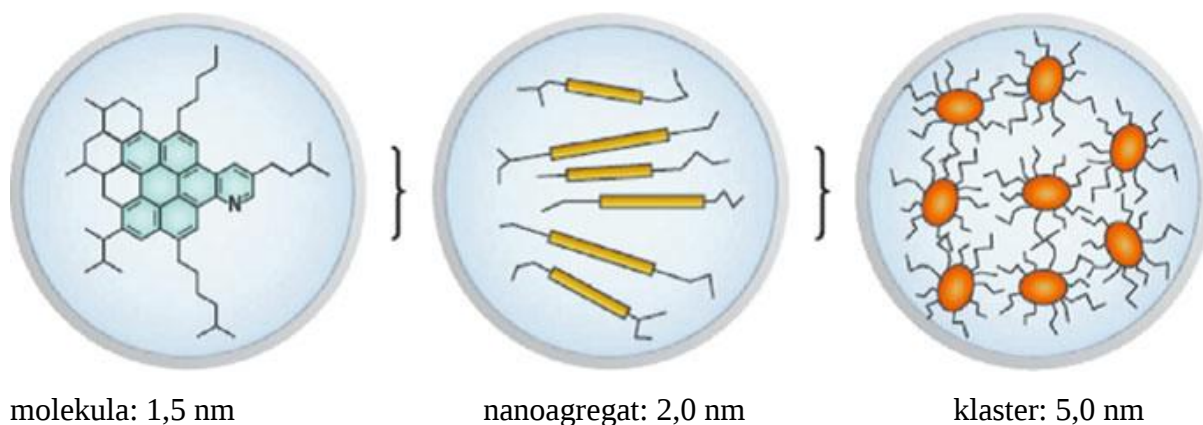
#### 2.2.4. Modeli asfaltena

Razvijeno je nekoliko modela koji opisuju strukturu molekula asfaltena: Yenov, Grayev, Yarrantonov, Yen-Mullinsov (model otoka ili model kontinenta) te model otočja, od kojih su najprihvaćeniji Yen-Mullinsov model otoka i model otočja.<sup>6, 53, 54</sup> Oba modela predviđaju stvaranje nanoagregata te klastera pri višim koncentracijama.

Yen-Mullinsov model opisuje monomere asfaltena kao kondenzirane aromatske molekule koje se sastoje od jednog ili dva policiklička aromatska prstena (engl. *polycyclic aromatic hydrocarbon*, PAH) supstituirana alkilnim lancima (slika 2.2.1).<sup>2, 3, 6, 20</sup> Jedan PAH se sastoji od  $\approx 7$  prstenova. Molekulska masa monomera asfaltena iznosi  $\approx 750 \text{ g mol}^{-1}$ , a kreće se u rasponu od 500 do  $1000 \text{ g mol}^{-1}$ . Molekule su međusobno povezane  $\pi$ - $\pi$  vezama između poliaromatskih ravnina. Broj molekula koje čine agregate ograničen je zbog steričkih odbijanja alifatskih lanaca i iznosi  $\approx 6$ . Daljnjom asocijacijom agregata formiraju se klasteri, koji se sastoje od 6–7 agregata (slika 2.2.2). Veličina nanoagregata iznosi  $\approx 2 \text{ nm}$ , a veličina klastera  $\approx 5 \text{ nm}$ .

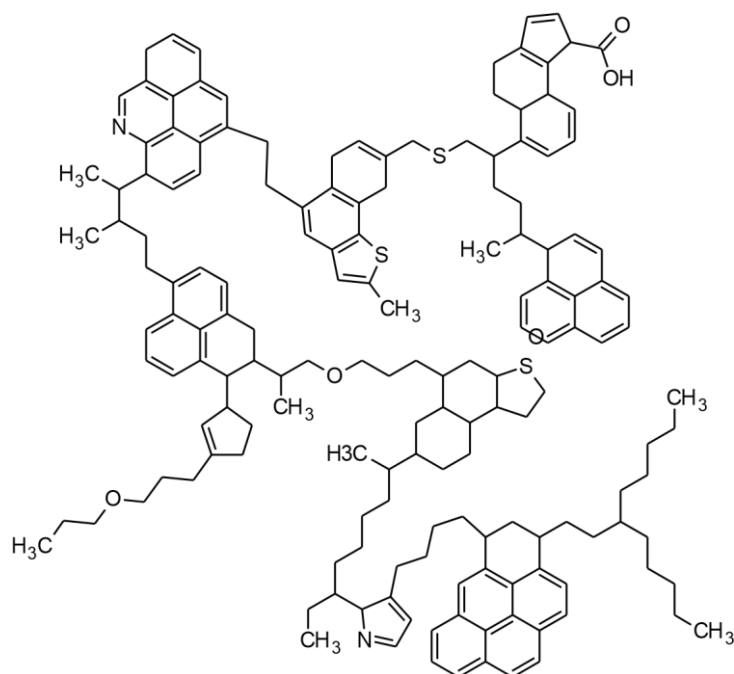


Slika 2.2.1 Struktura asfaltena opisana modelom otoka<sup>20</sup>



**Slika 2.2.2** Veličina monomera, nanoagregata i klastera prema Yen-Mullinsovom modelu<sup>13</sup>

Brojna istraživanja podupiru ovaj model, uključujući optička mjerenja u kombinaciji s izračunima temeljenima na teoriji molekulskih orbitala (MO),<sup>55</sup> spektroskopiju NMR,<sup>56,57</sup> tehnike TRFD<sup>36,43,58</sup> i FCS,<sup>40</sup> centrifugiranje,<sup>22,59</sup> konduktometriju,<sup>47,60</sup> tehnike SAXS, SANS<sup>50,52</sup> i L<sup>2</sup>MS<sup>61</sup> te kombinaciju tehnike AFM i pretražne mikroskopije s tuneliranjem (engl. *scanning tunneling microscopy*, STM).<sup>62</sup>



**Slika 2.2.3** Struktura asfaltena opisana modelom otočja<sup>20</sup>

Prema modelu otočja, monomeri asfaltena sastoje se od manjih kondenziranih aromatskih prstenova međusobno premoštenih alkilnim lancima i tioeterskim vezama (slika 2.2.3).<sup>15, 63</sup>

Formiranje agregata ostvareno je brojnim međumolekulskim interakcijama, uključujući premoštavanje, vodikove veze, kiselo-bazne interakcije, koordinacijske veze i  $\pi$ - $\pi$  veze.

Struktura koja odgovara modelu otočja potvrđena je fluorescencijskom emisijskom spektroskopijom (engl. *steady-state fluorescence emission*, SSFE),<sup>24,25</sup> spektroskopijom NMR,<sup>63,64,56</sup> tehnikom selektivne oksidacije,<sup>65–67</sup> tehnikama termičke razgradnje<sup>68–70</sup> te izračunima MO temeljenim na rezultatima pirolize i selektivne oksidacije<sup>64, 71</sup>

Rezultati ispitivanja tehnikama FT-ICR MS<sup>32,72</sup> i DOSY NMR<sup>20</sup> pokazali su da se agregati asfaltena sastoje od oba tipa molekula, opisanih modelom otoka i modelom otočja. Zastupljenost pojedinog modela ovisi o geokemijskom podrijetlu nafte.

### 2.3. Metali u nafti

Najzastupljeniji metali u nafti su nikal i vanadij. Ostali metali prisutni u nafti su željezo, bakar, olovo, magnezij, natrij, molibden, cink, kadmij, titan, mangan, krom, kobalt, antimon, uranij, aluminij, kositar, barij, galij, srebro i arsen.<sup>73,74</sup> Metali u nafti mogu biti prisutni u obliku metalnih porfirina ili u nekom drugom obliku. Porfirini metala su tetrapirolni kompleksi sa strukturom sličnoj strukturi klorofila i hema. Najveći udio vanadijevih i niklovih spojeva u nafti nalazi se u asfaltenima u obliku porfirina. Metali koji ne tvore komplekse s porfirinima su polarni spojevi i većinom su prisutni kao kationi organskih kiselina. Uključuju heteroatome (dušik, kisik, sumpor) i uglavnom se povezuju s asfaltenima.<sup>73, 75–77</sup>

Funkcijske skupine na površini asfaltena mogu se odrediti rendgenskom fotoelektronskom spektroskopijom (engl. *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS).<sup>72</sup> Zbog prisustva polarnih skupina, asfalteni imaju veoma aktivnu površinu pa se tako mogu adsorbirati na različite površine, poput željeza, NiO, TiO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, gline, kalcita, kaolina.<sup>78–80</sup> Iz istog se razloga na površinu asfaltena adsorbiraju metalni spojevi.

Snimanjem elektronskih apsorpcijskih spektara otopina asfaltena u toluenu dokazano je vezanje porfirina vanadija na agregate asfaltena.<sup>81,82</sup> Za porfirine je karakteristična tzv. Soret vrpca, koja odgovara plavom području spektra ( $\approx 400$  nm). Vezanjem porfirina na agregate smanjuje se intenzitet te vrpce. Chen i sur. istražili su interakcije između metalnih porfirina i asfaltena, s ciljem uklanjanja metala iz nafte procesom deasfaltacije.<sup>78,83</sup> Istražili su mogućnost adsorpcije oksavanadijevog oktaetilporfirina (VO-OEP) i niklovog oktaetilporfirina (Ni-OEP) na asfaltene u pentanu. VO-OEP i Ni-OEP imaju sličnu strukturu kao porfirini metala iz

asfaltena. Koncentracija porfirina u pentanu određena je spektroskopijom UV-VIS. Asfalteni (prije i poslije adsorpcije) su okarakterizirani transmisijskim elektronskim mikroskopom (engl. *transmission electron microscopy*, TEM), gel-propusnom kromatografijom (engl. *gel permeation chromatography*, GPC), elementnom analizom (CHN), tehnikom FT-ICR-MS i tehnikom XRD. Sve navedene tehnike potvrdile su adsorpciju porfirina na površinu asfaltena. Adsorpcija ovisi o količini adsorbenta (asfaltena), o koncentraciji metalnih porfirina te o promjeni temperature. Bolja adsorpcija postiže se pri nižim temperaturama uz manju količinu asfaltena i veću koncentraciju metala. Yu i sur. predložili su modele vezanja metala (Ni i V) s asfaltenima, s ciljem boljeg shvaćanja mehanizma uklanjanja metala iz nafte tijekom procesa deasfaltacije.<sup>84</sup> Gafurov i sur. proučavali su adsorpciju asfaltena na površinu aluminijevog oksida primjenom tehnike elektronske paramagnetske rezonancije (engl. *electron paramagnetic resonance*, EPR) i tehnike elektronske nuklearne dvostruke rezonancije (engl. *electron nuclear double resonance*, ENDOR).<sup>85</sup> Rezultati dokazuju sudjelovanje oksavanadijevih porfirina u stvaranju agregata asfaltena, a vezanje je ostvareno preko funkcijskih skupina, a ne  $\pi$ - $\pi$  vezama. Ovakav način vezanja u skladu je s rezultatima dobivenima UV-VIS spektroskopijom i fluorescencijskom spektroskopijom.<sup>86</sup>

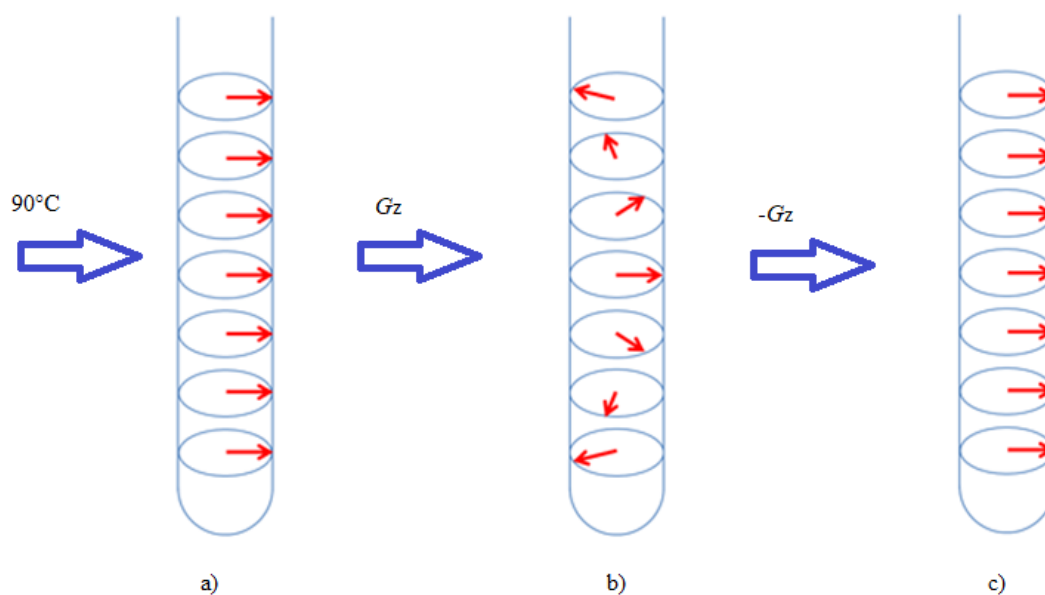
## 2.4. Spektroskopija NMR

Spektroskopija NMR koristi se za određivanje strukture organskih, anorganskih i bioloških molekula.<sup>87</sup> Mogu se proučavati jezgre koje posjeduju spin različit od nule, primjerice  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{15}\text{N}$ . Svaka jezgra posjeduje kvantni broj nuklearnog spina  $I$  i nuklearni magnetni spinski broj  $m_I$  koji govori o orijentaciji nuklearnog spina u magnetnom polju. Kvantni broj nuklearnog spina  $I$  ovisi o masenom i atomskom broju promatrane jezgre. Jezgre s parnim masenim i atomskim brojem nisu aktivne u spektroskopiji NMR jer ne posjeduju magnetni moment. Do pobude spinova jezgri dolazi ako je energija fotona jednaka razlici energije između dvaju spinskih stanja, pri čemu je frekvencija fotona jednaka Larmorovoj frekvenciji  $\nu_L$ , odnosno frekvenciji precesije spinova jezgri oko vektora vanjskog magnetnog polja  $\mathbf{B}_0$ .

Pobuda spinova jezgri moguća je primjenom polja  $\mathbf{B}_1$  (tehnika kontinuiranog vala) ili primjenom pulseva (pulsne tehnike). Suvremene tehnike spektroskopije NMR temelje se na pobudi kratkim radiofrekvencijskim (RF) pulsevima te gradijentnim pulsevima (engl. *pulse-field gradients*, PFG), koji se temelje na primjeni dodatnog magnetnog polja  $B_g$ .  $B_g$  se linearno mijenja uzduž osi  $z$  (uzduž cjevčice NMR) proporcionalno s jakosti gradijenta  $G$ :

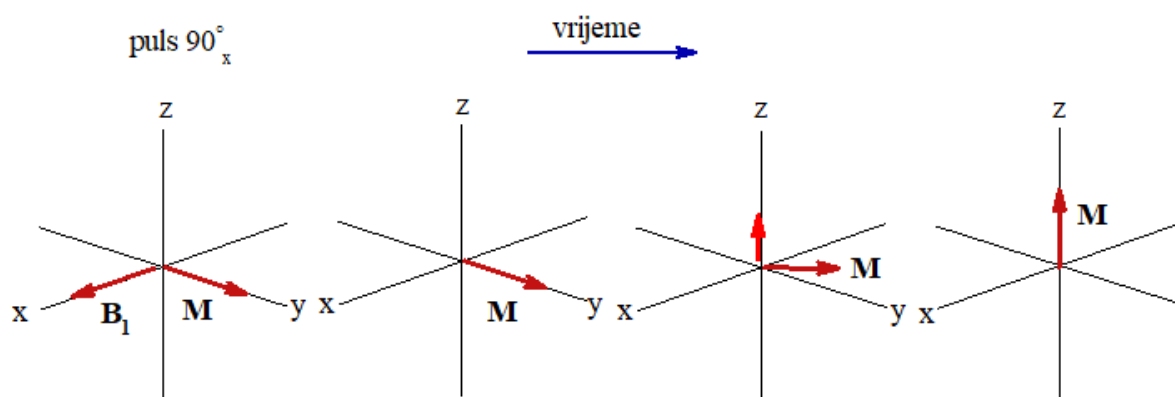
$$B_g = Gz \quad (1)$$

Njihovom primjenom narušava se homogenost polja, odnosno dolazi do defokusiranja magnetizacije. Primjenom gradijenta suprotnog smjera, magnetizacija se može refokusirati (slika 2.4.1). Gradijentni pulsevi primjenjuju se za brzo i jednostavno snimanje spektara NMR, uz smanjenje šuma, supresiju signala otapala i eliminaciju protona vezanih na  $^{12}\text{C}$ . Pulsni slijed je skup svih pulseva koji se koriste za pobudu spinova jezgri u nekoj tehnici NMR.

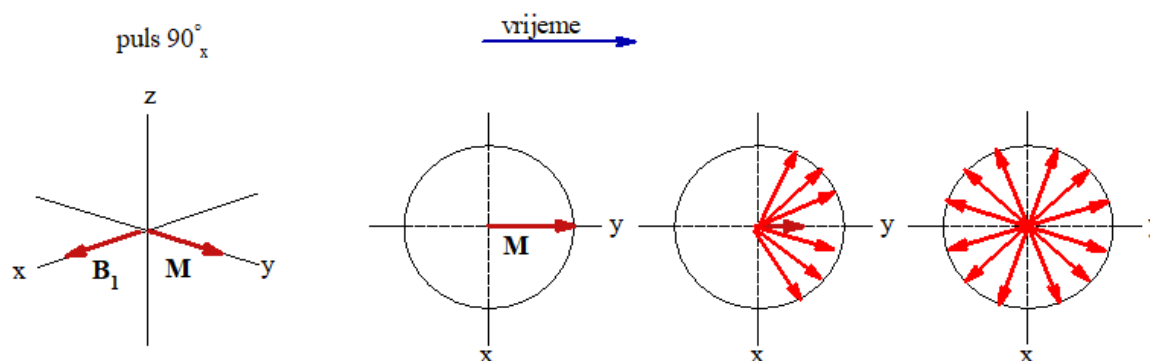


**Slika 2.4.1.** a) Precesija ekvivalentnih spinova u homogenom polju; b) defokusiranje magnetizacije primjenom gradijenta snage  $G$  uzduž osi  $z$ ; c) refokusiranje magnetizacije primjenom istog gradijenta suprotnog smjera.

Parametri važni za razumijevanje spektroskopije NMR su vrijeme opuštanja ili relaksacije, zasjenjenje jezgre, kemijski pomak i konstanta sprege spin-spin. Prema vektorskom modelu, vektor ukupne magnetizacije ( $M$ ) u ravnotežnom stanju ima smjer osi  $z$ . Primjenom pulsa, ukupna se magnetizacija pomakne sa osi  $z$  i dolazi do pobude spinova. Vrijeme relaksacije je vrijeme za koje spinovi prelaze iz pobuđenog u osnovno stanje. Postoje dvije vrste relaksacije spinova, longitudinalna (relaksacija spin-rešetka,  $T_1$ ) i transverzalna (relaksacija spin-spin,  $T_2$ ). Longitudinalna relaksacija je prijenos energije s pobuđenih jezgara na okolinu (slika 2.4.2). O njoj ovisi intenzitet pojedinih signala. Transverzalna relaksacija se odnosi na prijenos energije između spinova koji precesiraju (slika 2.4.3), a vrijeme  $T_2$  obrnuto je proporcionalno širini signala u spektru.



**Slika 2.4.2.** Shematski prikaz vektora ukupne magnetizacije  $M$  tijekom procesa longitudinalne (spin-rešetka) relaksacije.<sup>87</sup>



**Slika 2.4.3.** Shematski prikaz vektora ukupne magnetizacije  $M$  tijekom transverzalne (spin-spin) relaksacije.<sup>87</sup>

Relaksacija spinova nije spontani proces.<sup>87, 88</sup> Do relaksacije dolazi uslijed lokalnih fluktuacija koje utječu na efektivno magnetno polje i na taj način induciraju prijelaze spinova. Lokalna magnetna polja mogu nastati na nekoliko načina: interakcijama dipol-dipol, paramagnetnim ili kvadrupolnim interakcijama. Dominantni proces relaksacije je mehanizam dipol-dipol, koji nastaje uslijed interakcije dvaju spinova izravno preko prostora.

Elektroni koji okružuju promatranu jezgru stvaraju lokalna magnetna polja što dovodi do zasjenjenja te jezgre od vanjskog magnetnog polja. Zbog toga se smanjuje efektivno magnetno polje ( $B_{\text{ef}}$ ) koje osjeća jezgra. Za postizanje rezonancije je u tom slučaju potrebno primijeniti jače magnetno polje.

Kemijski pomak je položaj pojedine jezgre u spektru, a predstavlja pomak NMR signala pojedine jezgre od referentnog signala.<sup>87</sup> Kemijski pomak  $\delta_i$  jezgre  $i$  definira se kao razlika

frekvencija proučavanog ( $\nu$ ) i referentnog signala ( $\nu_{\text{ref}}$ ) podijeljena frekvencijom vanjskog magnetnog polja ( $\nu_0$ ):

$$\delta_i/\text{ppm} = \frac{\nu_i - \nu_{\text{ref}}}{\nu_0} \cdot 10^6 \quad (2)$$

Jezgra s većim kemijskim pomakom nalazi se pri nižoj frekvenciji i na nižem magnetnom polju od jezgre s manjim kemijskim pomakom. Izražava se bezdimenzijskom jedinicom dijelovi na milijun (engl. *parts per million*, ppm), a njezin raspon ovisi o prirodi promatrane jezgre. U spektrima  $^1\text{H}$  NMR raspon kemijskih pomaka je do  $\approx 15$  ppm, a u spektrima  $^{13}\text{C}$  NMR do  $\approx 250$  ppm. Kemijski pomak ovisi o prirodi promatrane jezgre, odnosno o s, p, d i f elektronima, a ne ovisi o frekvenciji niti o jakosti primijenjenog magnetskog polja.

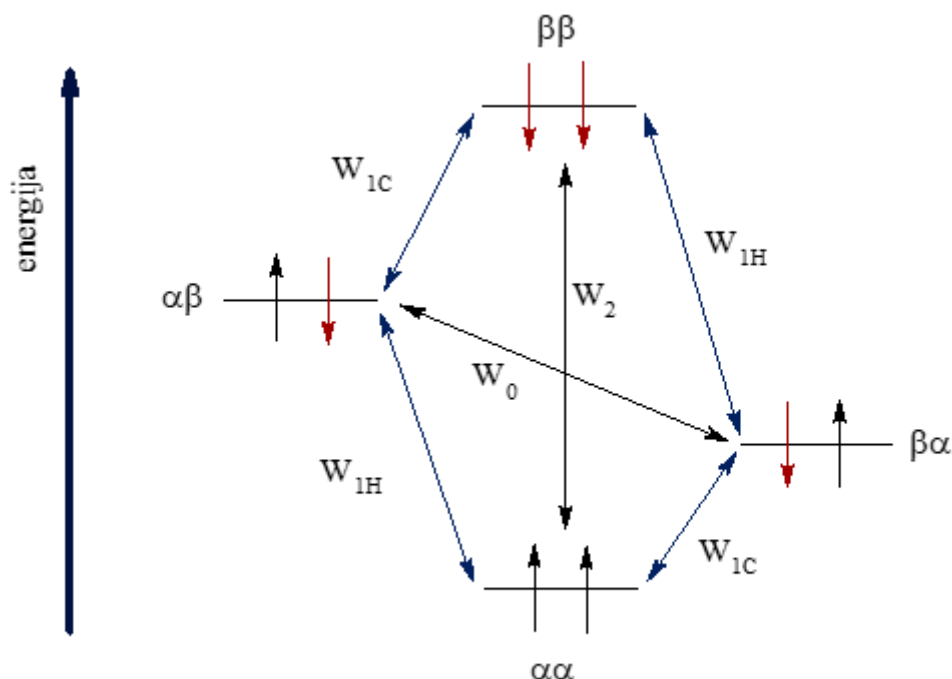
Konstanta sprezanja  $J$  opisuje interakcije spin-spin, a izražava se u hertzima (Hz).<sup>87</sup> Spinsko stanje susjedne jezgre može utjecati na energijske razine promatrane jezgre. Zbog sprezanja sa susjednom jezgrom, NMR signal promatrane jezgre simetrično se cijepa na multiplet s brojem signala  $2nI + 1$ , pri čemu je  $n$  broj susjednih jezgara, a  $I$  spinski kvantni broj jezgre u sprezi. Kemijski ekvivalentne jezgre imaju isti kemijski pomak, a magnetno ekvivalentne jezgre osim istog kemijskog pomaka imaju isto sprezanje sa susjednim jezgrama.

Nuklearni Overhauserov efekt (NOE) definira se kao promjena intenziteta rezonancije određenog spina zbog promjena u ravnotežnoj napučenosti spinova druge jezgre uz uvjet da su navedeni procesi povezani s mehanizmom križne relaksacije.<sup>87</sup> Ravnotežna napučenost može se promijeniti izjednačavanjem napučenosti višeg i nižeg energijskog stanja ili inverzijom napučenosti. Pritom se intenziteti signala promatrane jezgre ( $S$ ) mijenjaju prema jednadžbi:

$$I_{\text{NOE}} = I_0 \left( 1 + \frac{\gamma_I}{2\gamma_S} \right) \quad (3)$$

gdje je  $\gamma$  magnetožirni omjer jezgre s promijenjenom ravnotežnom napučenosti spinova. Oznake  $I$  i  $S$  predstavljaju susjedne spinove. Obično jezgra  $I$  ima veliki magnetožirni omjer (primjerice proton), a jezgra  $S$  puno manji (primjerice  $^{13}\text{C}$ ). Zbog razlike u magnetožirnim omjerima, energija prijelaza spinova atoma  $^{13}\text{C}$  bit će manja od energije potrebne za prelazak protona u više stanje (slika 2.4.4). Izborna pravila spektroskopije NMR dopuštaju prijelaze kod kojih se mijenja orijentacija samo jednog spina ( $W_{1H}$  i  $W_{1C}$ ). Prijelazi koji uključuju istovremenu promjenu orijentacije oba spina su zabranjeni ( $W_2$  i  $W_0$ ), ali do njih ipak može doći mehanizmima križne relaksacije i oni su odgovorni za pojavljivanje signala NOE. Rezultat

križne relaksacije  $W_2$  je porast intenziteta signala i pozitivni efekt NOE, dok relaksacija mehanizmom  $W_0$  rezultira negativnim efektom NOE.

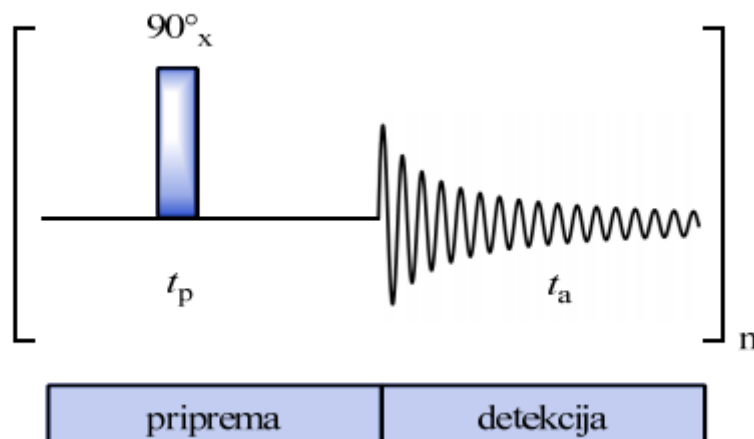


Slika 2.4.4. Mogući prijelazi spinova jezgri  $^{13}\text{C}$  i  $^1\text{H}$ .<sup>87</sup>

#### 2.4.1. Jednodimenzijske i dvodimenzijske tehnike NMR

Jednodimenzijski spektri NMR prikazuju ovisnost intenziteta signala o kemijskom pomaku, dok se dvodimenzijski spektri opisuju s dvije dimenzije ili domene, evolucijskom ( $F_1$ ) i detekcijskom ( $F_2$ ) dimenzijom.<sup>87</sup> Nastali spektri u vremenskoj domeni Fourierovom transformacijom se prevode u frekvencijsku domenu.

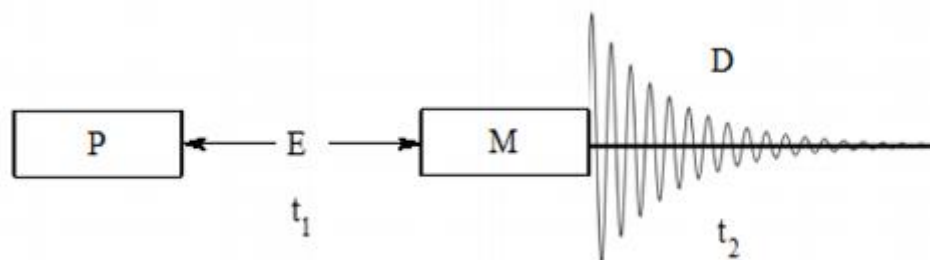
Tehnikom  $^1\text{H}$  NMR dobiva se prvi uvid u strukturu spoja na način da se detektiraju signali kemijski neekvivalentnih protona u spoju.<sup>87</sup> Pulsni slijed ove tehnike (slika 2.4.5) sastoji se od perioda pripreme i perioda detekcije koje odvaja puls od  $90^\circ$  po osi  $x$  u trajanju  $t_p$ . Zavojnica prima signal tijekom vremena akvizicije ( $t_a$ ) i bilježi ga kao slobodno opadanje magnetizacije (engl. *free induction decay*, FID).

Slika 2.4.5. Pulsni slijed tehnike  $^1\text{H}$  NMR<sup>87</sup>

Pulsni slijed se ponavlja  $n$  puta, kako bi se poboljšao odnos signala prema šumu.

U spektru  $^{13}\text{C}$  NMR broj signala predstavlja broj različitih vrsta ugljikovih atoma u spoju.<sup>87</sup> Intenzitet signala  $^{13}\text{C}$  je puno manji od intenziteta signala  $^1\text{H}$ . Zato se koriste višepulsne tehnike za pojačanje intenziteta signala ugljikovih atoma. Neke od višepulsnih jednodimenzijskih tehnika su: APT (engl. *attached proton test*), INEPT (engl. *intensive nuclei enhanced by polarisation transfer*), DEPT (engl. *distortionless enhancement by polarisation transfer*) i PENDANT (engl. *polarisation enhancement nurtured during attached nucleus testing*).

Pulsni slijed svake dvodimenzijske tehnike NMR se sastoji od pripreme (P), evolucije (E), miješanja (M) i detekcije (D) što je prikazano na slici 2.4.6.<sup>87</sup> Za razliku od jednodimenzijskih tehnika, kod dvodimenzijskih tehnika vrijeme evolucije  $t_1$  povećava se za isti iznos u svakom sljedećem ponavljanju pulsnog slijeda tijekom perioda evolucije, čime se generira druga frekvencijska domena.



Slika 2.4.6. Opći shematski prikaz za bilo koji dvodimenzijski eksperiment NMR<sup>87</sup>

Svakom signalu u dvodimenzijском спекtru NMR odgovara određeni intenzitet te frekvencije u  $F_1$ , odnosno  $F_2$  dimenziji. Signali se mogu prikazati u trodimenzijском prostoru ili pomoću kontura, a zbog preglednosti se najčešće koristi konturni prikaz. Neke od dvodimenzijских tehnika NMR su: COSY (engl. *correlation spectroscopy*), DQF-COSY (engl. *double quantum filter correlation spectroscopy*), TOCSY (engl. *total correlation spectroscopy*), INADEQUATE (engl. *incredible natural abundance double quantum transfer experiment*), HMQC (engl. *heteronuclear multiple quantum coherence*), HSQC (engl. *heteronuclear single quantum coherence*), HMBC (engl. *heteronuclear multiple bond correlation*), HETCOR (engl. *heteronuclear correlation*), COLOC (engl. *correlation via long-range coupling*), NOESY (engl. *nuclear Overhauser effect spectroscopy*) i ROESY (engl. *rotating frame Overhauser effect spectroscopy*). Sve navedene tehnike se međusobno razlikuju po primijenjenim pulsним sljedovima. Tehnike NOESY i ROESY temelje se na dipolnom sprežanju (interakcija spinova preko prostora), dok se ostale navedene tehnike temelje na skalarnom sprežanju (interakcija preko kemijskih veza).

Tehnika DOSY (engl. *diffusion ordered spectroscopy*) je pseudo-dvodimenzijска tehnika, jer druga dimenzija nije frekvencijsка, već difuzijsка.<sup>20, 21, 41, 42, 89–92</sup> DOSY NMR je u posljednje vrijeme najčešće korištena tehnika za karakterizaciju asfaltena.

#### 2.4.2. DOSY NMR

Kod tehnike DOSY kemijski pomak predstavlja jednu ( $F_1$ ), a translacijski difuzijski koeficijent drugu ( $F_2$ ) dimenziju.<sup>89,91–95</sup> Tehnika se temelji na različitoj translacijskoj difuziji molekula u otopini. Mjerenjem difuzijskih koeficijenata ( $D$ ) mjeri se mobilnost molekula u otapalu, koja ovisi o veličini molekule, odnosno o stupnju agregacije. Povećanjem veličine molekule,

smanjuje se njena mobilnost, odnosno smanjuje se difuzijski koeficijent. Iz izmjerenih vrijednosti difuzijskih koeficijenata mogu se izračunati hidrodinamički radijus i molekulska masa pa se tako analizom spektara DOSY NMR mogu dobiti informacije o veličini, masi, agregacijskom stanju i sastavu smjese. Ova tehnika se koristi za analizu kompleksnih smjesa, kao što su nafta, naftni derivati i polimeri.

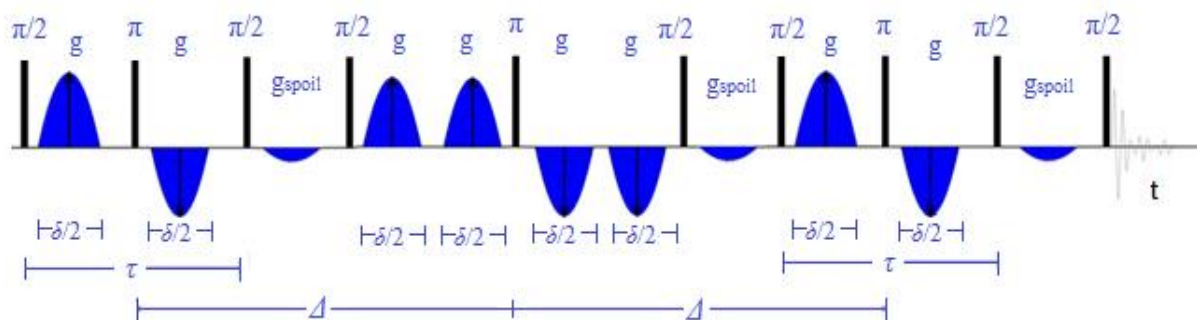
Tehnika DOSY NMR se temelji na primjeni gradijentnih pulseva.<sup>93</sup> Na taj se način može pratiti položaj jezgri prije i nakon eksperimentalnog vremena difuzije. Snaga gradijenta varira linearno po duljini uzorka u cjevčici NMR, a definirana je produktom magnetožirnog omjera ( $\gamma$ ), duljine trajanja gradijenta ( $\delta$ ) i amplitude gradijenta ( $g$ ). Tijekom mjerenja difuzijskih koeficijenata, povećavanjem snage gradijenta, intenzitet signala ( $I$ ) eksponencijalno se smanjuje prema Stejskal-Tannerovoj jednadžbi:

$$I = I_0 e^{\left\{-D\delta^2\gamma^2g^2\left[\Delta + \frac{\delta(\alpha^2-2)}{6} + \frac{\tau(\alpha^2-1)}{2}\right]\right\}} \quad (4)$$

gdje je  $\Delta$  eksperimentalno vrijeme difuzije,  $\alpha$  faktor nestabilnosti,  $\tau$  vrijeme odgode između dva pulsa od  $90^\circ$  i  $I_0$  intenzitet signala bez primijenjenog magnetskog polja gradijenta. Magnetožirni omjer za jezgru  $^1\text{H}$  iznosi  $2,675 \cdot 10^8 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

Vrtložne i konvekcijske struje koje nastaju za vrijeme eksperimenta mogu dovesti do pogrešnih mjerenja vrijednosti difuzijskih koeficijenata.<sup>93,96</sup> Vrtložne struje (engl. *eddy currents*) nastaju unutar vodiča izloženog promjenjivom magnetnom polju uslijed naglog povećanja ili smanjenja gradijenta. One stvaraju dodatno magnetno polje koje u spektru uzrokuje promjene u fazi. Stvaranje temperaturnih gradijenata uzrokuje konvekcijske struje (engl. *convection currents*) u uzorku, koje su izraženije kod velikih molekula i otopina manje viskoznosti.

Vrtložne i konvekcijske struje uspješno se suzbijaju primjenom pulsnog slijeda *PGDSTE-BPP* (engl. *pulse gradient double stimulated echo with bipolar pulse pair*) uz tri tzv. *spoil* gradijenta (slika 2.4.7).<sup>93,97</sup> Navedeni pulsni slijed se sastoji od pulsnog slijeda *PGDSTE* (engl. *pulse gradient double stimulated echo*) uz upotrebu bipolnih gradijenata i tri *spoil* gradijenta.



**Slika 2.4.7.** Pulsni slijed *PGDSTE-BPP*. U shemi su označeni puls od  $90^\circ$  ( $\pi/2$ ), puls od  $180^\circ$  ( $\pi$ ), gradijent ( $g$ ), vrijeme akvizicije ( $t$ ), spoil gradijent ( $g_{\text{spoil}}$ ), polovina vremena trajanja gradijenta ( $\delta/2$ ), vrijeme odgođe između dva pulsa od  $90^\circ$  ( $\tau$ ) i eksperimentalno vrijeme difuzije ( $\Delta$ ).<sup>96</sup>

U slijedu *PGDSTE* primjenjuju se radiofrekvencijski (RF) pulsevi od  $90^\circ$  i od  $180^\circ$  te gradijenti iste jakosti, ali suprotnih smjerova. Gradijenti su odvojeni RF pulsom od  $180^\circ$ . Za razliku od monopolnog gradijenta, bipolni gradijent ne narušava sustav *lock*, to jest rezonancijsku frekvenciju deuterija iz otapala. Stoga se ovaj slijed često koristi kod uzoraka otopljenih u deuteriranom otapalu. Spoil gradijenti koji se primjenjuju između pulseva od  $90^\circ$  služe za defokusiranje magnetizacije. Vrijeme difuzije ( $\Delta$ ) predstavlja vremenski razmak između dva pulsa od  $180^\circ$ .

Iz vrijednosti izmjerenih difuzijskih koeficijenata mogu se izračunati hidrodinamički radijusi molekula prema Stokes-Einsteinovoj jednadžbi:<sup>20</sup>

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_H} \quad (5)$$

gdje je  $k_B$  Boltzmannova konstanta,  $T$  apsolutna temperatura,  $\eta$  viskoznost otapala i  $R_H$  hidrodinamički radijus molekule. Iz jednadžbe je vidljivo da difuzijski koeficijenti, osim o veličini molekule, ovise i o temperaturi i viskoznosti otapala. Jednadžba (5) vrijedi za sferne molekule koje su veće od molekula otapala ( $R_H > 5 R_{\text{otapalo}}$ ). Kod asfaltena u obzir treba uzeti veličinu i oblik molekule. Uvodi se funkcija  $f_s$  koja ovisi o obliku molekule (spljošteni ili izduženi elipsoid), odnosno o omjeru velike ( $a$ ) i male poluosi ( $b$ ) elipsoidne molekule. Modificirana Stokes- Einsteinova jednadžba poprima sljedeći oblik:

$$D = \frac{k_B T}{c(R_{\text{otapalo}} R_H) f_s(a,b) \pi \eta R_H} \quad (6)$$

S obzirom na kompleksni sastav nafte (i asfaltena), točna procjena  $f_s$  vrijednosti nije moguća. Iz tog razloga se molekula prikazuje kao sfera za koju vrijedi da je  $f_s = 1$ . Dodatno, uvodi se korekcijski faktor  $c$ , koji ovisi o omjeru radijusa otapala ( $R_{otapalo}$ ) i otopljene tvari  $R_H$ :

$$c = \frac{6}{1+0,695\left(\frac{R_{otapalo}}{R_H}\right)^{2,234}} \quad (7)$$

Molekulska masa može se procijeniti iz difuzijskih mjerenja prema jednadžbi (8):

$$D = KM^{-\alpha} \quad (8)$$

gdje je  $K$  konstanta koja ovisi o prirodi molekule, a  $\alpha$  koeficijent koji ovisi o obliku molekule.

S obzirom da je parametre  $K$  i  $\alpha$  teško odrediti, Evans i sur. predložili su drugi model za određivanje molekulske mase:<sup>98, 99</sup>

$$D = \frac{k_B T \left( \frac{3\alpha + 1}{2 + 1 + \alpha} \right)}{6\pi\eta^3 \sqrt{\frac{3M_w}{4\pi\rho_{eff}N_A}}}, \quad \alpha = \sqrt[3]{\frac{M_{ws}}{M_w}} \quad (9)$$

$$f_{GW} = \left( \frac{3\alpha}{2} + \frac{1}{1+\alpha} \right)^{-1} \quad (10)$$

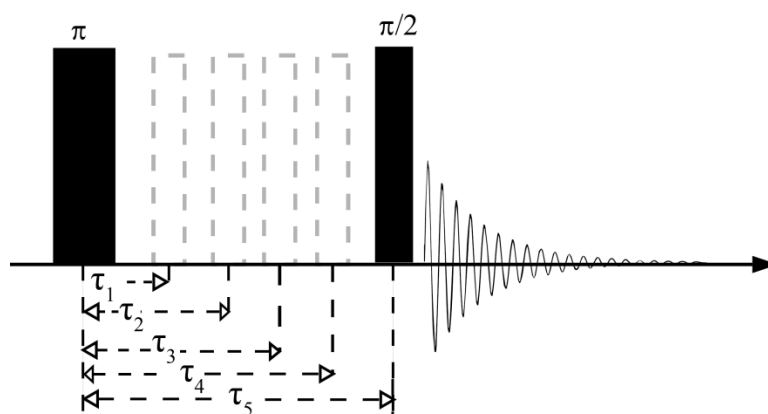
gdje je  $k_B$  Boltzmannova konstanta,  $T$  termodinamička temperatura,  $\eta$  viskoznost otapala,  $M_{ws}$  molekulska masa otapala,  $M_w$  molekulska masa asfaltena,  $N_A$  Avogadrova konstanta,  $\rho_{eff}$  efektivna gustoća molekule asfaltena.

Prikazani model primjenjiv je na veliki broj malih i srednje velikih molekula ( $M < 1$  kDa) u različitim otapalima. Uvođenjem efektivne gustoće može se zanemariti utjecaj oblika molekule i sastava otopine jer se pretpostavlja da sve promatrane molekule imaju istu efektivnu gustoću kao i molekule otapala. Evans i sur. su u svojim mjerenjima koja su uključila kombinacije 44 različite molekule i 5 različitih otapala dobili vrijednost efektivne gustoće  $\rho_{eff} = 619 \text{ kg m}^{-3}$ .<sup>98, 99</sup>

#### 2.4.3. Određivanje longitudinalnog vremena relaksacije $T_1$ tehnikom inverznog oporavka

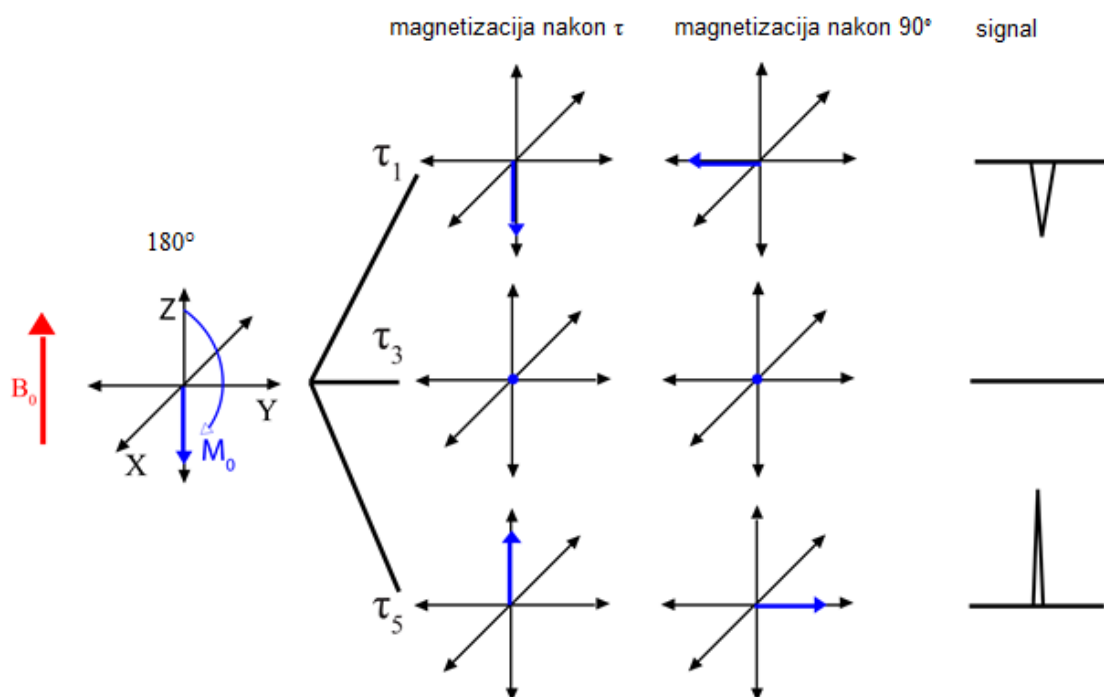
Najčešće korištena tehnika za određivanje longitudinalnog vremena relaksacije jezgre  $^1\text{H}$  je tehnika inverznog oporavka (engl. *inversion recovery sequence*). Pulsni slijed ove tehnike sastoji se od dva pulsa prikazana na slici 2.4.8.<sup>97</sup> Puls od  $180^\circ$  prebacuje magnetizaciju na

negativni dio osi  $z$ , pri čemu se postiže inverzija napučenosti. Tijekom relaksacije vektor magnetizacije postupno se vraća na početni položaj brzinom ovisnom o  $T_1$ . Nakon vremena  $\tau$  slijedi puls od  $90^\circ$  koji prebacuje magnetizaciju u ravninu  $xy$  i omogućava njezinu detekciju.



**Slika 2.4.8.** Pulsni slijed tehnike inverznog oporavka. Iscrtanom sivom linijom označeni su pulsevi od  $90^\circ$  primijenjeni nakon različitih vremena  $\tau$ .<sup>100</sup>

Shematski prikaz procesa inverznog oporavka prikazan je na slici 2.4.9.



**Slika 2.4.9.** Shematski prikaz procesa inverznog oporavka pri različitim vremenima odgode ( $\tau$ ).<sup>100</sup>

Ako je vrijeme odgode  $\tau$  kratko ( $\tau_1$ ), vektor magnetizacije je na negativnom dijelu osi  $y$ , a rezultirajući signal je negativan. Ponavljanjem eksperimenta povećava se vrijeme odgode. Kada je vrijeme  $\tau$  dovoljno dugo ( $\tau_\infty > 5 T_1$ ), dolazi do potpune relaksacije između dva pulsa, a rezultirajući signal je pozitivan.

$T_1$  se računa prema jednadžbi:

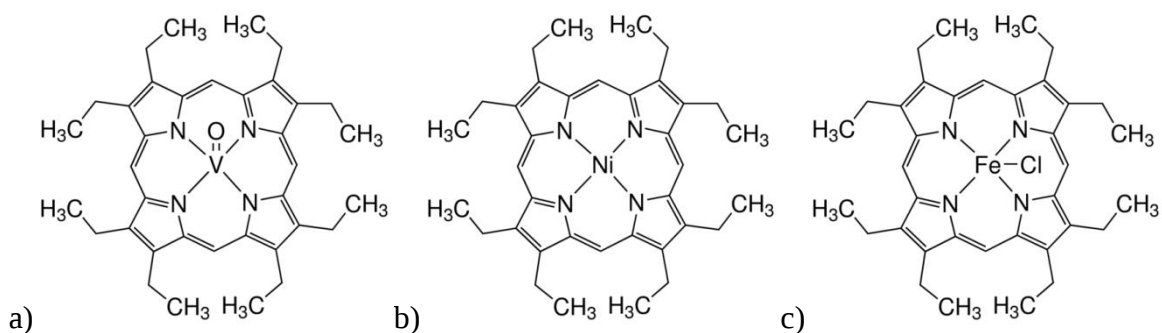
$$M_t = M_0(1 - 2e^{-\tau/T_1}) \quad (11)$$

gdje je  $M_t$  intenzitet detektirane magnetizacije, a  $M_0$  intenzitet ravnotežne magnetizacije pri  $\tau_\infty$ .

## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Materijali

Za NMR mjerenja kao otapalo je korišten toluen- $d_8$  (Merck) s minimalnim postotkom deuterija od 99,5 %. Za dodatak metala korišteni su standardi metaloporfirina proizvođača Sigma-Aldrich: 2,3,7,8,12,13,17,18-oktaetil-21,23-dihidroporfirin vanadijeva (IV) oksida (95 %), 2,3,7,8,12,13,17,18-oktaetil-21,23-dihidroporfirin nikla (II) (97 %) i 2,3,7,8,12,13,17,18-oktaetil-21,23-dihidroporfirin željezova (III) klorida (96,5 %), čije su strukture prikazane na slici 3.1.1. Komercijalno dostupne kemikalije korištene su bez prethodnog pročišćavanja.



**Slika 3.1.1** Strukture porfirina: a) vanadijeva (IV) oksida, b) nikla (II) i c) željezova (III) klorida.<sup>101</sup>

### 3.2. Uzorci

Uzorci sirovih nafti **1** i **2** potječu s Bliskog istoka.

Udio metala i sumpora u sirovoj nafti određen je uređajem za mjerenje energije emitiranog fluorescencijskog rendgenskog zračenja (engl. *wavelength dispersive X-ray fluorescence*, WDXRF) ARL ADVANT'X WDXRF proizvođača ThermoScientific. Udio sumpora određen je prema standardnoj metodi HRN EN ISO 20884:11,<sup>102</sup> a udio metala metodom razvijenom u laboratoriju. Uvjeti mjerenja navedeni su u dodatku u tablici D1.

Elementna analiza sirove nafte provedena je analizatorom za elementarnu analizu CHNS-932 proizvođača LECO.

Destilacija i frakcionacija uzoraka nafte provedena je automatskim aparaturama EuroDist System TrueBoilingPoint i EuroDist System Potstill proizvođača Rofa Njemačka, sukladno standardnim metodama ASTM D2892-17 i ASTM D5236-17.<sup>103, 104</sup>

Asfalteni su ekstrahirani iz sirove nafte (S), atmosferskog ostatka (AO) i vakuumskog ostatka (VO) sukladno standardnoj metodi ASTM D6560-17.<sup>105</sup> Prema metodi, smjesa uzorka i *n*-heptana se zagrijava uz povrat, pri čemu se netopljive tvari koje se sastoje od asfaltena, smola i anorganskih tvari zadržavaju na filter papiru. Smole se uklanjaju vrućim *n*-heptanom, a zatim se asfalteni odvajaju od anorganskih tvari otapanjem u vrućem toluenu, koji na kraju ispari.

Udio metala (V, Ni, Fe) u asfaltenima određen je uređajem za mjerenje energije emitiranog fluorescencijskog rendgenskog zračenja (engl. *energy dispersive X-ray fluorescence*, EDXRF) Twin X proizvođača Oxford Instruments. Analizirani su suhi uzorci asfaltena bez prethodne pripreme. Kalibracija je provedena korištenjem certificiranih i radnih standarda zelenog naftnog koksa. Svaki uzorak je analiziran tri puta. Uvjeti mjerenja: PIN diodni detektor, napon: 22 kV, primarni filter: A6 (V-Zn), jakost struje: 16  $\mu$ A, trajanje analize: 300 s.

Kemijski sastav asfaltena S, AO i VO određen je analizom spektara  $^1\text{H}$  NMR snimljenih na spektrometru NMR BrukerAvance 300.

Viskoznost otopina asfaltena u toluenu određena je pri 298 K viskozimetrom Stabinger SVM 3000 proizvođača Anton Paar.

### 3.3. Priprema uzoraka za mjerenja NMR

Svi uzorci korišteni za mjerenja NMR otopljeni su u deuteriranom otapalu toluenu- $\text{d}_8$ . Kako bi se pospješilo otapanje uzoraka, cjevčice su uronjene u ultrazvučnu kupelj (Bandelin).

U preliminarnim ispitivanjima korištena je sirova nafta **1**. Pripremljene su različite koncentracije uzoraka atmosferskog ostatka (ao) u toluenu- $\text{d}_8$ , prikazane u tablici 3.3.1, te su snimljeni i obrađeni spektri  $^1\text{H}$  i DOSY NMR.

**Tablica 3.3.1.** Masene koncentracije ( $\gamma$ ) otopina asfaltena iz atmosferskog ostatka (ao1–ao10) nafte **1** u toluenu- $d_8$ .

| Uzorak | $\gamma / \text{g L}^{-1}$ |
|--------|----------------------------|
| ao1    | 0,005                      |
| ao2    | 0,01                       |
| ao3    | 0,02                       |
| ao4    | 0,04                       |
| ao5    | 0,16                       |
| ao6    | 0,28                       |
| ao7    | 0,66                       |
| ao8    | 0,76                       |
| ao9    | 9,60                       |
| ao10   | 21,30                      |

Za daljnja istraživanja korištena je sirova nafta **2**. Pripremljene su otopine različitih koncentracija asfaltena iz vakuumskog ostatka (VO) u toluenu- $d_8$  u rasponu od  $0,03 \text{ g L}^{-1}$  do  $41,50 \text{ g L}^{-1}$  (tablica 3.3.2).

**Tablica 3.3.2.** Masene koncentracije ( $\gamma$ ) otopina asfaltena iz vakuumskog ostatka (VO1–VO10) nafte **2** u toluenu- $d_8$ .

| Uzorak | $\gamma / \text{g L}^{-1}$ |
|--------|----------------------------|
| VO1    | 0,03                       |
| VO2    | 0,06                       |
| VO 3   | 0,11                       |
| VO 4   | 0,22                       |
| VO 5   | 0,50                       |
| VO 6   | 1,04                       |
| VO 7   | 2,20                       |
| VO 8   | 10,02                      |
| VO 9   | 21,56                      |
| VO 10  | 41,50                      |

Snimljeni su spektri  $^1\text{H}$  i DOSY NMR na *Bruker Avance III HD 400* spektrometru NMR i određeno je koncentracijsko područje nastajanja agregata asfaltena.

Za uzorke S9, AO9 i VO9 ( $\gamma \approx 20 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljeni su spektri  $^1\text{H}$  i DOSY NMR na tri različita spektrometra NMR prije i nakon dodatka porfirina vanadija, nikla i željeza. Određeni su maseni udjeli metala V(IV), Ni(II) i Fe(III) u asfaltenima tehnikom EDXRF, a zatim su zasebno u uzorke dodane količine porfirina vanadija, nikla i željeza tako da ukupan maseni udio svakog metala u uzorcima S9, AO9 i VO9 bude 1 % i 2 %.

Pomoću tehnike inverznog oporavka izmjerena su vremena opuštanja  $^1\text{H}$  za uzorke S9, AO9 i VO9 na tri različita spektrometra NMR, prije i nakon dodatka porfirina vanadija, nikla i željeza. Svaki uzorak propuhan je dušikom da bi se smanjio paramagnetni doprinos kisika relaksaciji.

### 3.4. Uvjeti snimanja spektara NMR

#### 3.4.1. $^1\text{H}$ NMR

Spektri  $^1\text{H}$  NMR snimljeni su u toluenu- $d_8$  na *Bruker Avance 300* spektrometru NMR, frekvencije 300 MHz, s probom C/H širine 5 mm pri 25°C. Primijenjen je pulsni slijed *zg30* i tetrametilsilan (TMS) kao unutrašnji standard. Spektri su snimljeni uz razlučivanje 0,18 Hz i spektralnu širinu 4507 Hz, a broj snimaka po spektru iznosio je 16.

#### 3.4.2. DOSY NMR

Spektri  $^1\text{H}$  DOSY NMR korišteni za proučavanje utjecaja koncentracije na agregaciju asfaltena snimani su na *BrukerAvance III HD400* spektrometru NMR s 5 mm BBO (engl. *broadband observe*) direktnom Prodigy krio-probom i z-gradijentnom zavojnicom pri 25°C.

Spektri DOSY NMR korišteni za proučavanje utjecaja metala na agregaciju asfaltena snimani su na spektrometrima NMR:

*Bruker Avance III HD400*

*Bruker Avance III 500* s 5 mm TXI probom trostruke rezonancije i z-gradijentnom zavojnicom

*Bruker Avance III 700* s 5 mm TCI krio-probom trostruke rezonancije i z-gradijentnom zavojnicom

DOSY NMR spektri snimljeni su pri 25°C uz korištenje pulsnog slijeda PGDSTE-BPP uz tri *spoil* gradijenta. Uvjeti mjerenja: 16 snimaka, spektralna širina 5 kHz, razlučivanje 0,61 Hz, odgoda relaksacije  $D_1 = 1 \text{ s}$ , duljina trajanja gradijenta  $\delta = 1,4 \text{ ms}$  i eksperimentalno vrijeme trajanja difuzije  $\Delta = 70 \text{ ms}$ . Snaga gradijentnog pulsa unutar 16 snimaka bila je u rasponu od 0

G cm<sup>-1</sup> do 0,05 G cm<sup>-1</sup>. Spektri su snimani tri puta za svaki uzorak te su analizirani i obrađeni programom *Dynamic center NMR ver. 2.2* (Bruker).

Difuzijski koeficijenti ( $D$ ) procijenjeni su na temelju intenziteta signala koristeći funkciju:

$$f(x) = A e^{-Dx^2\gamma^2\delta^2\left(\Delta-\frac{\delta}{3}\right)} \cdot 10^4 \quad (12)$$

gdje su:

$$\gamma = 26752 \text{ rad/(s G)}, \delta = 0,0028000 \text{ s}, \Delta = 0,065670 \text{ s}$$

Standardna odstupanja rezultata mjerenja određena su na temelju podataka dobivenih obradom tri spektra snimljena pri istim uvjetima, kako bi se procijenila reproducibilnost mjerenja.

### 3.4.3. Metoda inverznog oporavka

Longitudinalno vrijeme relaksacije ( $T_1$ ) određeno je pomoću *BrukerAvance III HD400*, *BrukerAvance III HD600* te *BrukerAvance III HD700* spektrometara NMR. Spektri su snimljeni primjenom pulsnog slijeda *t1ir* uz 8 snimaka. Spektralna širina iznosila je 3024 Hz, a razlučivanje 0,37 Hz. Primijenjen je isti slijed deset puta za različito vrijeme odgode između dva pulsa (engl. *variable delay*,  $\tau$ ). Vremena  $\tau$  su redom iznosila: 0,01 s, 0,05 s, 0,1 s, 0,25 s, 0,5 s, 1 s, 2 s, 4 s, 8 s i 15 s, (engl. *VD list*). Vrijeme između ponavljanja eksperimenata, odnosno odgoda relaksacije (engl. *relaxation delay*) iznosila je  $D_1 = 15$  s. Svaki je spektar snimljen dva puta i obrađen u istom programu kao i DOSY NMR.

## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Karakterizacija nafte i asfaltena

Sirove nafte **1** i **2** i izolirani asfalteni okarakterizirani su pomoću standardnih metoda i postupaka. Određeni su osnovni parametri koji opisuju karakteristike nafte, relativna gustoća ( $^{\circ}\text{API}$ ), udio sumpora, ugljika i vodika. Određen je udio asfaltena u nafti te udio metala u nafti i asfaltenima. Dobiveni rezultati prikazani su u tablicama 4.1.1a, 4.1.1b i 4.1.2. Prema udjelu sumpora i vrijednosti  $^{\circ}\text{API}$ , istraživane nafte **1** i **2** spadaju u srednje teške kisele nafte.<sup>1, 53, 106</sup>

Kemijski sastav asfaltena S, AO i VO određen je analizom spektara  $^1\text{H}$  NMR i izražen kao udio različitih tipova ugljikovodika (tablica 4.1.3). S obzirom na složenost uzoraka asfaltena, nije moguće asignirati pojedine vodikove atome, već skupine vodika u aromatskim i alifatskim dijelovima molekule. Signali pojedinih skupina vodika asfaltena asignirani su usporedbom s literaturnim podacima.<sup>90, 95, 107, 108</sup>

Područje kemijskih pomaka u rasponu od 6,0 do 9,0 ppm odgovara aromatskim, a od 0,1 do 4,5 ppm alifatskim vodicima. U sva tri uzorka udio poliaromatskih vodikovih atoma je viši od udjela monoaromatskih vodikovih atoma, što ukazuje na poliaromatsku strukturu asfaltena. Asfalteni iz sirove nafte **2** imaju nešto viši udio aromatskih vodikovih atoma u usporedbi s asfaltenima iz atmosferskog i vakuumskeg ostatka (tablica 4.1.3).

Tablica 4.1.1.a Karakteristike sirove nafte 1

| Značajka   | °API  | Udio asfaltena,<br>% (m/m) | Udio sumpora,<br>% (m/m) | Udio vanadija,<br>mg/kg | Udio željeza,<br>mg/kg | Udio nikla,<br>mg/kg |
|------------|-------|----------------------------|--------------------------|-------------------------|------------------------|----------------------|
| Vrijednost | 29,27 | 3,0                        | 1,97                     | 90,10                   | 1,35                   | 20,80                |

Tablica 4.1.1.b Karakteristike sirove nafte 2

| Značajka   | °API  | Udio<br>asfaltena,<br>% (m/m) | Udio<br>ugljika,<br>% (m/m) | Udio<br>vodika,<br>% (m/m) | Udio<br>dušika,<br>% (m/m) | Udio<br>sumpora,<br>% (m/m) | Udio<br>vanadija,<br>mg/kg | Udio<br>željeza,<br>mg/kg | Udio<br>nikla,<br>mg/kg |
|------------|-------|-------------------------------|-----------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------------|---------------------------|-------------------------|
| Vrijednost | 24,53 | 6,6                           | 82,64                       | 11,22                      | 0,28                       | 4,00                        | 71,60                      | 1,38                      | 18,90                   |

Tablica 4.1.2. Udio metala (Ni, Fe, V) u uzorcima asfaltena S, AO i VO (nafta 2), određeno tehnikom EDXRF

| Udio metala, mg/kg |     |     |     |
|--------------------|-----|-----|-----|
| Uzorak             | V   | Fe  | Ni  |
| S                  | 446 | 225 | 99  |
| AO                 | 573 | 223 | 182 |
| VO                 | 464 | 230 | 94  |

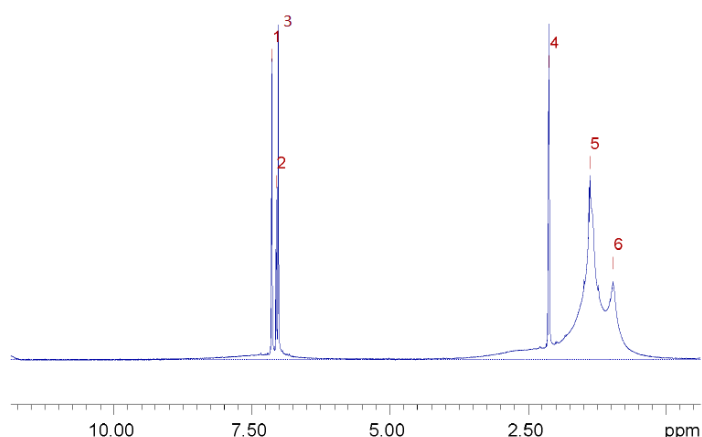
**Tablica 4.1.3.** Asignacija kemijskih pomaka  $^1\text{H}$  NMR asfaltena S, AO, VO (nafta 2) i relativni udio pojedinih vrsta vodikovih atoma

| H-atom                                                                                                                           | $\delta/\text{ppm}$ | Relativni udio vodika / % |       |       |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|---------------------------|-------|-------|
|                                                                                                                                  |                     | S                         | AO    | VO    |
| Di- i poliaromatski prsten ( $\text{H}_{\text{par}}$ )                                                                           | 7,20–9,00           | 7,41                      | 6,84  | 6,00  |
| Monoaromatski prsten ( $\text{H}_{\text{mar}}$ )                                                                                 | 6,00–7,20           | 1,77                      | 1,52  | 1,78  |
| Položaj $\alpha$ u odnosu na aromatski prsten ( $\text{H}_{\alpha}$ )                                                            | 2,10–3,80           | 19,47                     | 18,53 | 18,47 |
| Skupine $\beta,\gamma\text{-CH}_2$ i CH vezane na aromatski prsten i parafinske skupine CH, $\text{CH}_2$ ( $\text{H}_{\beta}$ ) | 1,00–2,10           | 57,38                     | 58,85 | 59,83 |
| Skupine $\beta,\gamma\text{-CH}_3$ vezane na aromatski prsten i parafinska skupina $\text{CH}_3$ ( $\text{H}_{\gamma}$ )         | 0,50–1,00           | 13,97                     | 14,26 | 13,92 |

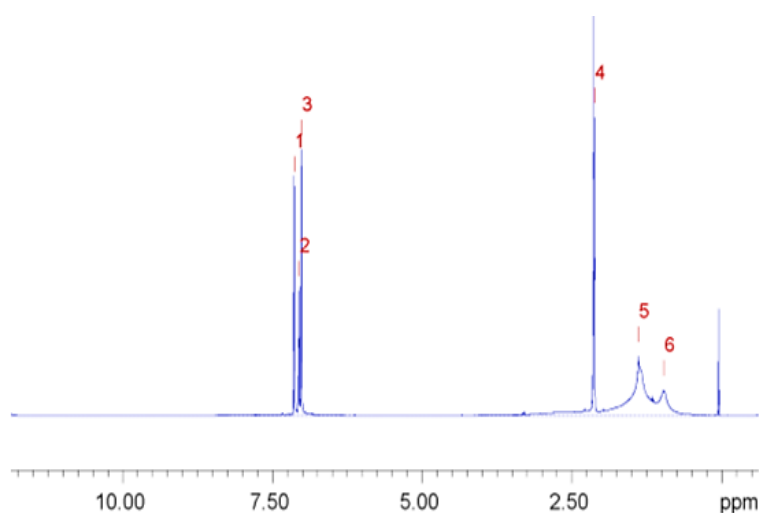
## 4.2. Utjecaj koncentracije asfaltena na stvaranje agregata

Za proučavanje utjecaja koncentracije na agregaciju asfaltena u preliminarnim istraživanjima korišteni su uzorci asfaltena ao izolirani iz atmosferskog ostatka sirove nafte 1. Pripremljene su otopine ao1-ao10 (masene koncentracije otopina u rasponu od 0,005 do 21,30 g L<sup>-1</sup>) u toluenu- $\text{d}_8$ , prikazane u tablici 3.3.1, te su snimljeni i obrađeni spektri  $^1\text{H}$  i DOSY NMR. Reprezentativni spektri  $^1\text{H}$  i DOSY NMR prikazani su na slikama 4.2.1 i 4.2.3. Preostali spektri nalaze se u dodatku (slike D1–D9).

Za daljnja istraživanja agregacije asfaltena korišteni su asfalteni VO izolirani iz vakuumske ostatka nafte 2. Pripravljene su otopine VO1–VO10, masenih koncentracija u rasponu od 0,03 do 41,50 g L<sup>-1</sup> (tablica 3.3.2) i snimljeni spektri  $^1\text{H}$  i DOSY NMR pri 400 MHz. Reprezentativni spektri  $^1\text{H}$  i DOSY NMR prikazani su na slikama 4.2.2 i 4.2.4. Preostali spektri nalaze se u dodatku (slike D10–D18).



**Slika 4.2.1.** Reprezentativni spektar  $^1\text{H}$  NMR uzorka asfaltena ao10 ( $\gamma = 21,30 \text{ g L}^{-1}$ ) izoliranog iz atmosferskog ostatka nafte **1** snimljen u toluenu- $\text{d}_8$  pri 400 MHz i  $25^\circ\text{C}$ .

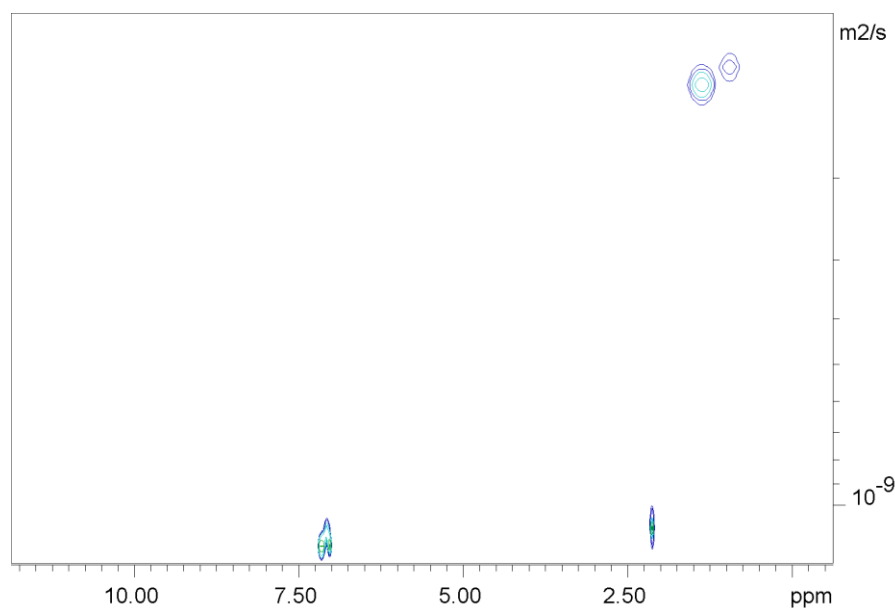


**Slika 4.2.2.** Reprezentativni spektar  $^1\text{H}$  NMR uzorka asfaltena VO9 ( $\gamma = 21,56 \text{ g L}^{-1}$ ) izoliranog iz vakuumskog ostatka nafte **2** snimljen u toluenu- $\text{d}_8$  pri 400 MHz i  $25^\circ\text{C}$ .

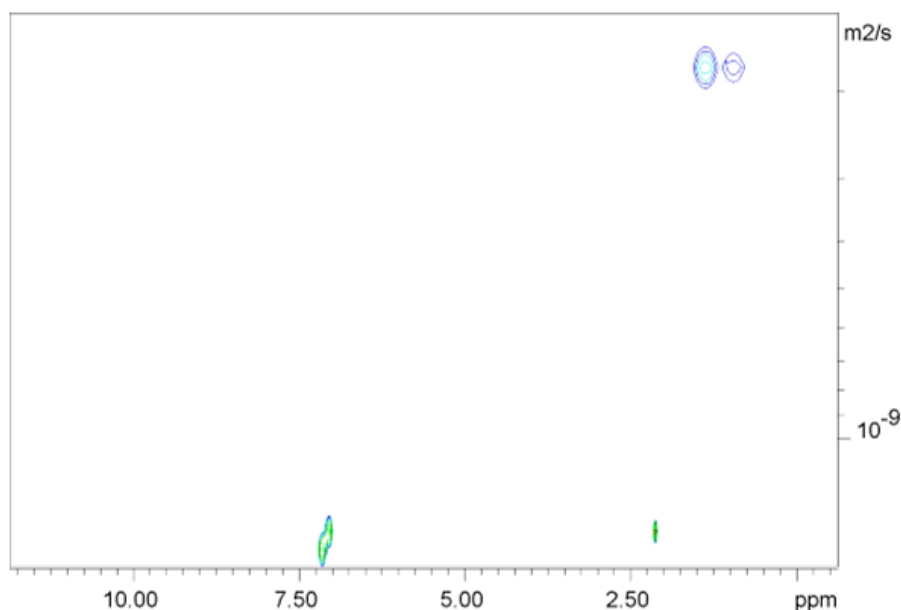
Signali 1–3 pripadaju aromatskim protonima toluena. U alifatskom području signal 4 pripada protonima metilne skupine toluena, a dva karakteristična signala pri kemijskim pomacima  $\approx 0,9$  i  $\approx 1,3$  ppm označena s 5 i 6 pripadaju protonima alifatskih skupina asfaltena. Aromatski protoni asfaltena imaju manje intenzitete i preklapaju se sa signalima otapala. U alifatskom području preklapaju se signali koji pripadaju parafinskim i naftenskim protonima različito udaljenim od aromatskih prstenova. Najintenzivniji signali u tom području pripadaju skupini  $\text{CH}_3$  pri  $\approx 0,9$  ppm (signal broj 6) i skupini  $\text{CH}_2$  pri  $\approx 1,3$  ppm (signal broj 5), što ukazuje na prisutnost dugih alifatskih lanaca u asfaltenima. Porastom koncentracije dolazi do širenja i povećanja intenziteta

tih signala. Može se zaključiti kako asfalteni zbog visoke supstituiranosti aromatskih prstenova ne posjeduju mnogo aromatskih protona, što se očituje u znatno slabijim intenzitetima signala u spektru. Ovakva struktura u skladu je s pretpostavljenim modelom otoka. S druge strane, prisutnost velikog broja alifatskih signala potvrđuje postojanje strukture opisane modelom otočja. Rezultati istraživanja tehnikom FT-ICR MS pokazali su da se agregati asfaltena sastoje od oba tipa molekula, opisanih modelom otoka i modelom otočja.<sup>32, 72</sup> Zastupljenost pojedinog modela ovisi o geokemijskom podrijetlu nafte, što se može vidjeti i na primjeru usporedbe asfaltena izoliranih iz nafte **1** i nafte **2**. Pri približno istoj koncentraciji ( $\approx 20 \text{ g L}^{-1}$ ) intenzitet signala u alifatskom području kod asfaltena izoliranih iz atmosferskog ostatka nafte **1** veći je u usporedbi s onim iz vakuumskog ostatka nafte **2**.

Zbog preklapanja signala asfaltena sa signalima otapala, kako u aromatskom, tako i u alifatskom dijelu, snimljeni su pseudo-dvodimenzijски spektri DOSY NMR koji imaju bolje razlučivanje i omogućuju razdvajanje signala molekula različite veličine.



**Slika 4.2.3.** Reprezentativni spektar DOSY NMR uzorka asfaltena ao10 ( $\gamma = 21,30 \text{ g L}^{-1}$ ) izoliranog iz atmosferskog ostatka nafte **1** snimljen u toluenu- $d_8$  pri 400 MHz i 25°C.



**Slika 4.2.4.** Reprezentativni spektar DOSY NMR uzorka asfaltena izoliranog iz vakuumskog ostatka nafte **2** VO9 ( $\gamma = 21,56 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen toluenu- $d_8$  pri 400 MHz i 25°C.

Mjerenjem difuzijskih koeficijenata može se odrediti početak procesa asocijacije molekula. Za određivanje difuzijskih koeficijenata toluena korišten je signal pri  $\approx 7,05$  ppm, a za asfaltene signali pri  $\approx 0,9$  i  $\approx 1,3$  ppm. Iz spektara DOSY NMR uočena je prisutnost samo jedne vrste agregata kod obje nafte. Neka prethodna istraživanja pokazala su mogućnost postojanja više vrsta agregata u uzorku asfaltena, tj. prisutnost nanoagregata, mikroagregata i makroagregata.<sup>21,95</sup> Različite vrste agregata imaju različitu molekulsku masu i različitu pokretljivost.

Za snimanje spektara DOSY NMR primijenjen je pulsni slijed *PGDSTE-BPP* uz tzv. tri *spoil* gradijenta, koji se koristi za suzbijanje konvekcijskih i vrtložnih struja.<sup>93,97</sup> Srednje vrijednosti izmjerenih difuzijskih koeficijenata,  $D$ , prikazane su u tablicama 4.2.1 i 4.2.2.

**Tablica 4.2.1.** Izmjereni difuzijski koeficijenti ( $D$ )<sup>a,b</sup> za uzorke asfaltena ao1–ao10 (nafta 1).

|                                           | $\delta$ / ppm | ao1   | ao2   | ao3   | ao4   | ao5   | ao6   | ao7   | ao8   | ao9   | ao10  |
|-------------------------------------------|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $D / 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ | 0,9            | 5,17  | 5,05  | 5,14  | 4,89  | 4,42  | 2,87  | 2,18  | 2,97  | 1,99  | 1,71  |
|                                           | 1,3            | 3,36  | 3,95  | 3,55  | 3,10  | 2,57  | 2,14  | 2,12  | 2,37  | 2,05  | 1,78  |
|                                           | 7,05           | 18,90 | 18,80 | 18,80 | 18,70 | 18,80 | 18,70 | 18,70 | 18,60 | 17,80 | 16,60 |

<sup>a</sup>izmjereno pri 400 MHz<sup>b</sup>za 0,9 ppm  $\sigma < 0,40 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; za 1,3 ppm  $\sigma < 0,19 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; za 7,05 ppm  $\sigma < 0,18 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ **Tablica 4.2.2.** Izmjereni difuzijski koeficijenti ( $D$ )<sup>a,b</sup> za uzorke asfaltena VO1–VO10 (nafta 2).

|                                           | $\delta$ / ppm | VO1   | VO2   | VO3   | VO4   | VO5   | VO6   | VO7   | VO8   | VO9   | VO10  |
|-------------------------------------------|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $D / 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ | 0,9            | 5,50  | 5,83  | 5,32  | 5,77  | 5,00  | 4,17  | 4,19  | 3,68  | 2,61  | 2,27  |
|                                           | 1,3            | 5,04  | 4,93  | 4,36  | 5,05  | 3,48  | 3,32  | 3,28  | 3,25  | 2,61  | 2,45  |
|                                           | 7,05           | 22,90 | 24,20 | 24,00 | 24,00 | 23,80 | 24,20 | 23,70 | 23,50 | 22,60 | 20,90 |

<sup>a</sup>izmjereno pri 400 MHz<sup>b</sup>za 0,9 ppm  $\sigma < 0,17 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; za 1,3 ppm  $\sigma < 0,13 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; za 7,05 ppm  $\sigma < 1,99 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

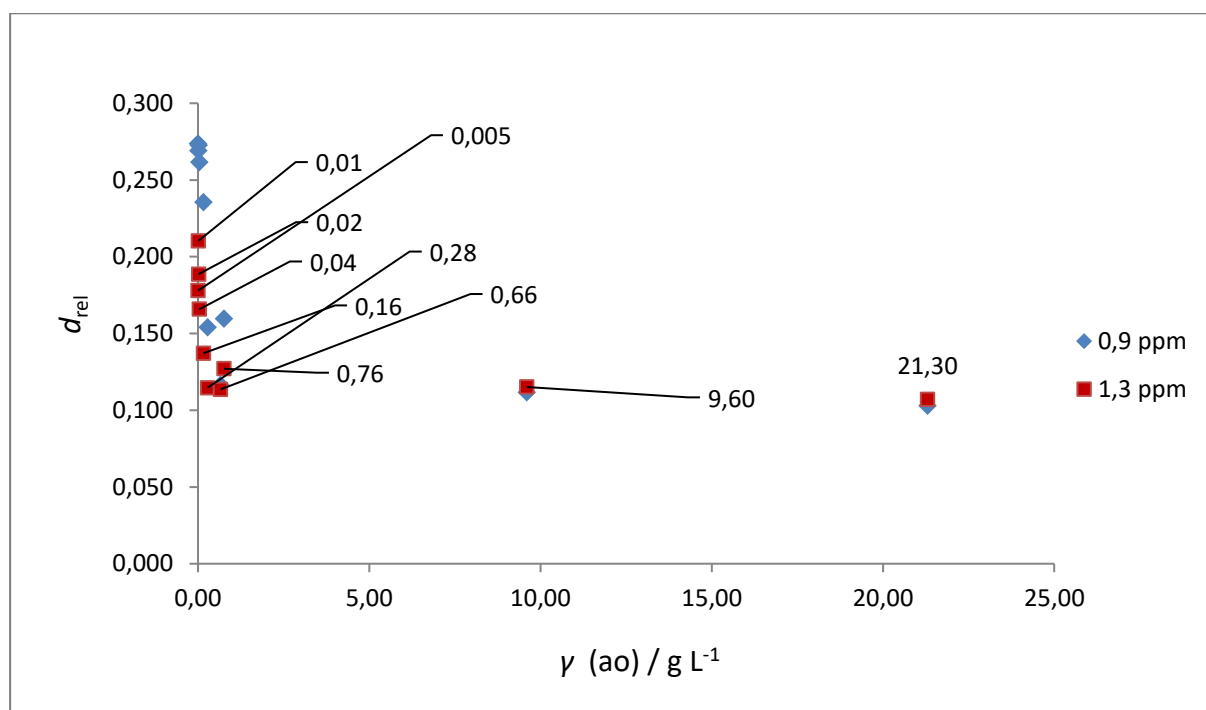
Iz tablica je vidljivo da vrijednosti difuzijskih koeficijenata  $a_o$  i  $VO$  opadaju porastom masene koncentracije asfaltena. Manja odstupanja od kontinuiranog pada vrijednosti difuzijskih koeficijenata ( $D(a_o8) > D(a_o7)$  i  $D(VO4) > D(VO3)$ ) vjerojatno proizlaze iz različitog načina vezanja molekula, odnosno različitih intermolekulskih interakcija koje se ostvaruju između molekula asfaltena. Drugi razlog odstupanja može biti posljedica različitih vrsta asfaltena u uzorku. Opaža se i pad vrijednosti  $D$  za toluen, ali je on znatno manji. Razlog tome može biti povećanje viskoznosti uslijed povećanja koncentracije otopina ili zbog porozne strukture agregata, što dovodi do inkluzije molekula toluena, a time i do smanjenja difuzijskog koeficijenta.

Izmjereni difuzijski koeficijenti za uzorke asfaltena  $a_o1$ – $a_o10$  (nafta **1**) nešto su niži od onih za uzorke  $VO1$ – $VO10$  iz nafte **2**. Kuznicki i sur.<sup>109</sup> su korištenjem računskog programa simulacija molekulske dinamike ustanovili da su vrijednosti difuzijskih koeficijenata molekula asfaltena u toluenu opisanih modelom otočja nešto niže ( $(0,7 \pm 0,2) \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) u odnosu na vrijednosti difuzijskih koeficijenata molekula opisanih modelom otoka ( $(1,2 \pm 0,8) \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ). Na temelju ovih podataka, usporedbom difuzijskih koeficijenata uzoraka  $a_o$  i  $VO$ , može se pretpostaviti da je u agregatima asfaltena  $a_o$  iz nafte **1** nešto više zastupljeniji tip molekula koji se opisuje modelom otočja.

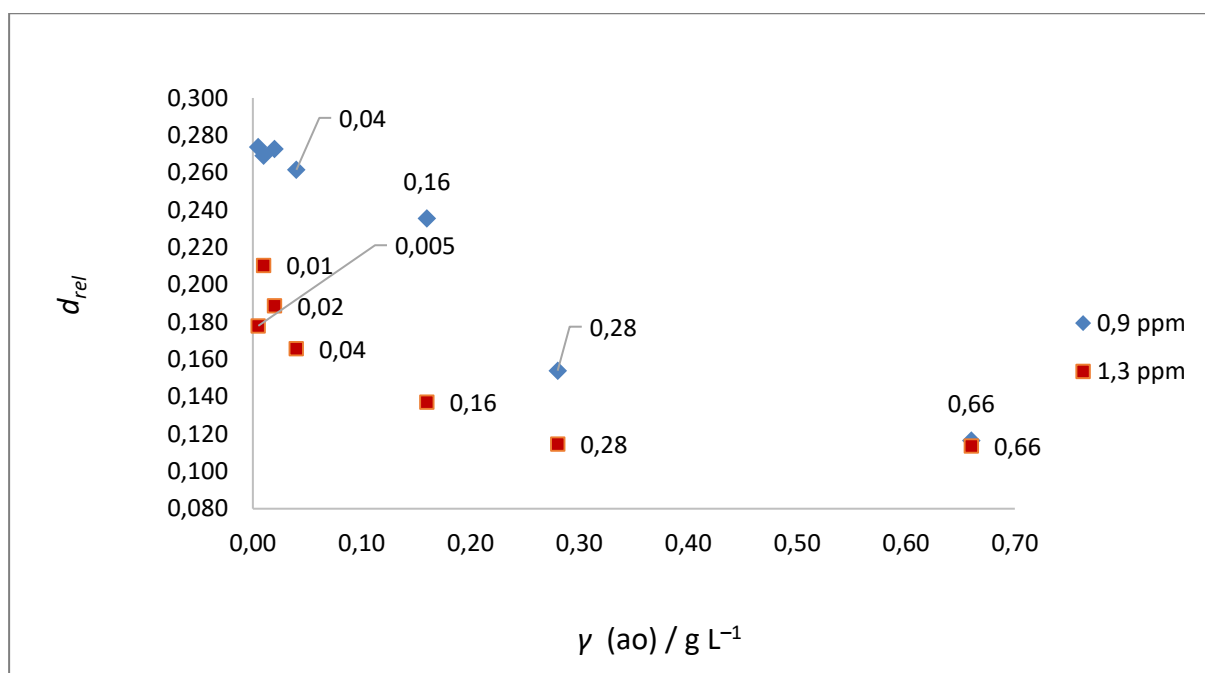
Za praćenje agregacije asfaltena u ovisnosti o koncentraciji izračunata je relativna difuzivnost ( $d_{rel}$ ), koja se definira kao omjer difuzijskih koeficijenata otapala i otopljene tvari. Uvođenjem relativne difuzivnosti smanjuje se utjecaj viskoznosti otapala, temperature i elektronike spektrometra NMR na izmjerene vrijednosti difuzijskih koeficijenata. Prema podacima iz tablica 4.2.3 i 4.2.4, na slikama 4.2.5 i 4.2.6 prikazana je ovisnost relativne difuzivnosti o masenoj koncentraciji asfaltena  $a_o$ , odnosno  $VO$  pri kemijskim pomacima 0,9 ppm i 1,3 ppm.

**Tablica 4.2.3.** Masene koncentracije uzoraka asfaltena  $\gamma$  i pripadne vrijednosti relativne difuzivnosti ( $d_{rel}$ ) pri kemijskim pomacima 0,9 ppm i 1,3 ppm.

| Uzorak | $\gamma / \text{g L}^{-1}$ | 0,9 ppm   | 1,3 ppm |
|--------|----------------------------|-----------|---------|
|        |                            | $d_{rel}$ |         |
| ao1    | 0,005                      | 0,2737    | 0,1780  |
| ao2    | 0,01                       | 0,2691    | 0,2103  |
| ao3    | 0,02                       | 0,2727    | 0,1887  |
| ao4    | 0,04                       | 0,2615    | 0,1658  |
| ao5    | 0,16                       | 0,2355    | 0,1371  |
| ao6    | 0,28                       | 0,1539    | 0,1146  |
| ao7    | 0,66                       | 0,1165    | 0,1136  |
| ao8    | 0,76                       | 0,1596    | 0,1270  |
| ao9    | 9,60                       | 0,1116    | 0,1151  |
| ao10   | 21,30                      | 0,1028    | 0,1070  |



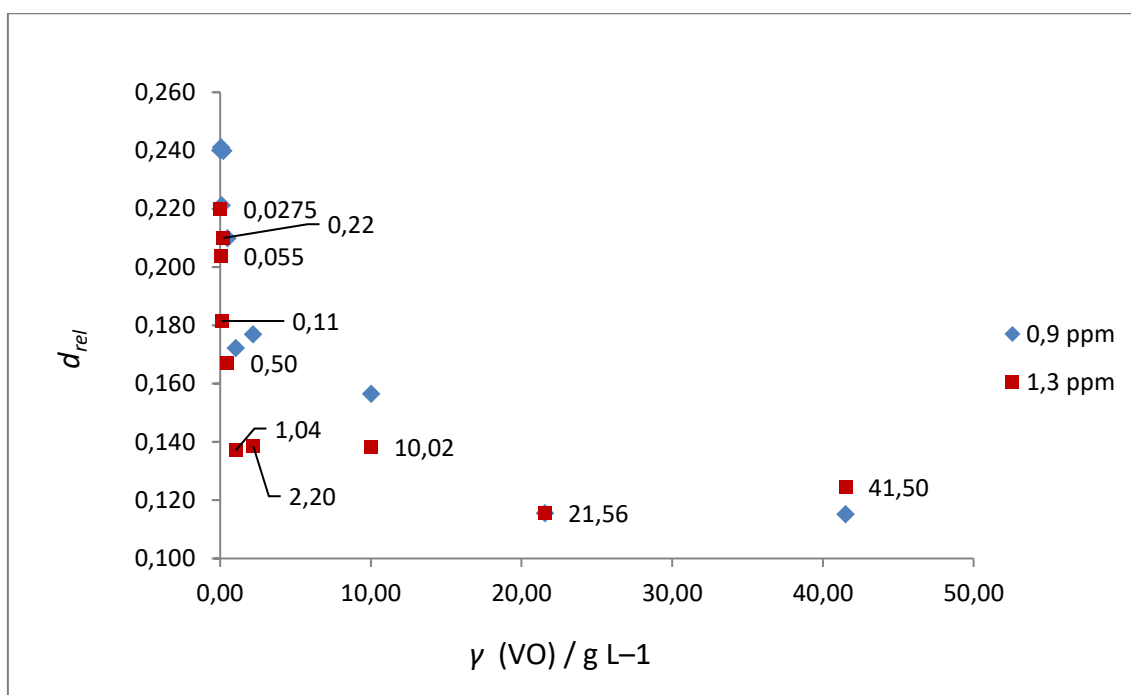
**Slika 4.2.5 a.** Ovisnost relativne difuzivnosti o masenoj koncentraciji za uzorke asfaltena ao1–ao10 određene za signale pri 0,9 i 1,3 ppm.



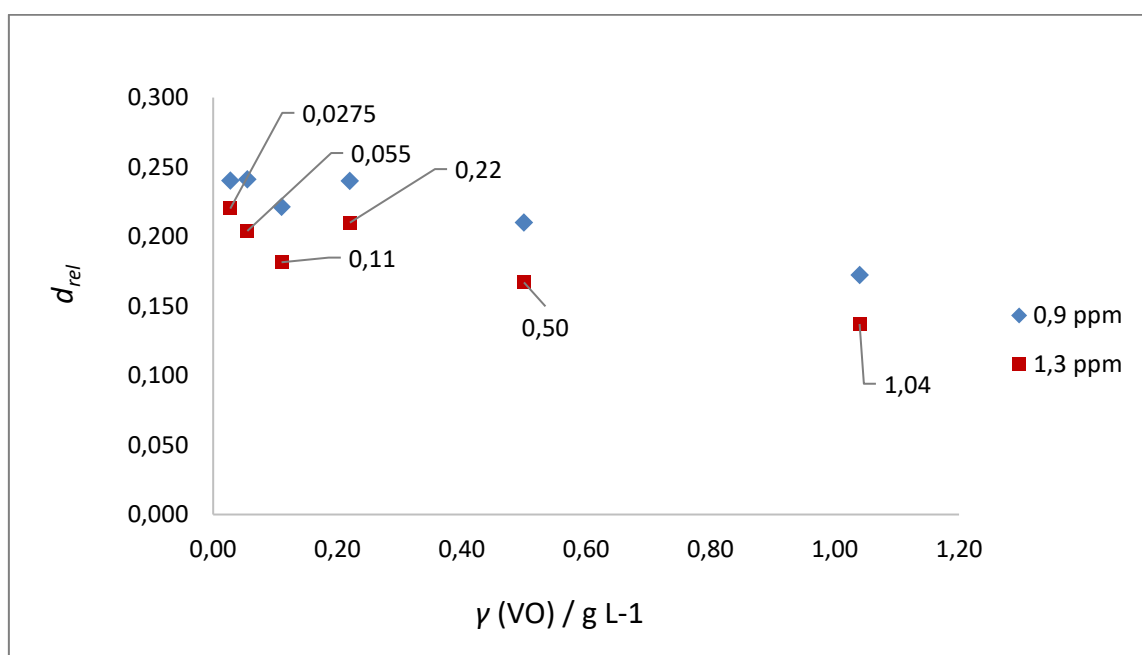
**Slika 4.2.5 b.** Ovisnost relativne difuzivnosti o masenoj koncentraciji za uzorke asfaltena ao1–ao7 određene za signale pri 0,9 i 1,3 ppm.

**Tablica 4.2.4** Masene koncentracije uzoraka asfaltena VO ( $\gamma$ ) i pripadne vrijednosti relativne difuzivnosti ( $d_{rel}$ ) pri kemijskim pomacima 0,9 ppm i 1,3 ppm.

| Uzorak | $\gamma / \text{g L}^{-1}$ | 0,9 ppm   | 1,3 ppm |
|--------|----------------------------|-----------|---------|
|        |                            | $d_{rel}$ |         |
| VO1    | 0,03                       | 0,2401    | 0,2201  |
| VO2    | 0,06                       | 0,2411    | 0,2037  |
| VO3    | 0,11                       | 0,2212    | 0,1814  |
| VO4    | 0,22                       | 0,2399    | 0,2100  |
| VO5    | 0,50                       | 0,2099    | 0,1670  |
| VO6    | 1,04                       | 0,1722    | 0,1371  |
| VO7    | 2,20                       | 0,1769    | 0,1385  |
| VO8    | 10,02                      | 0,1565    | 0,1382  |
| VO9    | 21,56                      | 0,1155    | 0,1155  |
| VO10   | 41,50                      | 0,1152    | 0,1245  |



**Slika 4.2.6 a.** Ovisnost relativne difuzivnosti o masenoj koncentraciji za uzorke asfaltena VO1–VO10 određene za signale pri 0,9 i 1,3 ppm.



**Slika 4.2.6 b.** Ovisnost relativne difuzivnosti o masenoj koncentraciji za uzorke asfaltena VO1–VO6. određene za signale pri 0,9 i 1,3 ppm

Povećanjem masene koncentracije asfaltena, vrijednosti difuzijskih koeficijenata kontinuirano padaju. Kod nižih koncentracija vrijednost relativne difuzivnosti se vrlo malo mijenja (u

rasponu masenih koncentracija od  $0,005 \text{ g L}^{-1}$  do  $0,04 \text{ g L}^{-1}$  za ao iz nafte **1** i u rasponu od  $0,03$  do  $0,22 \text{ g L}^{-1}$  za VO iz nafte **2**. Pretpostavlja se kako su pri tim koncentracijama prisutni monomeri asfaltena. Između molekula asfaltena ne dolazi do stvaranja intermolekulskih interakcija jer je sustav jako razrijeđen. Porastom koncentracije (od  $0,04$  do  $0,28 \text{ g L}^{-1}$  za ao iz nafte **1**, od  $0,22$  do  $0,50 \text{ g L}^{-1}$  za VO iz nafte **2**) vrijednost  $d_{\text{rel}}$  značajnije opada, što ukazuje na početak vezanja slobodnih molekula asfaltena. Prema tome, pretpostavlja se kako u rasponu koncentracija od  $0,04$  do  $0,28 \text{ g L}^{-1}$  za ao, odnosno od  $0,22$  do  $0,50 \text{ g L}^{-1}$  za VO dolazi do početka agregacije i stvaranja agregata asfaltena. Prema posljednjim istraživanjima, stvaranje agregata asfaltena u toluenu započinje između  $0,05$  i  $0,15 \text{ g L}^{-1}$ .<sup>32</sup> Procijenjeno koncentracijsko područje nastajanja agregata asfaltena ao je u skladu s vrijednostima iz literaturnih podataka, dok je područje nastanka agregata asfaltena VO nešto više u odnosu na literaturne podatke.<sup>20,58</sup> Različita koncentracijska područja asfaltena pri kojima nastaju agregati mogu se objasniti različitim podrijetlom, a time i različitim sastavom nafte. Daljnjim porastom koncentracije od  $0,28$  do  $9,60 \text{ g L}^{-1}$  za ao iz nafte **1** te od  $1,04$  do  $10,02 \text{ g L}^{-1}$  za VO iz nafte **2** vrijednost  $d_{\text{rel}}$  ostaje približno konstantna. Vrijednost  $d_{\text{rel}}$  ponovno lagano opada u rasponu od  $9,60$  do  $21,30 \text{ g L}^{-1}$  za ao, odnosno od  $10,02$  do  $41,5 \text{ g L}^{-1}$  za VO. Ovo zapažanje ne pruža jasan dokaz o stvaranju većih nakupina agregata slabije pokretljivosti kao što su klasteri, ali ih niti ne isključuje. Ako dolazi do nastanka klastera, vjerojatnije je da će se prvo dogoditi morfološke promjene, nego značajno povećati agregati, što bi se odrazilo na difuzijske koeficijente. Osim toga, međusobno mogu reagirati i manji agregati koji se sastoje od samo nekoliko monomera te tako tvoriti klastera koji su po veličini slični većim agregatima, a time imaju i slične vrijednosti difuzijskih koeficijenata.

### 4.3. Procjena hidrodinamičkog radijusa i molekulske mase asfaltena

Pod pretpostavkom da su molekule asfaltena sfernog oblika, izračunati su hidrodinamički radijusi ( $R_H$ ) prema Stokes-Einsteinovoj jednadžbi (5). Uz eksperimentalne vrijednosti difuzijskih koeficijenata pri kemijskim pomacima 0,9 i 1,3 ppm u jednadžbu su uvrštene sljedeće vrijednosti: Boltzmannova konstanta  $k_B = 1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ , termodinamička temperatura  $T = 298,15 \text{ K}$  i dinamička viskoznost otapala  $\eta = 5,50 \cdot 10^{-4} \text{ Pa s}$ .

Za izračun molekulske mase molekula asfaltena ( $M_w$ ) korištena je jednadžba koju su predložili Evans i sur.<sup>98</sup> U jednadžbu (9) su uz navedene vrijednosti  $k_B$ ,  $T$  i  $\eta$  uvrštene molekulska masa toluena- $d_8$   $M_w = 100,19 \text{ g mol}^{-1}$ , Avogadrova konstanta  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  i efektivna gustoća molekula asfaltena  $\rho_{\text{eff}} = 619 \text{ kg m}^{-3}$ .

U tablici 4.3.1 prikazane su vrijednosti  $R_H$  i  $M_w$  za uzorke VO1–VO10 izračunate iz difuzijskih koeficijenata dobivenih mjerenjima pri 400 MHz.

**Tablica 4.3.1.** Hidrodinamički radijusi i molekulske mase uzoraka asfaltena VO1–VO10 uz pripadne vrijednosti difuzijskih koeficijenata pri kemijskim pomacima 0,9 ppm i 1,3 ppm. Mjerenja su provedena pri 400 MHz.

| Uzorak | $\gamma / \text{g L}^{-1}$ | 0,9 ppm                                   |                            |                           | 1,3 ppm                                   |                            |                           |
|--------|----------------------------|-------------------------------------------|----------------------------|---------------------------|-------------------------------------------|----------------------------|---------------------------|
|        |                            | $D / 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ | $R_H / 10^{-10} \text{ m}$ | $M_w / \text{g mol}^{-1}$ | $D / 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ | $R_H / 10^{-10} \text{ m}$ | $M_w / \text{g mol}^{-1}$ |
| VO1    | 0,03                       | 5,50                                      | 7,22                       | 1126,1                    | 5,04                                      | 7,88                       | 1372,4                    |
| VO2    | 0,06                       | 5,83                                      | 6,81                       | 988,6                     | 4,93                                      | 8,06                       | 1443,5                    |
| VO3    | 0,11                       | 5,32                                      | 7,47                       | 1213,8                    | 4,36                                      | 9,11                       | 1918,6                    |
| VO4    | 0,22                       | 5,77                                      | 6,88                       | 1011,6                    | 5,05                                      | 7,87                       | 1366,2                    |
| VO5    | 0,50                       | 5,00                                      | 7,95                       | 1397,6                    | 3,48                                      | 11,42                      | 3286,2                    |
| VO6    | 1,04                       | 4,17                                      | 9,53                       | 2130,4                    | 3,32                                      | 11,97                      | 3686,4                    |
| VO7    | 2,20                       | 4,19                                      | 9,48                       | 2160,5                    | 3,28                                      | 12,11                      | 3797,6                    |
| VO8    | 10,02                      | 3,68                                      | 10,80                      | 2870,3                    | 3,25                                      | 12,22                      | 3884,4                    |
| VO9    | 21,56                      | 2,61                                      | 15,22                      | 6732,2                    | 2,61                                      | 15,22                      | 6723,2                    |
| VO10   | 41,50                      | 2,27                                      | 17,50                      | 9621,2                    | 2,45                                      | 16,21                      | 7902,3                    |

S literaturnim podacima su uspoređene izračunate vrijednosti hidrodinamičkog radijusa i molekulske mase pri 1,3 ppm jer je pri tom kemijskom pomaku standardno odstupanje manje.

Vrijednosti hidrodinamičkih radijusa za uzorke VO1–VO10 kreću se u rasponu od 0,787 do 1,621 nm, što je nešto niže od vrijednosti iz literaturnih izvora.<sup>20, 41, 42</sup> Primjenom različitih analitičkih tehnika dobivaju se različite vrijednosti hidrodinamičkih radijusa asfaltena, a kreću

se u rasponu od 1,0 nm do 3,0 nm.<sup>3, 9, 13, 20, 23, 36, 38, 41–43</sup> Pomoću spektroskopije DOSY NMR Lisitza i sur. izračunali su vrijednost hidrodinamičkog radijusa monomera od 1,2 nm i prosječnu vrijednost hidrodinamičkog radijusa agregata od 3,6 nm.<sup>42</sup> Durand i sur. izračunali su vrijednosti hidrodinamičkog radijusa agregata u rasponu od  $\approx 1,5$  do  $\approx 2$  nm za asfaltene različitog porijekla.<sup>20</sup> Veličina klastera prema Yen-Mullinsovom modelu iznosi  $\approx 5$  nm.<sup>3, 13, 14</sup> Prema procijenjenoj vrijednosti radijusa 1,62 nm za uzorak najveće koncentracije VO10 (41,50 g L<sup>-1</sup>), pretpostavka je da nije došlo do nastanka klastera.

Lisitza i sur. izračunali su da dolazi do povećanja radijusa agregata u odnosu na radijus monomera za tri puta.<sup>42</sup> Uzevši u obzir polidisperznost molekula asfaltena i njihovo nepravilno slaganje, predložili su model agregata koji sadrži od 7 do 13 jedinica monomera. S obzirom da je u ovom radu za uzorke VO radijus agregata veći samo dva puta od radijusa asfaltena, pretpostavlja se da je broj monomera u agregatima manji od 7. Prema Yen-Mullinsovom modelu, agregati se sastoje od  $\approx 6$  monomera.<sup>3,13,14</sup>

Izračunate molekulske mase uspoređene su s predloženim masama Yen-Mullinsovog modela. Prema navedenom modelu, monomeri asfaltena sastoje se od jedne ili dvije molekule PAH prosječne molekulske mase 750 g mol<sup>-1</sup> (od 500 do 1000 g mol<sup>-1</sup>).<sup>3, 13, 14</sup> Iz procijenjenih molekulskih masa uzoraka VO1–VO4 (od 1366,2 do 1372,4 g mol<sup>-1</sup>) može se pretpostaviti da se u rasponu koncentracija od 0,03 do 0,22 g L<sup>-1</sup> nalaze monomeri asfaltena. Molekulske mase agregata nalaze se u rasponu od 3286,2 do 7902,3 g mol<sup>-1</sup>.

U tablici 4.3.2 prikazane su vrijednosti  $R_H$  i  $M_w$  za uzorke asfaltena iz sirove nafte 2 (S9), atmosferskog (AO9) i vakuumskog ostatka (VO9) izračunate iz difuzijskih koeficijenata dobivenih mjerenjima pri 400, 500 i 700 MHz. Vidljivo je da se difuzijski koeficijenti (a time i hidrodinamički radijusi i molekulske mase) različitih asfaltena iste koncentracije ponešto razlikuju. Najveće vrijednosti hidrodinamičkog radijusa i molekulske mase procijenjene su za uzorak S9, a najmanje za uzorak VO9. Razlike u veličini agregata ukazuju na razlike u strukturi i sastavu asfaltena izoliranih iz pojedinih frakcija. Porastom frekvencije, odnosno jakosti magnetnog polja, vrijednosti difuzijskih koeficijenata rastu, a vrijednosti procijenjenih hidrodinamičkih radijusa i molekulskih masa padaju. Vrijednosti hidrodinamičkog radijusa i molekulske mase za uzorak VO9 procijenjene iz difuzijskih koeficijenata dobivenih mjerenjima pri 700 MHz niže su od vrijednosti za uzorak VO1 dobivenih mjerenjem pri 400 MHz (tablica 4.3.1), što bi moglo ukazivati na reverzibilnost agregacije asfaltena, odnosno na disocijaciju agregata.

**Tablica 4.3.2.** Usporedba hidrodinamičkih radijusa i molekulskih masa uzoraka asfaltena S9, AO9 i VO9 izračunatih iz vrijednosti difuzijskih koeficijenata dobivenih mjerenjima pri 400, 500 i 700 MHz.

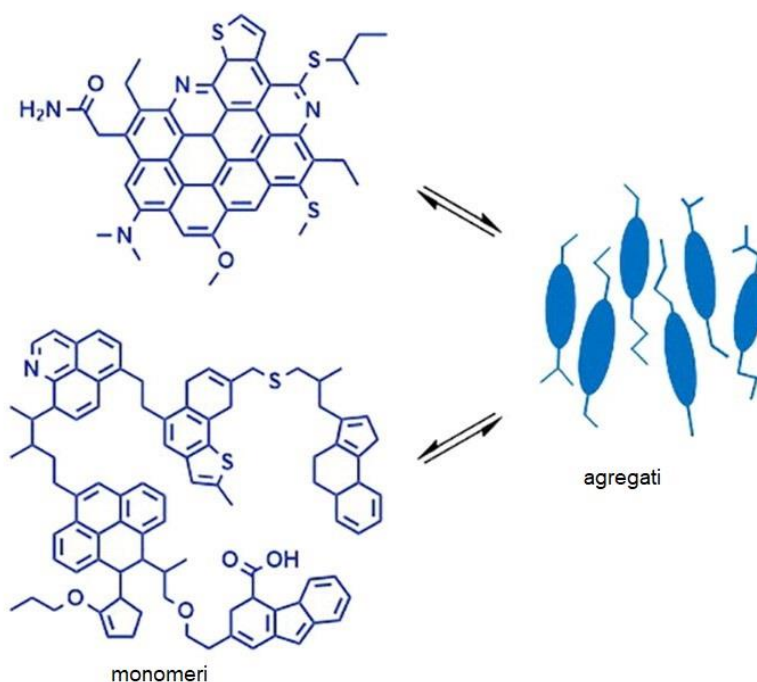
| Uzorak | Kem. pomak / ppm | 400 MHz                                   |                            |                           | 500 MHz                                   |                            |                           | 700 MHz                                   |                            |                           |
|--------|------------------|-------------------------------------------|----------------------------|---------------------------|-------------------------------------------|----------------------------|---------------------------|-------------------------------------------|----------------------------|---------------------------|
|        |                  | $D / 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ | $R_H / 10^{-10} \text{ m}$ | $M_w / \text{g mol}^{-1}$ | $D / 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ | $R_H / 10^{-10} \text{ m}$ | $M_w / \text{g mol}^{-1}$ | $D / 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ | $R_H / 10^{-10} \text{ m}$ | $M_w / \text{g mol}^{-1}$ |
| S9     | 0,9              | 1,62                                      | 24,5                       | 23502,6                   | 2,95                                      | 13,5                       | 4938,0                    | 4,81                                      | 8,26                       | 1527,5                    |
|        | 1,3              | 1,47                                      | 27,0                       | 30589,1                   | 2,87                                      | 13,8                       | 5289,7                    | 4,70                                      | 8,45                       | 1611,2                    |
| AO9    | 0,9              | 1,87                                      | 21,2                       | 16003,4                   | 3,19                                      | 12,5                       | 4066,8                    | 5,08                                      | 7,82                       | 1347,9                    |
|        | 1,3              | 1,93                                      | 20,6                       | 14718,0                   | 3,46                                      | 11,5                       | 3332,6                    | 5,28                                      | 7,52                       | 1234,7                    |
| VO9    | 0,9              | 2,61                                      | 15,22                      | 6723,2                    | 3,68                                      | 10,8                       | 2870,3                    | 5,76                                      | 6,90                       | 1015,6                    |
|        | 1,3              | 2,61                                      | 15,22                      | 6723,2                    | 4,11                                      | 9,67                       | 2204,6                    | 6,05                                      | 6,57                       | 910,7                     |

#### 4.4. Utjecaj magnetnog polja i porfirina na agregaciju asfaltena

Poznato je da proces agregacije asfaltena ovisi o kemijskom sastavu nafte, koncentraciji asfaltena, tlaku i temperaturi.<sup>110–112</sup> Dosadašnja istraživanja su pokazala da je proces agregacije asfaltena uz promjenu tlaka i sastava otopine u potpunosti reverzibilan, a prema najnovijim rezultatima, on je reverzibilan i kod promjene temperature.<sup>113</sup>

U ovom radu istražen je i utjecaj magnetnog polja na agregaciju asfaltena, odnosno reverzibilnost procesa agregacije pri različitim magnetnim poljima (slika 4.4.1).

U preliminarnim istraživanjima pripravljene su otopine asfaltena ao masenih koncentracija pri kojima su prisutni agregati te su snimljeni spektri DOSY NMR na tri spektrometra koji rade pri različitim frekvencijama (400, 600 i 700 MHz). Spektri su snimljeni pri istim uvjetima mjerenja. Rezultati su prikazani u tablici 4.4.1. Uočen je značajan porast vrijednosti difuzijskih koeficijenata pri jačim magnetnim poljima.



Slika 4.4.1. Pretpostavljena reverzibilnost procesa agregacije pri višim magnetnim poljima.<sup>114</sup>

Tablica 4.4.1. Difuzijski koeficijenti uzoraka asfaltena ao mjereni pri različitim jakostima magnetnog polja  $B_0$ .<sup>a, b</sup>

| $\nu_0$ / MHz | $D / 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ |      |      |
|---------------|-------------------------------------------|------|------|
|               | ao8                                       | ao9  | ao10 |
| 400           | 2,37                                      | 2,05 | 1,78 |
| 500           | 6,02                                      | 4,03 | 4,26 |
| 700           | 9,06                                      | 6,05 | 6,30 |

<sup>a</sup> $\sigma < 0,22 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

<sup>b</sup> $\delta = 1,3 \text{ ppm}$

Promjenom jakosti magnetnog polja s 9,40 T ( $\nu_0 = 400 \text{ MHz}$ ) na 16,44 T ( $\nu_0 = 700 \text{ MHz}$ ) vrijednosti difuzijskih koeficijenata povećavaju se dva do tri puta. Kod razrijeđenih uzoraka u kojima prevladavaju monomeri asfaltena, nije opažena ovakva ovisnost vrijednosti difuzijskih koeficijenata o jakosti magnetnog polja. Vrijednost difuzijskog koeficijenta izmjerenog pri 16,44 T za uzorak koncentracije  $20 \text{ g L}^{-1}$  niža je od vrijednosti difuzijskih koeficijenata izmjerenih pri 9,40 T za uzorke koncentracija u rasponu od  $0,005 \text{ g L}^{-1}$  do  $0,02 \text{ g L}^{-1}$ , u kojima

prevladavaju monomeri asfaltena (tablica 4.2.1). Budući da difuzijski koeficijenti ovise o veličini i translacijskim svojstvima molekule, njihovo povećanje znači veću pokretljivost molekula i, sukladno tome, smanjenje veličine agregata.

Daljnja istraživanja asfaltena S9, AO9 i VO9 iz nafte 2 dovela su do sličnih zapažanja (Tablica 4.3.2). I kod ovih uzoraka vrijednosti difuzijskih koeficijenata povećavaju se dva do tri puta povećanjem magnetnog polja s 9,40 na 16,44 T, dok se vrijednosti hidrodinamičkih radijusa smanjuju.

Jedan od čimbenika koji utječu na promijenu difuzijskih koeficijenata je i relaksacija spinova jezgri. Longitudinalno vrijeme relaksacije ( $T_1$ ) može se povećati porastom jakosti magnetnog polja. Kako bi se isključio utjecaj relaksacije na difuzijske koeficijente, izmjereno je longitudinalno vrijeme relaksacije  $T_1$  otopina asfaltena S9, AO9 i VO9 masene koncentracije  $20 \text{ g L}^{-1}$  pri različitim magnetnim poljima (tablica 4.4.2).

**Tablica 4.4.2.** Longitudinalno vrijeme relaksacije ( $T_1$ )<sup>a</sup> asfaltena S9, AO9 i VO9 pri 400, 500 i 700 MHz.

| Uzorak     | $T_1 / \text{s}$ |         |         |
|------------|------------------|---------|---------|
|            | 400 MHz          | 500 MHz | 700 MHz |
| <b>S9</b>  | 0,608            | 0,735   | 0,914   |
| <b>AO9</b> | 0,607            | 0,786   | 0,922   |
| <b>VO9</b> | 0,596            | 0,767   | 0,886   |

<sup>a</sup> $\delta = 1,3 \text{ ppm}$

Iz tablice 4.4.2 vidljivo je da se vrijeme opuštanja spinova vrlo malo povećava s povećanjem jakosti magnetnog polja, dok istodobno dolazi do velike promjene vrijednosti difuzijskog koeficijenta. Stoga, porast vremena relaksacije od 33 do 34 % ne može biti osnovni razlog značajnom porastu difuzijskih koeficijenata od 200 do 300 %.

Promjene u viskoznosti otopine isto tako mogu utjecati na promjene difuzijskih koeficijenata. Pri većim koncentracijama asfaltena, stvaranjem agregata, povećava se viskoznost otopina.<sup>114</sup> Stoga je u ovome radu izmjerena i viskoznost otopina asfaltena VO u toluenu masenih koncentracija od 0,06 do  $2,0 \text{ g L}^{-1}$ , a rezultati su prikazani u tablici 4.4.3.

**Tablica 4.4.3.** Kinematička ( $\nu$ ) i dinamička ( $\mu$ ) viskoznost uzoraka asfaltena VO pri 25 °C.

|                                                                    | $\gamma / \text{g L}^{-1}$ |       |       |       |
|--------------------------------------------------------------------|----------------------------|-------|-------|-------|
|                                                                    | 0,06                       | 0,50  | 1,00  | 2,00  |
| <b>Kinematička viskoznost</b><br>$\nu / \text{mm}^2 \text{s}^{-1}$ | 0,765                      | 0,768 | 0,838 | 0,833 |
| <b>Dinamička viskoznost</b><br>$\mu / \text{mPa s}$                | 0,660                      | 0,663 | 0,723 | 0,718 |

Izmjerene vrijednosti pokazuju da se povećanjem koncentracije asfaltena s 0,06 na 2,00  $\text{g L}^{-1}$  viskoznost otopina povećava neznatno, svega od 8 do 9 posto, što nikako ne može imati značajan utjecaj na vrijednosti difuzijskih koeficijenata.

Budući da viskoznost i relaksacija nemaju bitan utjecaj na promjene u difuzijskim koeficijentima može se zaključiti da je povećanje difuzijskih koeficijenata pri višim magnetnim poljima nužno povezano s promjenama veličine i translacijskih svojstava molekula asfaltena.

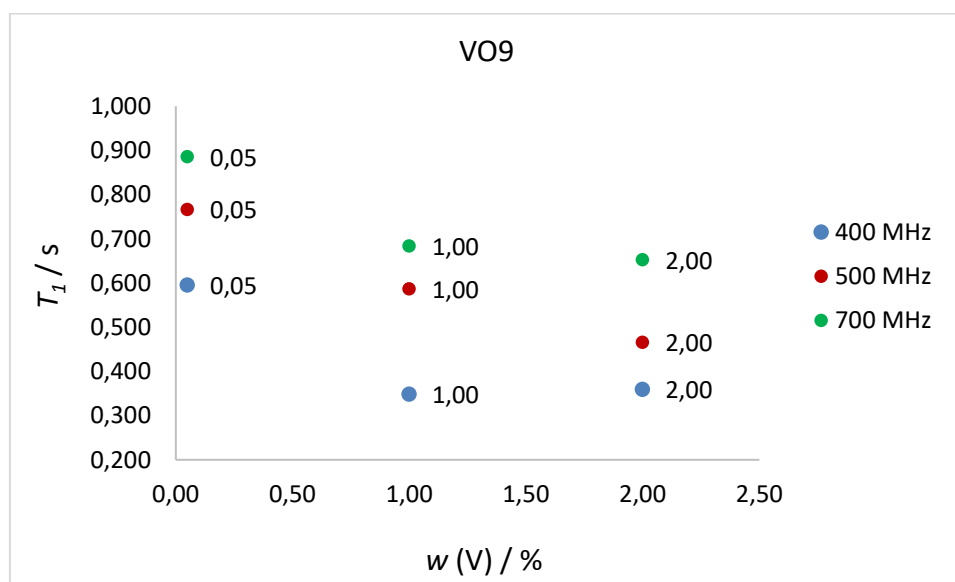
Jedan od mogućih razloga za ovu ovisnost o magnetnom polju mogla bi biti prisutnost paramagnetnih tvari poput vanadija (IV), nikla (II) i željeza (III). Nikal i vanadij su u nafti i naftnim produktima prisutni većinom u obliku porfirina, dok je željezo uglavnom u anorganskom obliku.<sup>73</sup> Chen i sur. su u svom radu dokazali vezanje porfirina vanadija i nikla na površinu asfaltena.<sup>78</sup> Pokazalo se da je adsorpcija spontana i egzotermna te da ovisi o koncentraciji asfaltena i porfirina te o promjeni temperature. Vezanje vanadijevih porfirina na asfaltene potvrđeno je i spektroskopijom UV-VIS.<sup>81</sup> Liu i sur. pretpostavili su kako raspodjela metala u asaltenima ima ključnu ulogu u nastajanju agregata.<sup>115</sup> Nadalje, dokazano je da se povećanjem vanjskog magnetnog polja smanjuju vrijednosti difuzijskih koeficijenata uzoraka legura željeza.<sup>116</sup>

S obzirom na navedeno, pretpostavka je da jako magnetno polje interferira s paramagnetnim metalima mijenjajući intermolekulske sile među sastavnicama agregata i na taj način djeluje kao okidač procesa raspada agregata asfaltena. Međutim, postavlja se pitanje mogu li niske koncentracije metala (ppm) koji se nalaze u uzorcima asfaltena značajno doprinijeti procesu disocijacije. Ova pretpostavka u skladu je s istraživanjima koja su proveli Liu i sur., a koja su pokazala da je raspodjela porfirina vanadijeva (IV) oksida važna za ukupni kemijski sastav asfaltena pa stoga može utjecati i na agregaciju.<sup>117</sup>

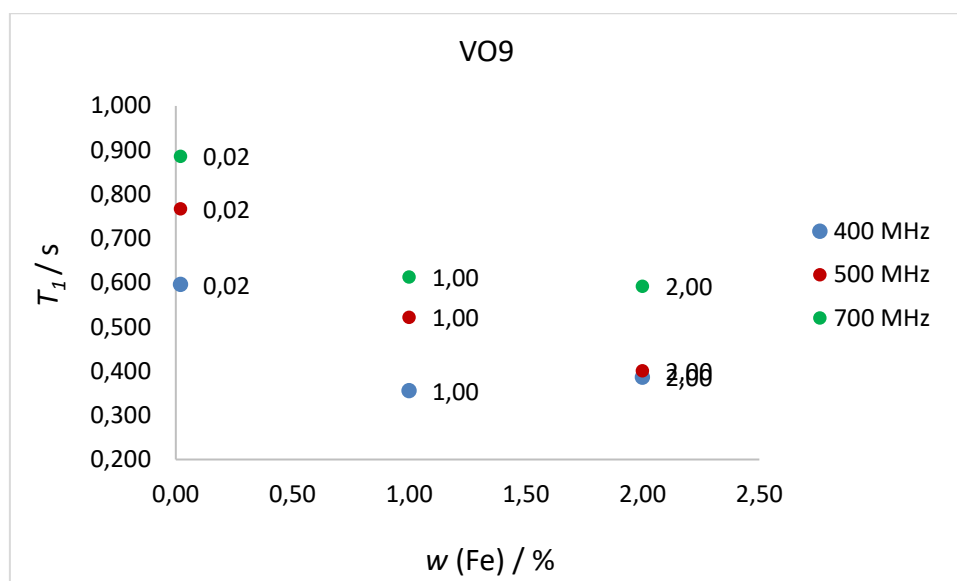
Da bi se potvrdila ova hipoteza napravljena su dodatna istraživanja. Prvo su određeni maseni udjeli vanadija, željeza i nikla u uzorcima S, AO i VO (Tablica 4.1.2), a zatim su zasebno u

uzorke dodane manje količine porfirina vanadija, željeza i nikla, tako da ukupan maseni udio svakog metala u uzorcima S9, AO9 i VO9 ( $\gamma = 20 \text{ g L}^{-1}$ ) bude 1 % i 2 %. Tako pripremljenim uzorcima snimljeni su spektri DOSY NMR.

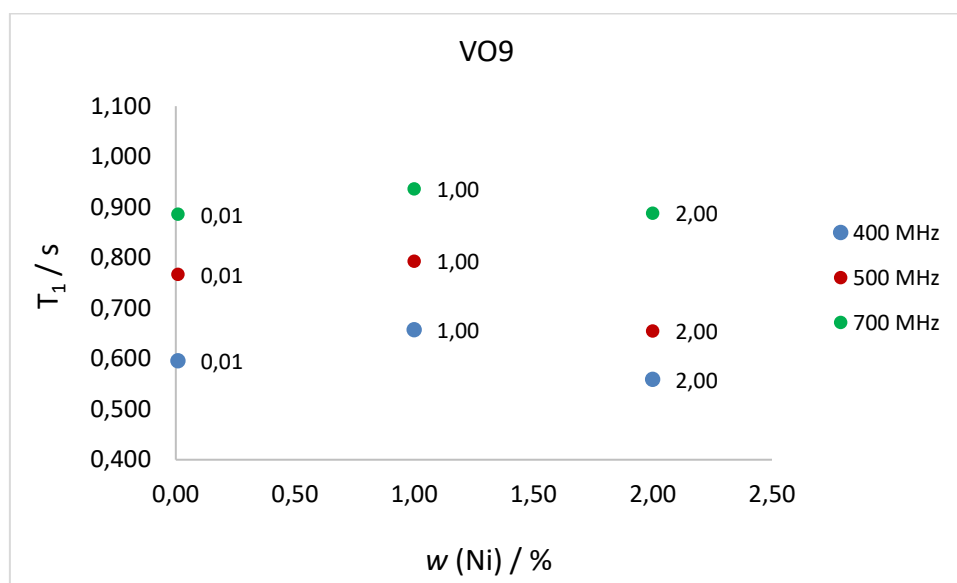
Kako bi se isključio utjecaj relaksacije na promjenu difuzijskih koeficijenata pri jačim magnetnim poljima, izmjerene su vrijednosti longitudinalnog vremena relaksacije asfaltena S9, AO9 i VO9. Na slikama 4.4.2–4.4.4 prikazana je ovisnost longitudinalnog vremena relaksacije asfaltena VO9 pri kemijskom pomaku 1,3 ppm o masenom udjelu V(IV), Fe(III) i Ni(II) pri različitim magnetnim poljima. Pripadne tablice D11–D19 te ostale slike (D19–D24) nalaze se u dodatku.



**Slika 4.4.2.** Ovisnost longitudinalnog vremena relaksacije uzorka asfaltena VO9 ( $\delta = 1,3 \text{ ppm}$ ) o masenom udjelu V (IV) pri 400, 500 i 700 MHz.



**Slika 4.4.3.** Ovisnost longitudinalnog vremena relaksacije uzorka asfaltena VO9 ( $\delta = 1,3$  ppm) o masenom udjelu Fe (III) pri 400, 500 i 700 MHz.



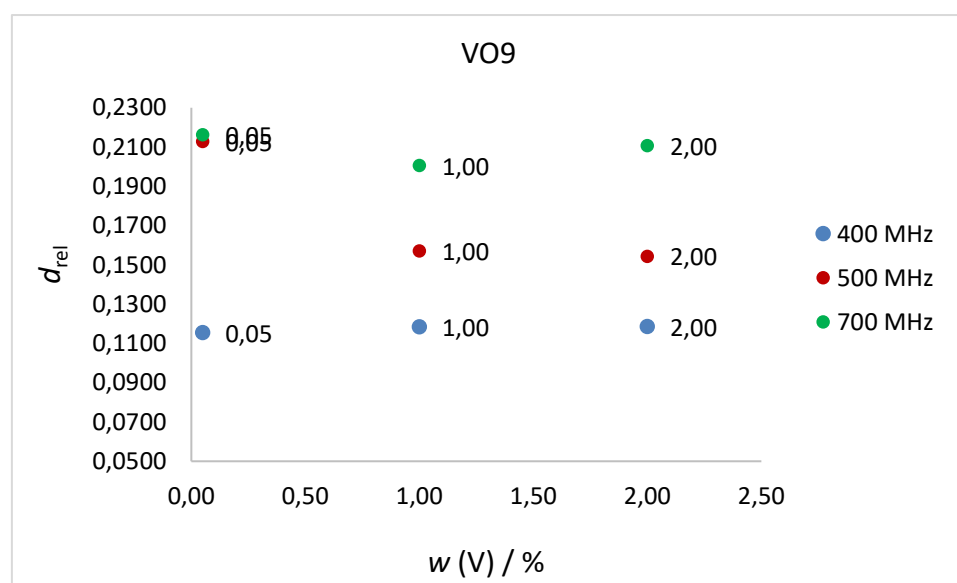
**Slika 4.4.4.** Ovisnost longitudinalnog vremena relaksacije uzorka asfaltena VO9 ( $\delta = 1,3$  ppm) o masenom udjelu Ni (II) pri 400, 500 i 700 MHz.

Najveći utjecaj na relaksaciju ima dodatak porfirina Fe (III), a najmanji Ni (II). Povećanjem udjela porfirina V (IV) i Fe (III), vrijednosti  $T_1$  opadaju od  $\approx 30$  % do  $\approx 40$  %. Dodatkom Ni (II) vrijednosti  $T_1$  se značajno ne mijenjaju. Porfirini metala imaju paramagnetna svojstva i doprinose bržoj relaksaciji spinova interakcijom nuklearnog spina s nesparenim elektronima. Slični rezultati dobiveni su pri 400, 500 i 700 MHz za sve tri vrste asfaltena.

Prema podacima iz tablice 4.4.4 na slici 4.4.5 je prikazana ovisnost relativnih difuzivnosti (pri  $\delta = 1,3$  ppm) uzorka asfaltena VO9 o masenim udjelima V(IV), izmjenjenih pri 400, 500 i 700 MHz. Ovisnosti relativnih difuzivnosti o masenim udjelima V(IV), Ni(II) i Fe(III) za preostale uzorke prikazane su u dodatku (tablice D20–D27, slike D25–D32). Povećanjem udjela porfirina metala niti u jednom slučaju nije zabilježena značajna promjena relativnih difuzijskih koeficijenata. Sve izmjerene vrijednosti difuzijskih koeficijenata nalaze se unutar pogreške mjerenja.

**Tablica 4.4.4.** Relativne difuzivnosti ( $d_{rel}$ ) pri kemijskim pomacima 0,9 i 1,3 ppm za uzorak asfaltena VO9 s različitim masenim udjelima V(IV), pri 400, 500 i 700 MHz.

| Uzorak      | w (V) / % | $d_{rel}$ |         | $\nu_0$ /MHz |
|-------------|-----------|-----------|---------|--------------|
|             |           | 0,9 ppm   | 1,3 ppm |              |
| VO9         | 0,05      | 0,1155    | 0,1155  | 400          |
| VO9 + 1 % V | 1,00      | 0,1161    | 0,1185  |              |
| VO9 + 2 % V | 2,00      | 0,1188    | 0,1187  |              |
| VO9         | 0,05      | 0,1908    | 0,2128  | 500          |
| VO9 + 1 % V | 1,00      | 0,1563    | 0,1572  |              |
| VO9 + 2 % V | 2,00      | 0,1617    | 0,1544  |              |
| VO9         | 0,05      | 0,2057    | 0,2162  | 700          |
| VO9 + 1 % V | 1,00      | 0,1939    | 0,2006  |              |
| VO9 + 2 % V | 2,00      | 0,2003    | 0,2107  |              |



**Slika 4.4.5.** Ovisnost relativne difuzivnosti uzorka asfaltena VO9 ( $\delta = 1,3$  ppm) o masenom udjelu V(IV) pri 400, 500 i 700 MHz.

Iako u navedenom koncentracijskom području nije uočen utjecaj dodatka porfirina na vrijednosti difuzijskih koeficijenata, ne može se isključiti mogućnost utjecaja metala, izvorno prisutnih u asfaltenima, na njihovu agregaciju primjenom magnetnog polja visoke jakosti. Ova pretpostavka mogla bi se istražiti jedino potpunim uklanjanjem metala iz asfaltena. Iako je predloženo nekoliko složenih postupaka izolacije porfirina metala iz uzoraka asfaltena, niti jedan od njih nije omogućio potpuno razdvajanje.<sup>118, 119</sup>

Kao mogući razlog za izmjerene visoke vrijednosti difuzijskih koeficijenata koncentriranih uzoraka ne može se isključiti niti disocijacija agregata visokim magnetnim poljem jer se smatra kako su u priređenim otopinama agregati asfaltena nastali već prije mjerenja NMR. Nadalje, ne može se isključiti niti utjecaj viskoznosti otopina na vrijednosti difuzijskih koeficijenata. Naime, nisu poznate viskoznosti otopina pri visokim magnetnim poljima, niti ih je moguće izmjeriti kao takve.

## § 5. ZAKLJUČAK

Ovo istraživanje je pokazalo da je spektroskopija NMR vrlo korisna za karakterizaciju asfaltena u uzorcima nafte, a DOSY NMR prikladna tehnika za istraživanje procesa agregacije. Njome su se odredili difuzijski koeficijenti na temelju kojih je određen koncentracijski raspon agregacije molekula asfaltena. Koncentracijsko područje u kojem nastaju agregati u toluenu je  $0,22\text{--}0,50\text{ g L}^{-1}$ , što je nešto više u odnosu na literaturne podatke.

Pomoću izmjerenih difuzijskih koeficijenata procijenjeni su hidrodinamički radijusi i molekulske mase monomera i agregata asfaltena. Izračunate vrijednosti slične su onima dobivenima za asfaltene izolirane iz drugih sirovih nafti. Uočene su manje razlike, što se pripisuje različitim kemijskim strukturama i različitom sastavu asfaltena. Pretpostavljeni broj monomera u agregatima manji je od sedam, što je u skladu s Yen-Mullinsovim modelom.

Nadalje, izmjerene vrijednosti difuzijskih koeficijenata pri različitim magnetnim poljima upućuju na njihovu ovisnost o jakosti magnetnog polja. Pokazano je da se povećanjem jakosti magnetnog polja značajno povećavaju vrijednosti difuzijskih koeficijenata što upućuje na raspadanje agregata, odnosno njihovu disocijaciju.

Mjerenje viskoznosti otopina i longitudinalne relaksacije, kao čimbenika koji mogu djelovati na difuzijske koeficijente, pokazalo je da je njihov utjecaj na translacijsku difuziju zanemariv. Stoga se može zaključiti da magnetno polje djeluje na agregate na način da potiče njihov raspad, odnosno da se pri povećanju jakosti polja ravnoteža agregacije pomiče prema nastajanju monomera.

Budući da difuzijski koeficijenti ovise o veličini i translacijskim svojstvima molekula, njihovo povećanje znači veću pokretljivost molekula i, prema tome, smanjenje veličine agregata. Predložena je hipoteza da je magnetno polje u interakciji s paramagnetnim metalima kao što su vanadij, nikal i željezo, što može djelovati kao okidač procesa disocijacije.

Potrebna su daljnja istraživanja koja bi dodatno pojasnila ovu ovisnost i dokazala disocijaciju agregata pri višim magnetnim poljima. To je vrlo bitno za rješavanje problema u naftnoj industriji povezanih s agregacijom asfaltena.

## § 6. POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ I SIMBOLÂ

|          |                                                                                                                              |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| AFM      | mikroskop atomskih sila,<br>engl. <i>atomic force microscope</i>                                                             |
| APCI     | kemijska ionizacija pri atmosferskom tlaku,<br>engl. <i>atmospheric pressure chemical ionization</i>                         |
| APPI     | ionizacija fotonima pri atmosferskom tlaku,<br>engl. <i>atmospheric pressure photoionization</i>                             |
| APT      | engl. <i>attached proton test</i>                                                                                            |
| CNAC     | kritična koncentracija nanoagregacije,<br>engl. <i>critical nanoaggregation concentration</i>                                |
| COLOC    | engl. <i>correlation vialong-range coupling</i>                                                                              |
| COSY     | engl. <i>correlation spectroscopy</i>                                                                                        |
| DEPT     | engl. <i>distortionless enhancement by polarisation transfer</i>                                                             |
| DOSY NMR | engl. <i>diffusion-ordered NMR spectroscopy</i>                                                                              |
| DQF-COSY | engl. <i>double quantum filter correlation spectroscopy</i>                                                                  |
| EDXRF    | energodisperzivna fluorescencijska spektroskopija rendgenskog zračenja,<br>engl. <i>energy dispersive X-ray fluorescence</i> |
| EI       | ionizacija elektronima,<br>engl. <i>electron ionization</i>                                                                  |
| ENDOR    | elektronska nuklearna dvostruka rezonancija,<br>engl. <i>electron nuclear double resonance</i>                               |
| EPR      | elektronska paramagnetska rezonancija,<br>engl. <i>electron paramagnetic resonance</i>                                       |
| ESI      | ionizacija elektroraspršenjem,<br>engl. <i>electrospray ionization</i>                                                       |
| FCS      | fluorescencijska korelacijska spektroskopija<br>engl. <i>fluorescence correlation spectroscopy</i>                           |
| FD       | desorpcija poljem,<br>engl. <i>field desorption</i>                                                                          |

|                   |                                                                                                                                                            |
|-------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| FID               | slobodno opadanje magnetizacije,<br>engl. <i>free induction decay</i>                                                                                      |
| FT-ICR-MS         | spektroskopija masa uz Fourier-transformirana ionsko-ciklotronska rezonancija,<br>engl. <i>Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry</i> |
| GPC               | gel-propusna kromatografija,<br>engl. <i>gel permeation chromatography</i>                                                                                 |
| HETCOR            | engl. <i>heteronuclear correlation</i>                                                                                                                     |
| HMBC              | engl. <i>heteronuclear multiple bond correlation</i>                                                                                                       |
| HMQC              | engl. <i>heteronuclear multiple quantum coherence</i>                                                                                                      |
| HRTEM             | transmisijski elektronski mikroskop visoke rezolucije,<br>engl. <i>high-resolution transmission electron microscopy</i>                                    |
| HSQC              | engl. <i>heteronuclear single quantum coherence</i>                                                                                                        |
| INADEQUATE        | engl. <i>incredible natural abundance double quantum transfer experiment</i>                                                                               |
| INEPT             | engl. <i>intensive nuclei enhanced by polarisation transfer</i>                                                                                            |
| IR                | infracrvena spektroskopija,<br>engl. <i>infrared spectroscopy</i>                                                                                          |
| L <sup>2</sup> MS | spektrometrija masa uz dvostupanjsku ionizaciju laserom,<br>engl. <i>two-step laser desorption/laser ionization mass spectrometry</i>                      |
| LDI               | ionizacija uz desorpciju laserskim zračenjem,<br>engl. <i>laser desorption ionization</i>                                                                  |
| LIAD              | laserski inducirana akustična desorpcija,<br>engl. <i>laser induced acoustic desorption</i>                                                                |
| MS                | spektrometrijom masa,<br>engl. <i>mass spectrometry</i>                                                                                                    |
| NMR               | spektroskopija nuklearne magnetne rezonancije,<br>engl. <i>nuclear magnetic resonance spectroscopy</i>                                                     |
| NOESY             | engl. <i>nuclear Overhauser effect spectroscopy</i>                                                                                                        |
| PAH               | policiklički aromatski prsten,<br>engl. <i>polycyclic aromatic hydrocarbon</i>                                                                             |
| PENDANT           | engl. <i>polarisation enhancement nurtured during attached nucleus testing</i>                                                                             |
| PFG               | gradijentni pulsevi,<br>engl. <i>pulse-field gradients</i>                                                                                                 |

|            |                                                                                                                                           |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| PGDSTE     | engl. <i>pulse gradient double stimulated echo</i>                                                                                        |
| PGDSTE-BPP | engl. <i>pulse gradient double stimulated echo with bipolar pulse pair</i>                                                                |
| RF         | radiofrekvencijski<br>engl. <i>radiofrequency</i>                                                                                         |
| ROESY      | engl. <i>rotating frame Overhauser effect spectroscopy</i>                                                                                |
| SANS       | raspršenje neutronskega zračenja pod malim kutom,<br>engl. <i>small-angle neutron scattering</i>                                          |
| SARA       | engl. <i>saturates, aromatics, resins, asphaltenes</i>                                                                                    |
| SAXS       | raspršenje rendgenskega zračenja pod malim kutom,<br>engl. <i>small-angle X-ray scattering</i>                                            |
| SSFE       | fluorescencijska emisijska spektroskopija,<br>engl. <i>steady-state fluorescence emission</i>                                             |
| STM        | pretražni mikroskop s tuneliranjem,<br>engl. <i>scanning tunneling microscope</i>                                                         |
| TEM        | transmisijski elektronski mikroskop,<br>engl. <i>transmission electron microscopy</i>                                                     |
| TOCSY      | engl. <i>total correlation spectroscopy</i>                                                                                               |
| TRFD       | vremenski razlučena fluorescencijska depolarizacija,<br>engl. <i>time-resolved fluorescence depolarization</i>                            |
| TRFS       | vremenski razlučena fluorescencijska spektroskopija,<br>engl. <i>time-resolved fluorescence spectroscopy</i>                              |
| UV-VIS     | elektronska spektroskopija u ultraljubičastom i vidljivom području,<br>engl. <i>ultraviolet-visible spectroscopy</i>                      |
| WDXFR      | valnodisperzivna fluorescencijska spektroskopija rendgenskega zračenja,<br>engl. <i>wavelength dispersive X-ray fluorescence, WDXRF</i> ) |
| XPS        | rendgenska fotoelektronska spektroskopija,<br>engl. <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>                                               |
| XRD        | rendgenska difrakcija,<br>engl. <i>X-ray diffraction</i>                                                                                  |

## § 7. LITERATURNI IZVORI

1. Z. Janović, *Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi*, Hrvatsko društvo za goriva i maziva, DENONA d.o.o, Zagreb, 2005, str. 39–51.
2. P. Qiao, D. Harbottle, P. Tchoukov, J. Masliyah, J. Sjoblom, Q. Liu, Z. Xu, *Energy Fuels* **31** (2017) 3330–3337.
3. O. C. Mullins, *Annu. Rev. Anal. Chem.* **4** (2011) 393–418.
4. S. Ok, T. K. Mal, *Energy Fuels* **33** (2019) 10391–10414.
5. S. Fakher, M. Ahdaya, M. Elturki, A. Imqam, *J. Pet. Explor. Prod. Technol.* **10** (2020) 1183–1200.
6. Z. Chen, L. Zhang, S. Zhao, Q. Shi, C. Xu, *Structure and Modeling of Complex Petroleum Mixtures*, Springer, 2015, str. 1–38.
7. L. Goual, M. E. Abdel-Raouf (ur.), *Crude Oil Emulsions – Composition Stability and Characterization*, IntechOpen, 2012, str. 27–39.
8. J. J. Adams, *Energy Fuels* **28** (2014) 2831–2856.
9. D. Molina, V. E. Ariza, J. C. Poveda, *Energy Fuels* **31** (2017) 133–139.
10. G. C. Klein, S. Kim, R. P. Rodgers, A. G. Marshall, *Energy Fuels* **20** (2006) 1965–1972.
11. G. C. Klein, S. Kim, R. P. Rodgers, A. G. Marshall, *Energy Fuels* **20** (2006) 1973–1979.
12. A. H. Abbas, M. Hacini, M. Khodja, C. Benaamara, *J. Fundam. Appl. Sci.* **10** (2018) 50–57.
13. 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.
14. O. C. Mullins, D. J. Seifert, J. Y. Zuo, M. Zeybek, *Energy Fuels* **27** (2013) 1752–1761.
15. M. R. Gray, R. R. Tykwinski, J. M. Stryker, X. Tan, *Energy Fuels* **25** (2011) 3125–3134.
16. L. M. da Costa, S. R. Stoyanov, S. Gusarov, X. Tan, M. R. Gray, J. M. Stryker, R. Tykwinski, J. W. Carneiro, P. R. Seidl, A. Kovalenko, *Energy Fuels* **26** (2012) 2727–2735.
17. R. Souza, D. E. Nicodem, S. J. Garden, J. R. Correa, *Energy Fuels* **24** (2010) 1135–1138.
18. A. Svalova, N. G. Parker, M. J. W. Povey, G. D. Abbott, *Sci. Rep.* **7** (2017) 1–11.
19. M. Ihtsham Hashmi, B. Ghosh, *J. Pet. Explor. Prod. Technol.* **5** (2015) 99–108.

20. E. Durand, M. Clemancey, J. Lancelin, J. Verstraete, D. Espinat, A. Quoineaud, *Energy Fuels* **24** (2010) 1051–1062.
21. E. C. Silva Oliveira, Á. C. Neto, V. L. Júnior, E. V. R. Castro, S. M. C. Menezes, *Fuel* **117** (2014) 146–151.
22. F. Mostowfi, K. Indo, O. C. Mullins, R. McFarlane, *Energy Fuels* **23** (2009) 1194–1200.
23. Z. Chen, J. Liu, Y. Wu, Z. Xu, X. Liu, S. Zhao, C. Xu, *Energy Fuels* **29** (2015) 4730–4737.
24. I. N. Evdokimov, A. A. Fesan, A. P. Losev, *Energy Fuels* **30** (2016) 4494–4503.
25. I. N. Evdokimov, A. A. Fesan, A. P. Losev, *Energy Fuels* **30** (2016) 8226–8235.
26. D. S. Pinkston, P. Duan, V. A. Gallardo, S. C. Habicht, X. Tan, K. Qian, M. R. Gray, K. Mullen, H. I. Kenttämää, *Energy Fuels* **23** (2009) 5564–5570.
27. R. P. Rodgers, T. M. Schaub, A. G. Marshall, *Anal. Chem.* **77** (2005) 20A–27A.
28. H. Müller, J. T. Andersson, W. Schrader, *Anal. Chem.* **77** (2005) 2536–2543.
29. K. N. Qian, K. E. Edwards, M. Siskin, W. N. Olmstead, A. S. Mennito, G. J. Dechert, N. E. Hoosain, *Energy Fuels* **21** (2007) 1042–1047.
30. B. Martinez-Haya, A. R. Hortal, P. Hurtado, M. D. Lobato, J. M. Pedrosa, *J. Mass Spectrom.* **42** (2007) 701–713.
31. A. R. Hortal, P. Hurtado, B. Martinez-Haya, O. C. Mullins, *Energy Fuels* **21** (2007) 2863–2868.
32. A. M. McKenna, A. G. Marshall, R. P. Rodgers, *Energy Fuels* **27** (2013) 1257–1267.
33. I. Cunico, E. Y. Sheu, O. C. Mullins, *Pet. Sci. Technol.* **22** (2004) 787–798.
34. A. E. Pomerantz, M. R. Hammond, A. L. Morrow, O. C. Mullins, R. N. Zare, *Energy Fuels* **23** (2009) 1162–1168.
35. A. E. Pomerantz, Q. Wu, O. C. Mullins, R. N. Zare, *Energy Fuels* **29** (2015) 2833–2842.
36. H. Groenzin, O. C. Mullins, *Energy Fuels* **14** (2000) 677–684.
37. V. J. Wargadalam, K. Norinaga, M. Iino, *Energy Fuels* **15** (2001) 1123–1128.
38. A. B. Andrews, R. E. Guerra, O. C. Mullins, P. N. Sen, *J. Phys. Chem. A* **110** (2006) 8093–8097.
39. R. E. Guerra, K. Ladavac, A. B. Andrews, O. C. Mullins, P. N. Sen, *Fuel* **86** (2007) 2016–2020.
40. M. H. Schneider, A. B. Andrews, S. Mitra-Kirtley, O. C. Mullins, *Energy Fuels* **21** (2007) 2875–2882.

41. H. Kawashima T. Takanohashi, M. Iino, S. Matsukawa, *Energy Fuels* **22** (2008) 3989–3993.
42. N. V. Lisitza, Denise E. Freed, P. N. Sen, Y. Song, *Energy Fuels* **23** (2009) 1189–1193.
43. S. Badre, C. Carla Goncalves, K. Norinaga, G. Gustavson, O. C. Mullins, *Fuel* **85** (2006) 1–11.
44. A. Sharma, H. Groenzin A. Tomita, O. C. Mullins *Energy Fuels* **16** (2002) 490–496.
45. R. Tanaka, J. E. Hunt, R. E. Winans, P. Thiyagarajan, S. Sato, T. Takanohashi, *Energy Fuels* **17** (2003) 127–134.
46. M. Derakhshesh, M. R. Gray, G. P. Dechaine, *Energy Fuels* **27** (2013) 680–693.
47. L. Goual, A. Abudu, *Energy Fuels* **24** (2010) 469–474.
48. H. W. Yarranton, D. P. Ortiz, D. M. Barrera, E. N. Baydak, L. Barré, D. Frot, J. Eyssautier, H. Zeng, Z. Xu, G. Dechaine, M. Becerra, J. M. Shaw, A. M. McKenna, M. M. Mapolelo, C. Bohne, Z. Yang, J. Oake, *Energy Fuels* **27** (2013) 5083–5106.
49. Y. Xu, Y. Koga, O. P. Strausz, *Fuel* **74** (1995) 960–964.
50. R. Tanaka, E. Sato, J. E. Hunt, R. E. Winans, S. Sato, T. Takanohashi, *Energy Fuels* **18** (2004) 1118–1125.
51. J. L. Amundaraín Hurtado, M. Chodakowski, B. Long, J. M. Shaw, *Energy Fuels* **25** (2011) 5100–5112.
52. J. Eyssautier, I. Henaut, P. Levitz, D. Espinat, L. Barre, *Energy Fuels* **26** (2012) 2696–2704.
53. F. B. Silva, M. J. O. C. Guimarães, P. R. Seidl, M. E. F. Garcia, *Braz. J. Pet. Gas.* **7** (2013) 107–118.
54. F. Alvarez-Ramírez, Y. Ruiz-Morales, *Energy Fuels* **27** (2013) 1791–1808.
55. T. Klee, T. Masterson, B. Miller, E. Barrasso, J. Bell, R. Lepkowicz, J. West, J. E. Haley, D. L. Schmitt, J. L. Flikkema, T. M. Cooper, Y. Ruiz-Morales, O. C. Mullins, *Energy Fuels* **25** (2011) 2065–2075.
56. R. Dutta Majumdar, M. Gerken, R. Mikula, P. Hazendonk, *Energy Fuels* **27** (2013) 6528–6537.
57. R. Dutta Majumdar, K. D. Bake, Y. Ratna, A. E. Pomerantz, O. C. Mullins, M. Gerken, P. Hazendonk, *Energy Fuels* **30** (2016) 6892–6906.
58. R. da Silva Souza, D. E. Nicodem, S. J. Garden, J. R. Correa, *Energy Fuels* **24** (2010) 1135–1138.

59. K. Indo, J. Ratulowski, B. Dindoruk, O. C. Mullins, *Energy Fuels* **23** (2009) 4460–4469.
60. H. Zeng, Y. Q. Song, D. L. Johnson, O. C. Mullins, *Energy Fuels* **23** (2009) 1201–1208.
61. H. Sabbah, A. L. Morrow, A. E. Pomerantz, R. N. Zare, *Energy Fuels* **25** (2011) 1597–1604.
62. B. Schuler, G. Meyer, D. Pena, O. C. Mullins, J. Gross, *J. Am. Chem. Soc.* **137** (2015) 9870–9876.
63. M. Schulze, M. P. Lechner, J. M. Stryker, R. R. Tykwinski, *Org. Biomol. Chem.* **13** (2015) 6984–6991.
64. J. M. Sheremata, M. R. Gray, H. D. Dettman, W. C. McCaffrey, *Energy Fuels* **18** (2004) 1377–1384.
65. O. P. Strausz, P. Peng and J. Murgich, *Energy Fuels* **16** (2002) 809–822.
66. O.P. Strausz, T. W. Mojelsky, E. M. Lown, I. Kowalewski, F. Behar, *Energy Fuels* **13** (1999) 228–247.
67. O. P. Strausz, T. W. Mojelsky, F. Faraji, E. M. Lown, P. Peng, *Energy Fuels* **13** (1999) 207–227.
68. M. R. Gray, *Energy Fuels* **17** (2003) 1566–1569.
69. R. I. Rueda-Velásquez, H. Freund, K. Qian, W. N. Olmstead, M. R. Gray, *Energy Fuels* **27** (2013) 1817–1829.
70. A. Karimi, K. Qian, W. N. Olmstead, H. Freund, C. Yung, M. R. Gray, *Energy Fuels* **25** (2011) 3581–3589.]
71. J. Murgich, J. A. Abanero, O. P. Strausz, *Energy Fuels* **13** (1999) 278–286.
72. R. P. Rodgers, A. M. McKenna, *Anal. Chem.* **83** (2011) 4665–4687.
73. M.Y. Khuhawar, M. Aslam Mirza, T.M. Jahangir, M. E. Abdel-Raouf (ur.), *Crude Oil Emulsions – Composition Stability and Characterization*, IntechOpen, 2012, str. 121–144.
74. M. A. Gondal, M. N. Siddiqui, M. M. Nasr, *Energy Fuels* **24** (2010) 1099–1105.
75. T. Kim, J. Ryu, M. J. Kim, H. J. Kim, Y. G. Shul, Y. Jeon, J. I. Park, *Fuel* **117** (2014) 783–791.
76. J. Nelson, M. Yamanaka, F. Lopez-Linares, L. Poirier, E. Rogel, *Energy Fuels* **31** (2017) 11971–11976.
77. A. M. McKenna, J. M. Purcell, R. P. Rodgers, A. G. Marshall, *Energy Fuels* **23** (2009) 2122–2128.

78. F. Chen, Q. Zhu, Z. Xu, X. Sun, S. Zhao, *Energy Fuels* **31** (2017) 3592–3601.
79. N. Setoodeh, P. Darvishi, A. Lashanizadegan, *J. Dispersion Sci. Technol.* **39** (2018) 452–459.
80. N. Setoodeh, P. Darvishi, F. Esmailzadeh, *J. Dispersion Sci. Technol.* **39** (2018) 578–588.
81. I. N. Evdokimov, A. A. Fesan, A. P. Losev, *Energy Fuels* **31** (2017) 1370–1375.
82. I. N. Evdokimov, A. A. Fesan, A. P. Losev, *Energy Fuels* **31** (2017) 3878–3884.
83. F. Chen, Q. Liu, Z. Xu, X. Sun, Q. Shi, S. Zhao, *Energy Fuels* **27** (2013) 6408–6418.
84. C. Yu, L. Zhang, X. Guo, Z. Xu, X. Sun, C. Xu, S. Zhao, *Energy Fuels* **29** (2015) 1534–1542.
85. M. Gafurov, G. Mamin, I. Gracheva, F. Murzakhanov, Y. Ganeeva, T. Yusupova, S. Orlinskii, *Geofluids* (2019) ID 3812875, <https://doi.org/10.1155/2019/3812875>.
86. C. X. Yin, X. Tan, K. Müllen, J. M. Stryker, M. R. Gray, *Energy Fuels* **22** (2008) 2465–2469.
87. P. Novak, T. Jednačak, *Strukturna analiza spojeva spektroskopskim metodama*, TIVA, Varaždin, 2013, str. 5–62.
88. R. R. Crichton, R. O. Louro. *Practical Approaches to Biological Inorganic Chemistry*, Elsevier, 2013, str. 77–107.
89. J. P. Vuković, T. Hrenar, P. Novak, M. Friedrich, J. Plavec, *Energy Fuels* **31** (2017) 8095–8101.
90. J. Parlov Vuković, P. Novak, T. Jednačak, *Croat. Chem. Acta* **92** (2019) 323–329.
91. E. Durand, M. Clemancey, J. M. Lancelin, J. Verstraete, D. Espinat, A. A. Quoineaud, *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 16266–16276.
92. E. Durand, M. Clemancey, A. A. Quoineaud, J. Verstraete D. Espinat, J. M. Lancelin, *Energy Fuels* **22** (2008) 2604–2610.
93. C.S. Johnson Jr, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **34** (1999) 203–256.
94. P. Tepeš, P. Novak, *Kem. Ind.* **57** (2008) 165–173.
95. J. Parlov Vuković, P. Novak, J. Plavec, M. Friedrich, Lj. Marinić Pajc, T. Hrenar, *Croat. Chem. Acta* **88** (2015) 89–95.
96. K. Zick, *NMR User Manual*, Version 004, Bruker Corporation, 2016, str. 64–72.
97. T. D. W. Claridge, *High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry*, Elsevier, 2009, str. 20–34.

98. R. Evans, Z. Deng, A. K. Rogerson, A. S. McLachlan, J. J. Richards, M. Nilsson, G. A. Morris, *Anegw. Chem. Int. Ed.* **52** (2013) 3199–3202.
99. R. Evans, G. D. Poggetto, M. Nilsson, G. A. Morris, *Anal. Chem.* **90** (2018) 3987–3994.
100. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\\_Textbook\\_Maps/Supplemental\\_Modules\\_\(Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\)/Spectroscopy/Magnetic\\_Resonance\\_Spectroscopies/Nuclear\\_Magnetic\\_Resonance/NMR\\_-\\_Theory/Relaxation/Spin\\_Lattice\\_Relaxation](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Magnetic_Resonance_Spectroscopies/Nuclear_Magnetic_Resonance/NMR_-_Theory/Relaxation/Spin_Lattice_Relaxation) (preuzeto 29. svibnja 2020. god.)
101. <https://www.sigmaaldrich.com/european-export.html> (preuzeto 9. listopada 2017. god.)
102. HRN EN ISO 20884:2011 Naftni proizvodi - Određivanje sadržaja sumpora u gorivima za motorna vozila - Valno disperzivna rendgenska fluorescentna spektrometrija.
103. ASTM D2892-17 Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum (15-Theoretical Plate Column).
104. ASTM D5236-17 Standard Test Method for Distillation of Heavy Hydrocarbon Mixtures (Vacuum Potstill Method).
105. ASTM D6560-17 Standard Test Method for Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products
106. <https://www.ina.hr/home/press-centar/rjecnik/> (preuzeto 10. veljače 2020. god.)
107. L. S. Chinelatto Jr., S. M. C. Menzes, H. Angeli Honorato, M. C. K. Oliveira, L. C. C. Marques, *Energy Fuels* **32** (2018) 2793–2800.
108. F. S. AlHumaidan, A. Hauser, M. S. Rana, H. M. S. Lababidi, *Energy Fuels* **31** (2017) 3812–3820.
109. T. Kuznicki, J. H. Masliyah, S. Bhattacharjee, *Energy Fuels* **22** (2008) 2379–2389.
110. A. Hammami, C. H. Phelps, T. Monger-McClure, T. M. Little, *Energy Fuels* **14** (2000) 14–18.
111. W. Chaisoontornyotin, N. Haji-Akbari, H. S. Fogler, M. P. Hoepfner, *Energy Fuels* **30** (2016) 1979–1986.
112. S. Peramanu, C. Singh, M. Agrawala, H. W. Yarranton, *Energy Fuels* **15** (2001) 910–917.
113. W. Chaisoontornyotin, A. W. Bingham, M. P. Hoepfner, *Energy Fuels* **31** (2017) 3392–3398.
114. J. Parlov Vuković, P. Novak, T. Jednačak, M. Kveštak, D. Kovačević, V. Smrečki, I. Mikulandra, M. Djetelić Ibrahimpašić, S. Glanzer, K. Zangger, *J. Dispers. Sci. Technol.* **40** (2018) 1–9.

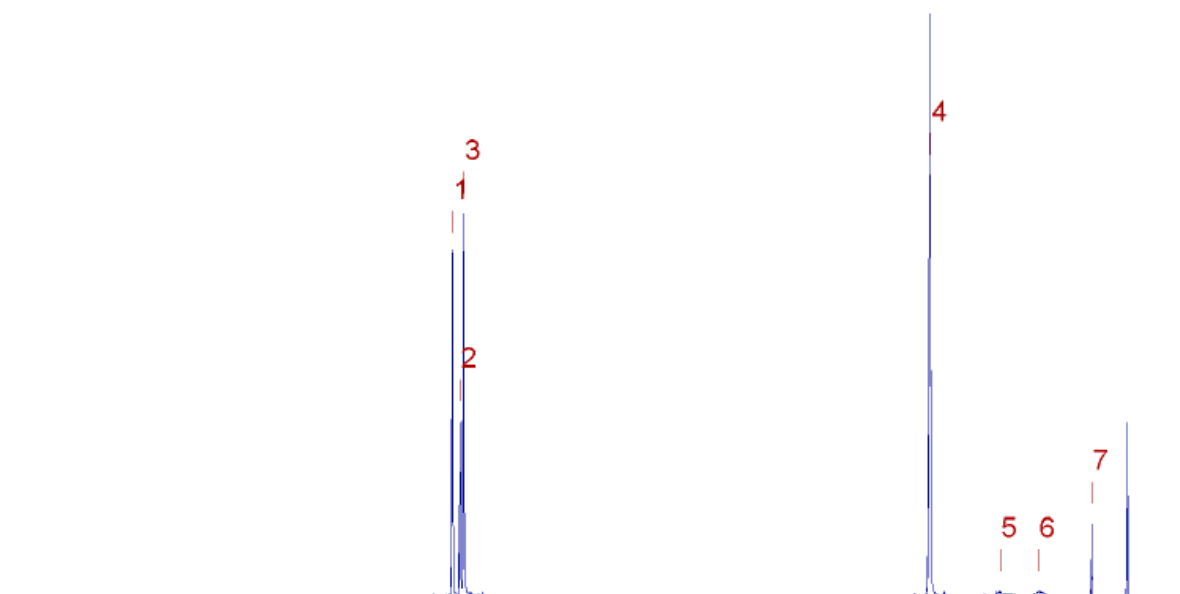
115. R. Pal, *Energies* **10** (2017) 767–783.
116. H. Liu, C. Lin, Z. Wang, A. Guo, K. Chen, *J. Disper. Sci. Technol.* **36** (2015) 1140–1146.
117. X. J. Liu, Y. Yang, Y.M. Fang, C.P. Wang, *Calphad* **35** (2011) 66–71.
118. H. Liu, C. Lin, Z. Wang, A. Guo, K. Chen, *J. Disper. Sci. Technol.* **36** (2015) 1140–1146.
119. C. X. Yin, J. M. Stryker, M. R. Gray, *Energy Fuels* **23** (2009) 2600–2605.
120. M. R. Yakubov, G. R. Abilova, K. O. Sinyashin, D. V. Milordov, E. G. Tazeeva, S. G. Yakubova, D. N. Borisov, P. I. Gryaznov, N. A. Mironov, Y. Y. Borisova (ur.), *Phthalocyanines and Some Current Applications*, IntechOpen, 2017, str. 153–168.

## § 8. DODATAK

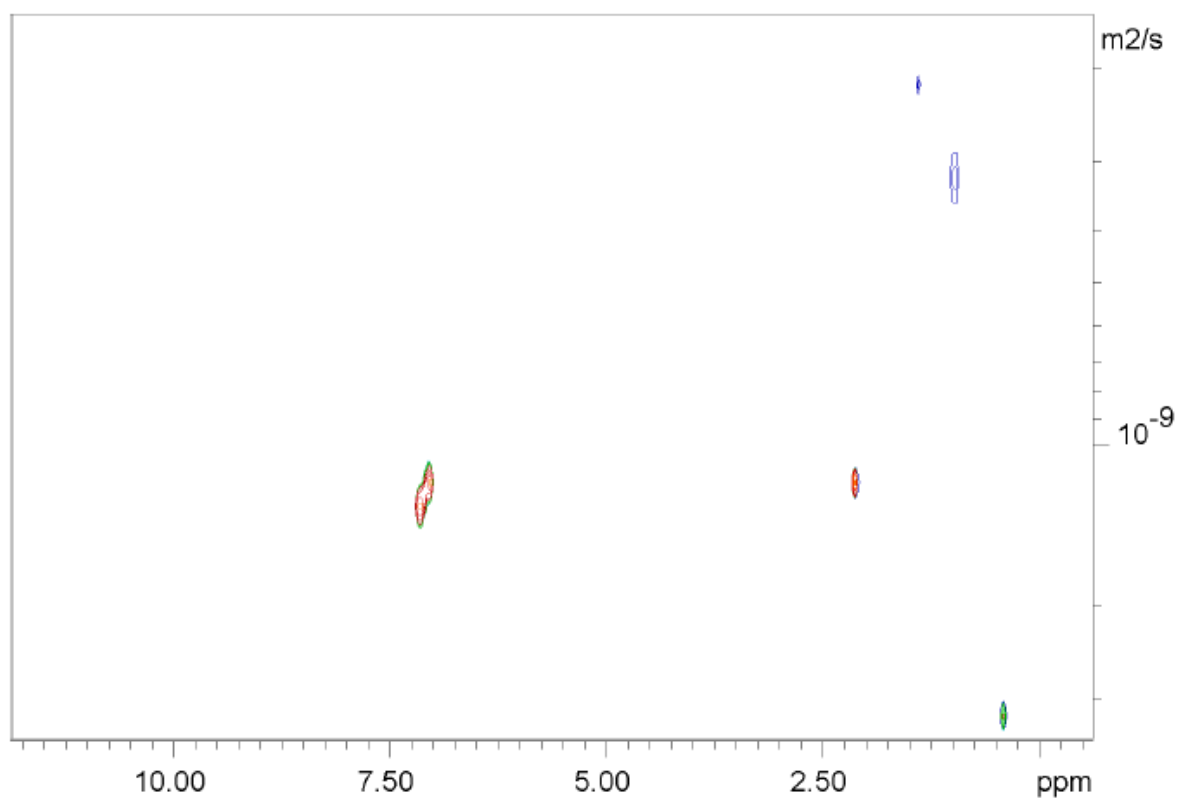
**Tablica D1.** Uvjeti mjerenja određivanja udjela metala u sirovoj nafti tehnikom WD XRF

|                                  | <b>V</b>        | <b>Fe</b>       | <b>Ni</b>       |
|----------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Linija                           | K $\alpha$      | K $\alpha$      | K $\alpha$      |
| Napon cijevi / kV                | 40              | 50              | 50              |
| Jakost struje cijevi / mA        | 60              | 50              | 50              |
| Filter                           | NE              | NE              | NE              |
| Širina pukotine                  | S2              | S2              | S2              |
| Kristal                          | LiF200          | LiF200          | LiF200          |
| Detektor                         | SC <sup>a</sup> | SC <sup>a</sup> | SC <sup>a</sup> |
| Kut mjerenja / °                 | 76,932          | 57,514          | 48,658          |
| Vrijeme mjerenja / s             | 20              | 20              | 20              |
| Kut pozadinskog mjerenja / °     | 75,540          | 56,020, 58,860  | 46,600, 49,800  |
| Vrijeme pozadinskog mjerenja / s | 10              | 10, 10          | 10, 10          |

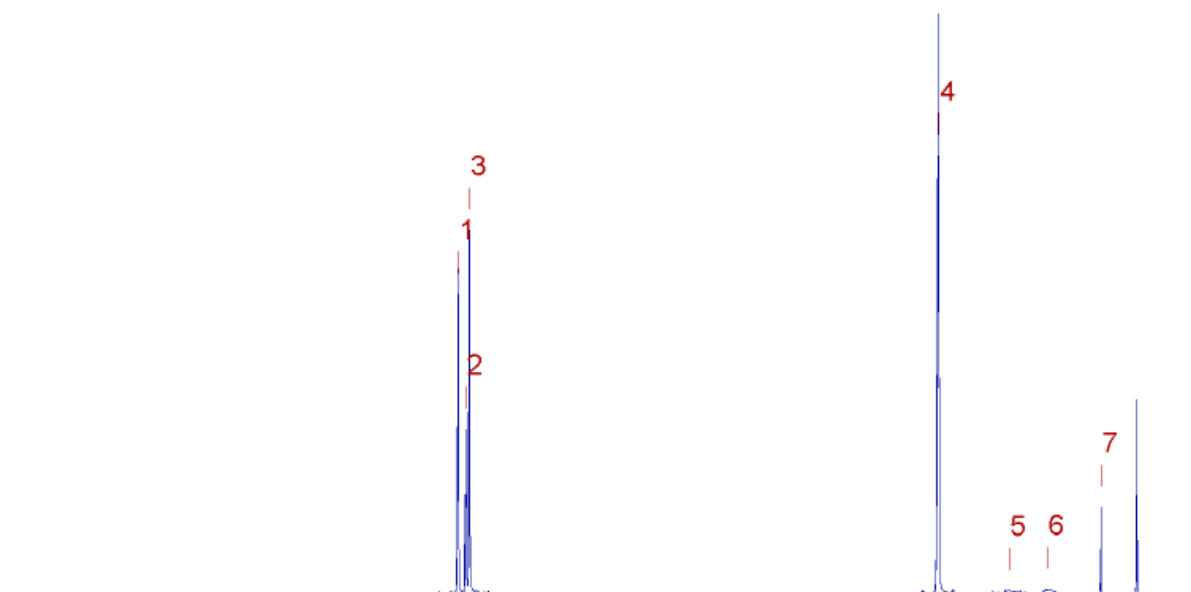
<sup>a</sup>engl. *Scintillation counter*



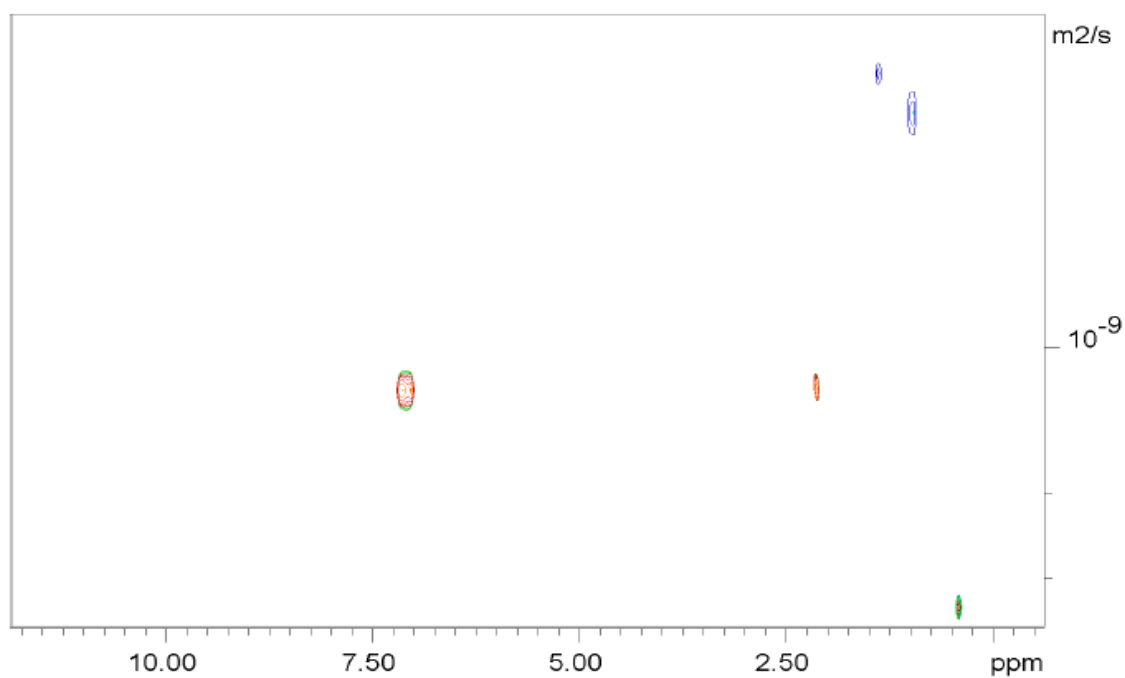
**Slika D1a.** Reprezentativni spektar  $^1\text{H}$  NMR uzorka asfaltena ao1 ( $\gamma = 0,005 \text{ g L}^{-1}$ ) izoliranog iz atmosferskog ostatka nafte **1** snimljen u toluenu- $\text{d}_8$  pri 400 MHz i 25°C.



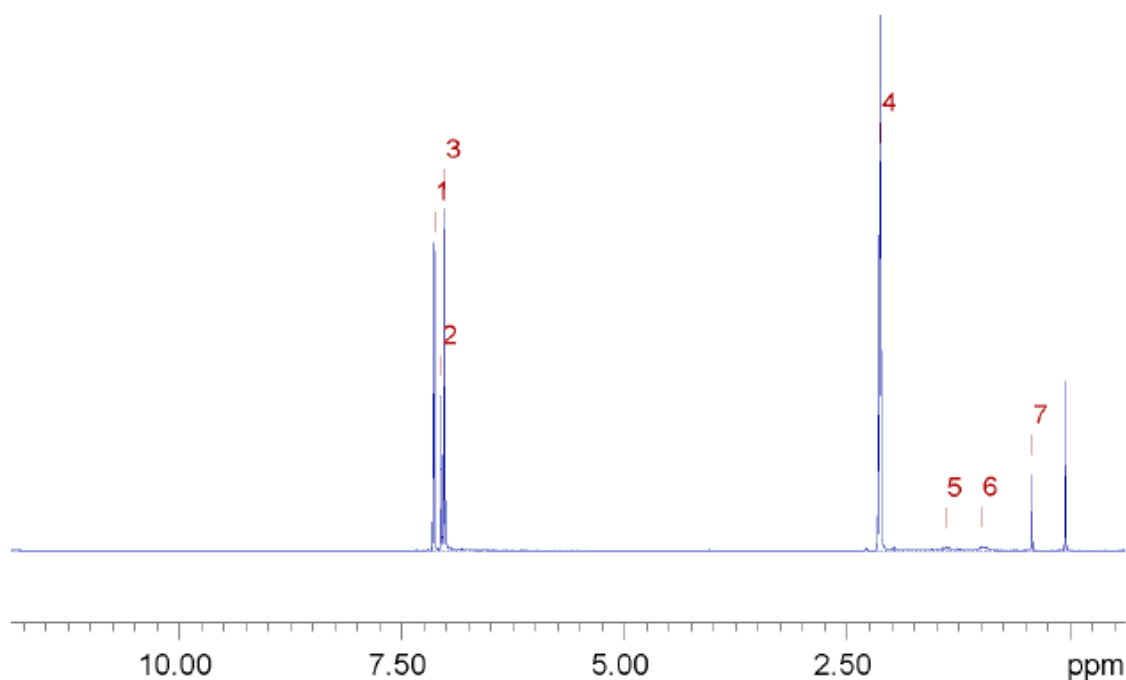
**Slika D1b.** Reprezentativni spektar DOSY NMR uzorka asfaltena ao1 ( $\gamma = 0,005 \text{ g L}^{-1}$ ) izoliranog iz atmosferskog ostatka nafte **1** snimljen u toluenu- $\text{d}_8$  pri 400 MHz i 25°C.



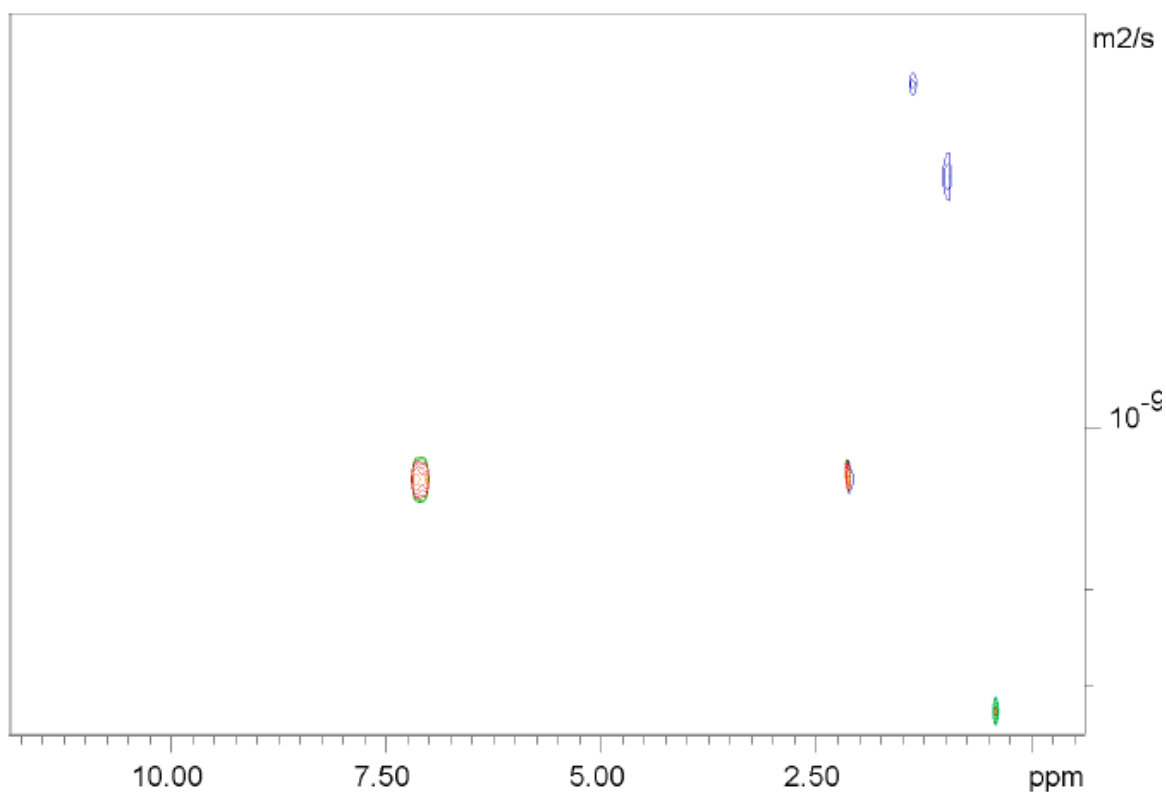
**Slika D2a.** Reprezentativni spektar  $^1\text{H}$  NMR uzorka asfaltena ao2 ( $\gamma = 0,01 \text{ g L}^{-1}$ ) izoliranog iz atmosferskog ostatka nafte **1** snimljen u toluenu- $\text{d}_8$  pri 400 MHz i 25°C.



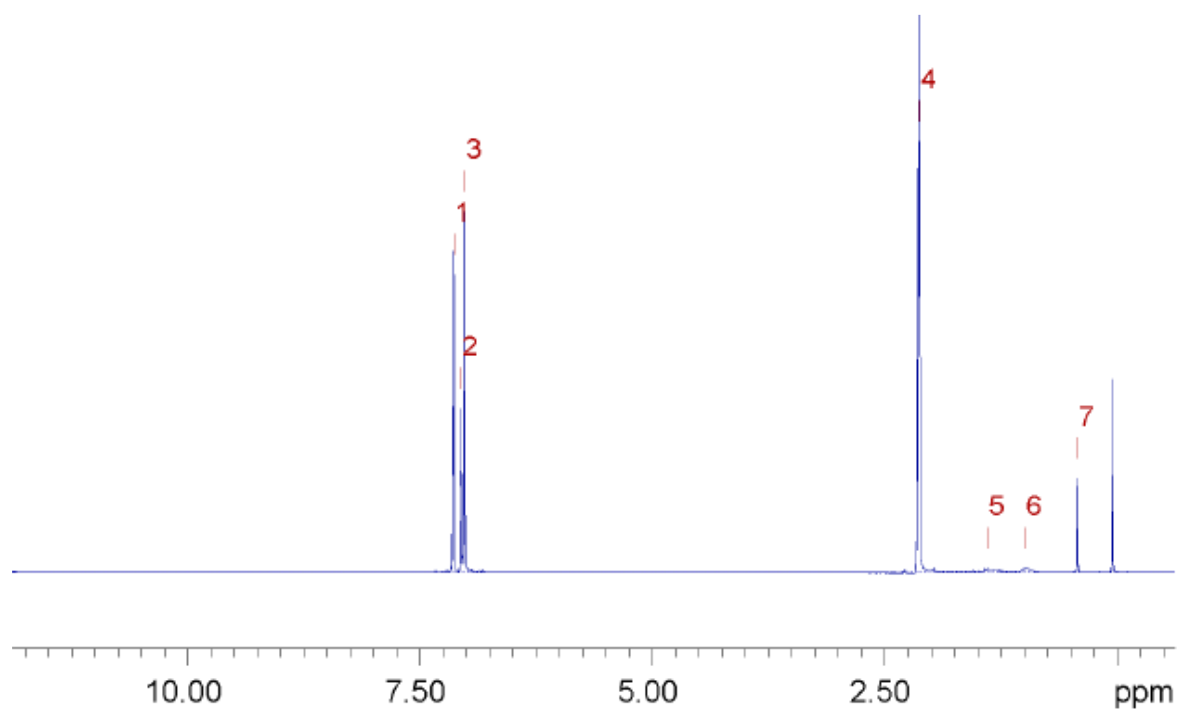
**Slika D2b.** Reprezentativni spektar DOSY NMR uzorka asfaltena ao2 ( $\gamma = 0,01 \text{ g L}^{-1}$ ) izoliranog iz atmosferskog ostatka nafte **1** snimljen u toluenu- $\text{d}_8$  pri 400 MHz i 25°C.



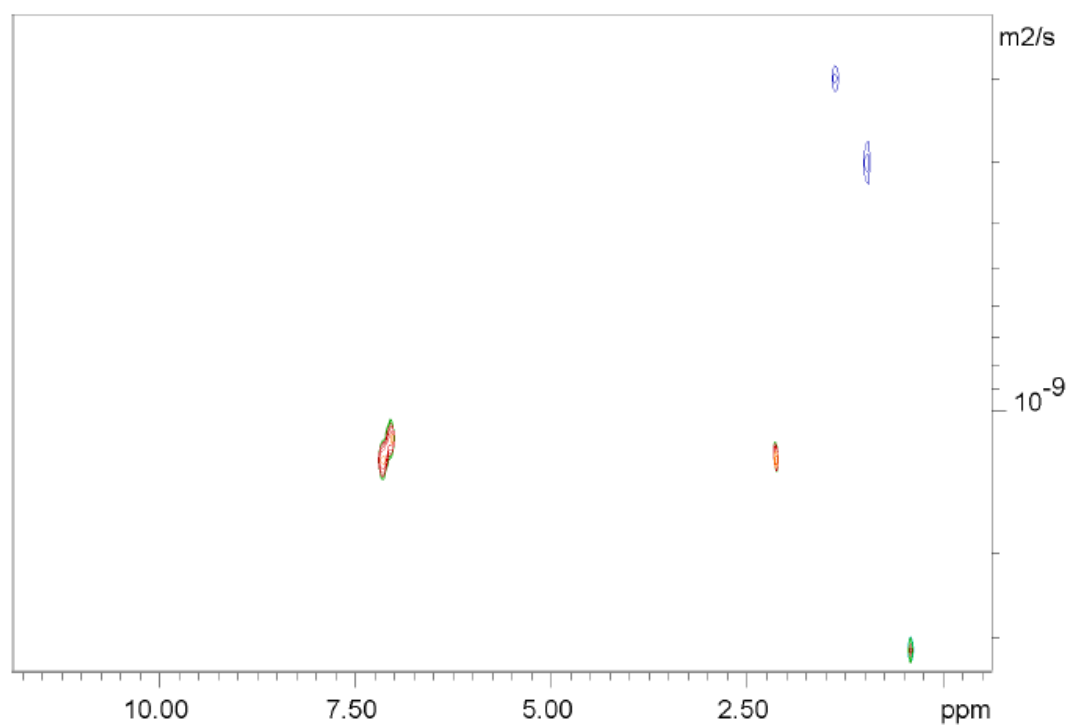
**Slika D3a.** Reprezentativni spektar  $^1\text{H}$  NMR uzorka asfaltena ao3 ( $\gamma = 0,02 \text{ g L}^{-1}$ ) izoliranog iz atmosferskog ostatka nafte **1** snimljen u toluenu- $\text{d}_8$  pri 400 MHz i  $25^\circ\text{C}$ .



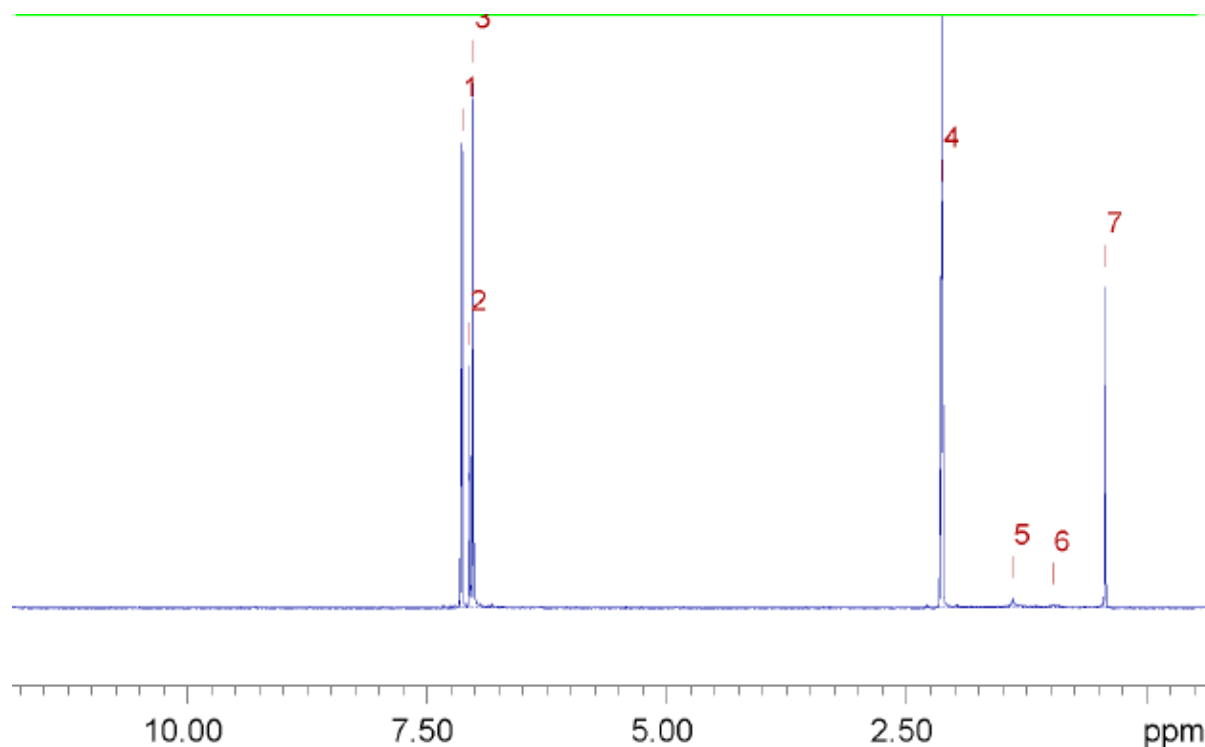
**Slika D3b.** Reprezentativni spektar DOSY NMR uzorka asfaltena ao3 ( $\gamma = 0,02 \text{ g L}^{-1}$ ) izoliranog iz atmosferskog ostatka nafte **1** snimljen u toluenu- $\text{d}_8$  pri 400 MHz i  $25^\circ\text{C}$ .



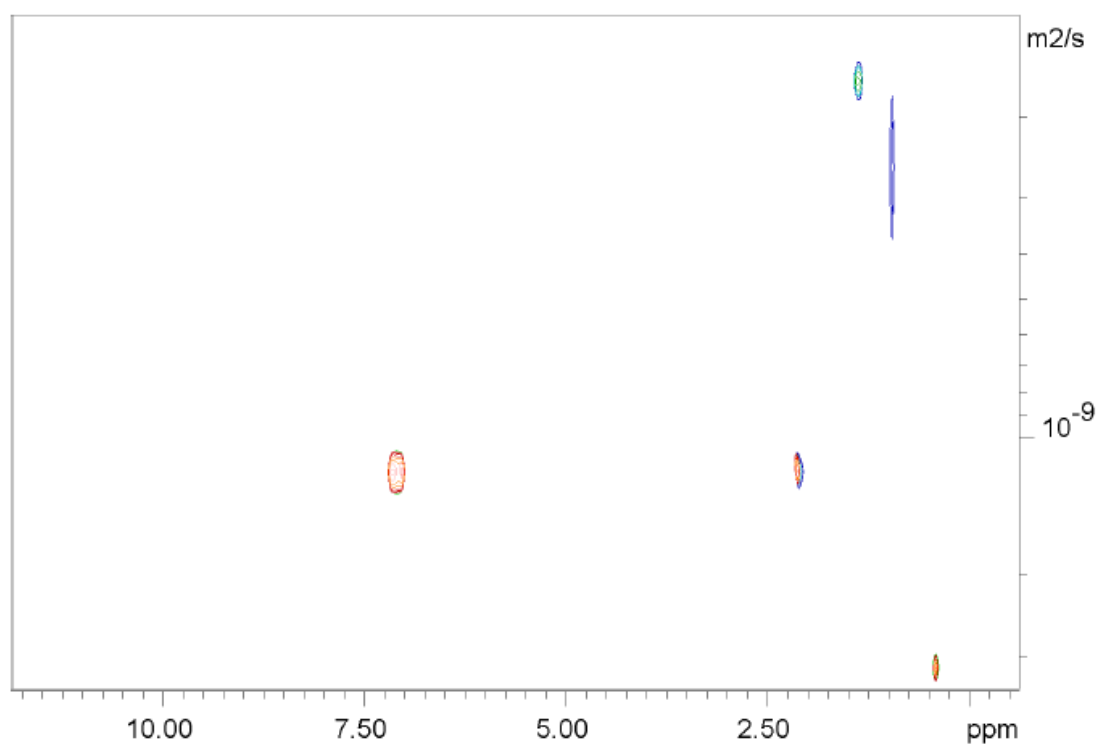
**Slika D4a.** Reprezentativni spektar  $^1\text{H}$  NMR uzorka asfaltena ao4 ( $\gamma = 0,04 \text{ g L}^{-1}$ ) izoliranog iz atmosferskog ostatka nafte **1** snimljen u toluenu- $\text{d}_8$  pri 400 MHz i  $25^\circ\text{C}$ .



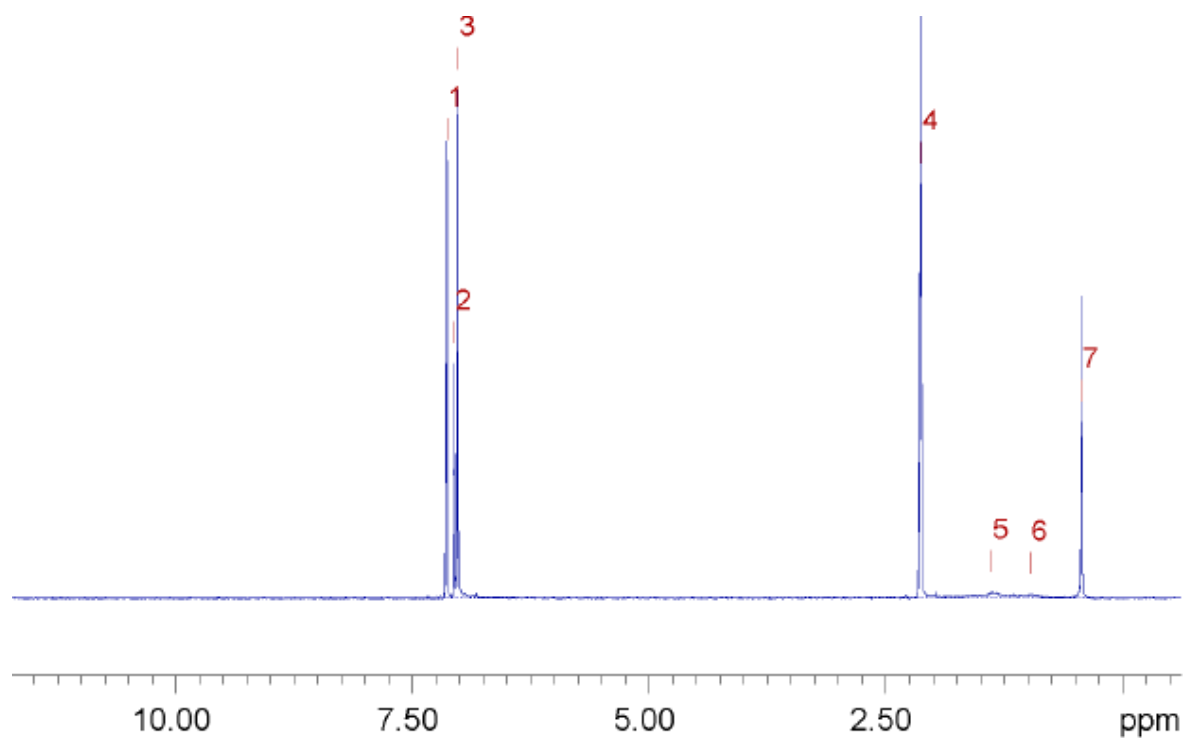
**Slika D4b.** Reprezentativni spektar DOSY NMR uzorka asfaltena ao4 ( $\gamma = 0,04 \text{ g L}^{-1}$ ) izoliranog iz atmosferskog ostatka nafte **1** snimljen u toluenu- $\text{d}_8$  pri 400 MHz i  $25^\circ\text{C}$ .



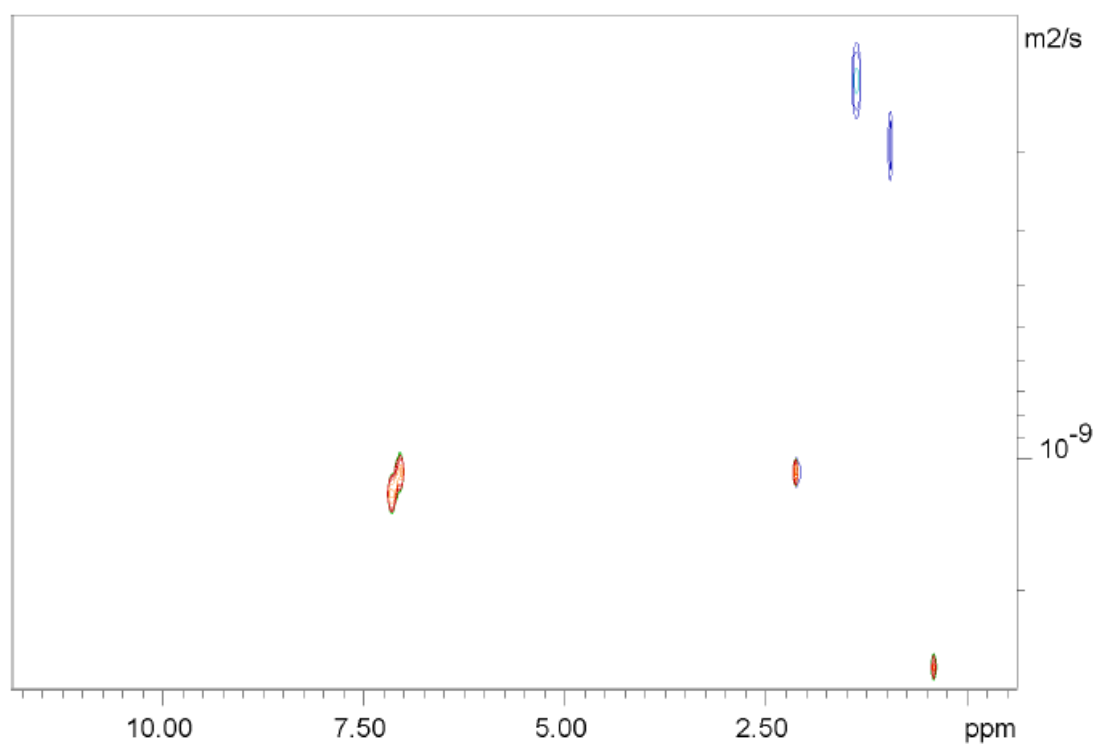
**Slika D5a.** Reprezentativni spektar  $^1\text{H}$  NMR uzorka asfaltena ao5 ( $\gamma = 0,16 \text{ g L}^{-1}$ ) izoliranog iz atmosferskog ostatka nafte **1** snimljen u toluenu- $\text{d}_8$  pri 400 MHz i  $25^\circ\text{C}$ .



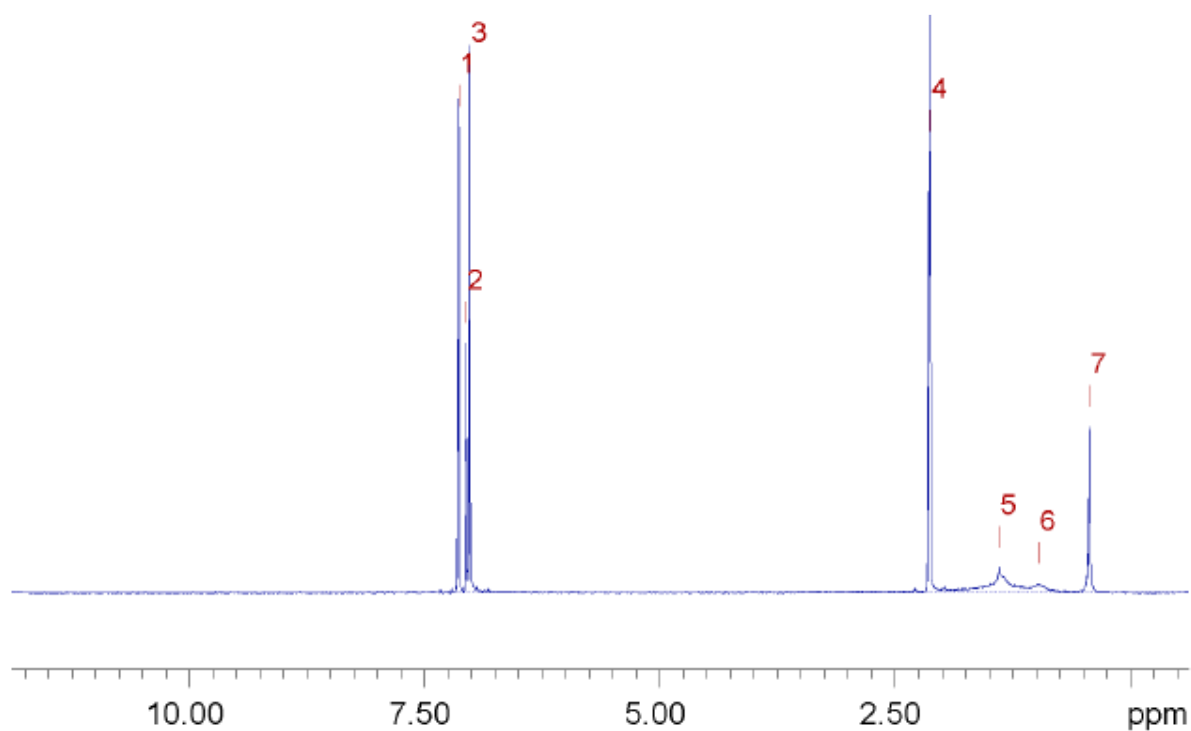
**Slika D5b.** Reprezentativni spektar DOSY NMR uzorka asfaltena ao5 ( $\gamma = 0,16 \text{ g L}^{-1}$ ) izoliranog iz atmosferskog ostatka nafte **1** snimljen u toluenu- $\text{d}_8$  pri 400 MHz i  $25^\circ\text{C}$ .



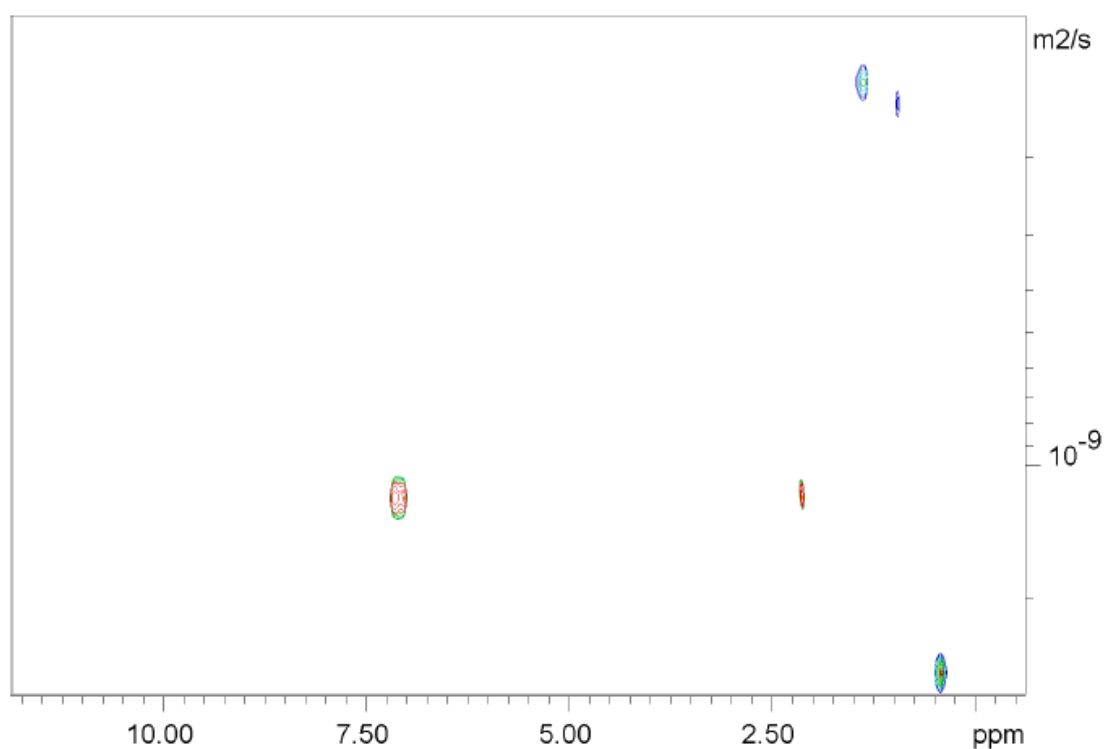
**Slika D6a.** Reprezentativni spektar  $^1\text{H}$  NMR uzorka asfaltena ao6 ( $\gamma = 0,28 \text{ g L}^{-1}$ ) izoliranog iz atmosferskog ostatka nafte **1** snimljen u toluenu- $\text{d}_8$  pri 400 MHz i  $25^\circ\text{C}$ .



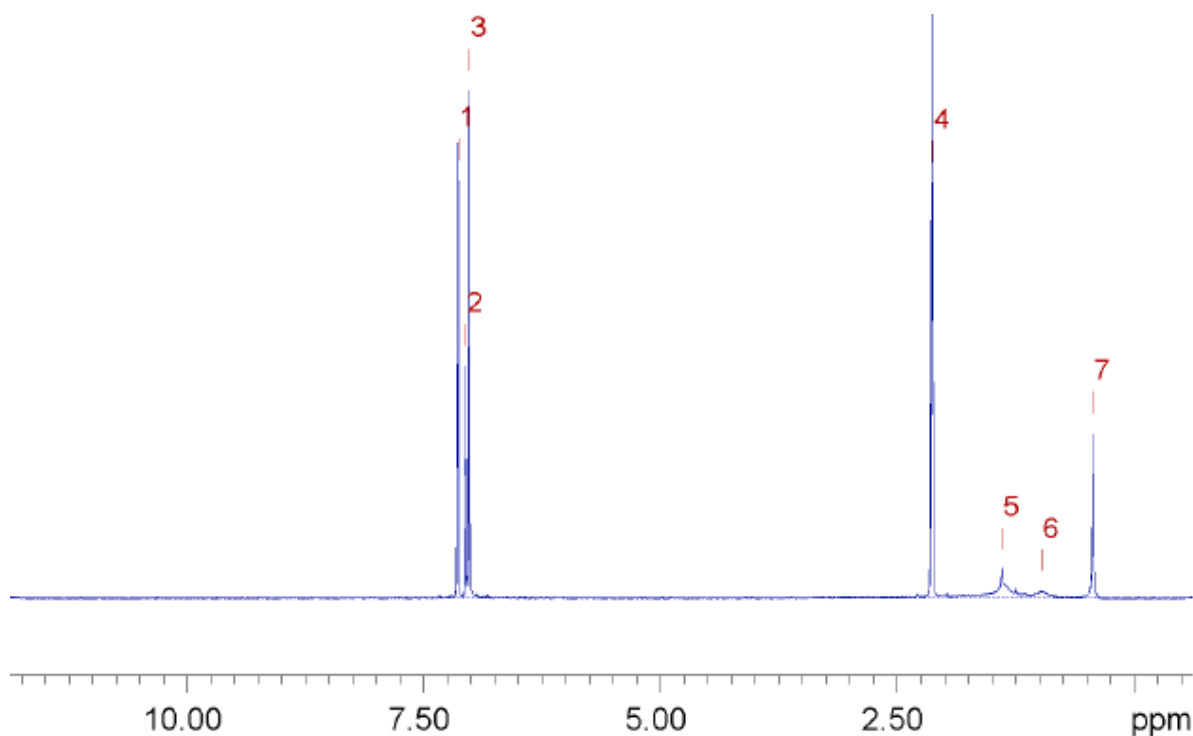
**Slika D6b.** Reprezentativni spektar DOSY NMR uzorka asfaltena ao6 ( $\gamma = 0,28 \text{ g L}^{-1}$ ) izoliranog iz atmosferskog ostatka nafte **1** snimljen u toluenu- $\text{d}_8$  pri 400 MHz i  $25^\circ\text{C}$ .



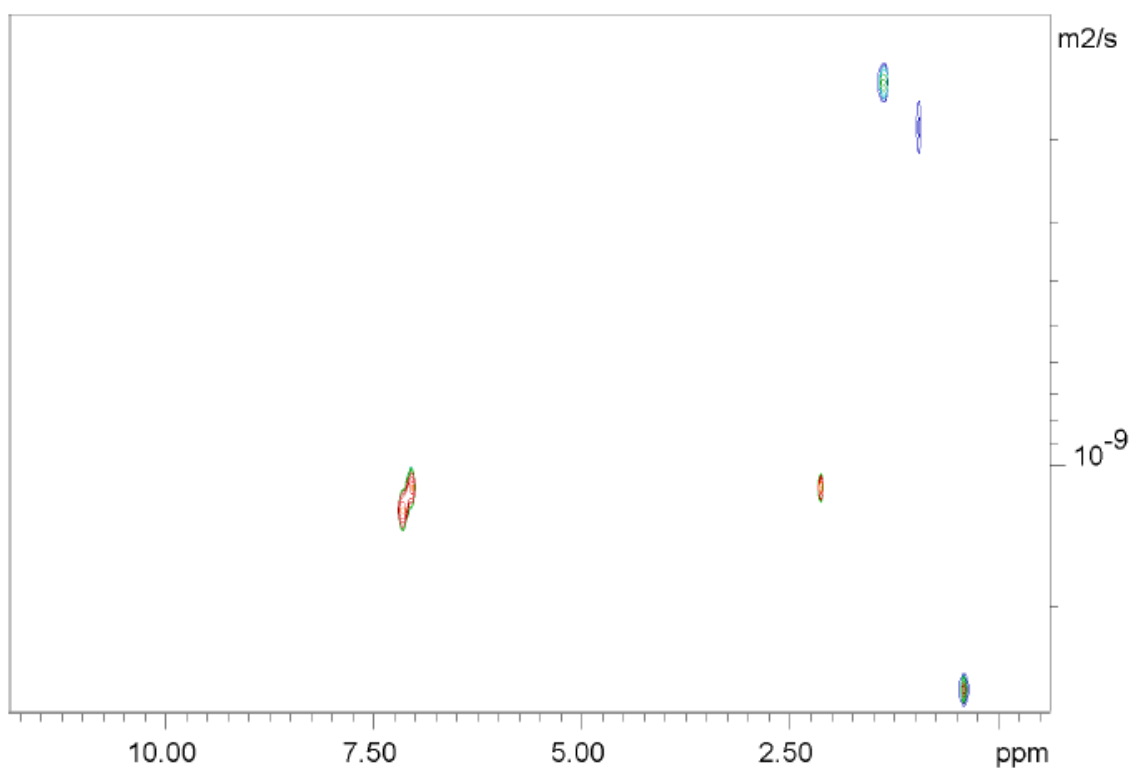
**Slika D7a.** Reprezentativni spektar  $^1\text{H}$  NMR uzorka asfaltena ao7 ( $\gamma = 0,66 \text{ g L}^{-1}$ ) izoliranog iz atmosferskog ostatka nafte **1** snimljen u toluenu- $\text{d}_8$  pri 400 MHz i 25°C.



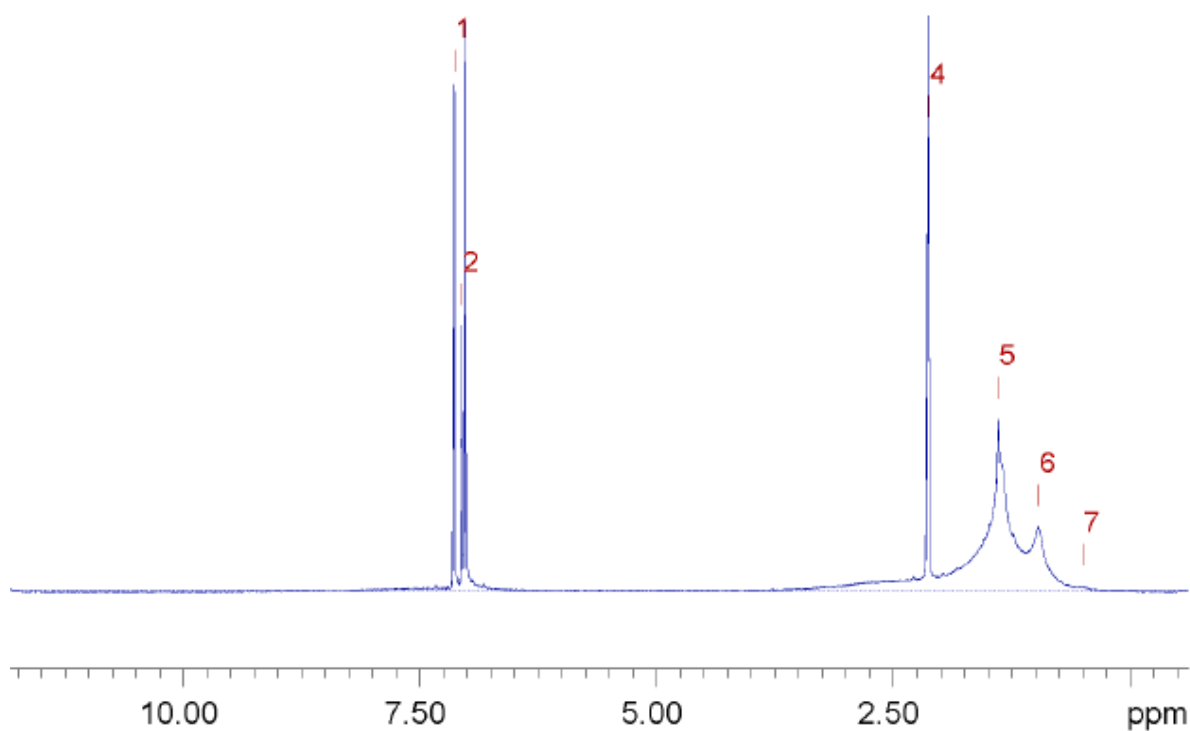
**Slika D7b.** Reprezentativni spektar DOSY NMR uzorka asfaltena ao7 ( $\gamma = 0,66 \text{ g L}^{-1}$ ) izoliranog iz atmosferskog ostatka nafte **1** snimljen u toluenu- $\text{d}_8$  pri 400 MHz i 25°C.



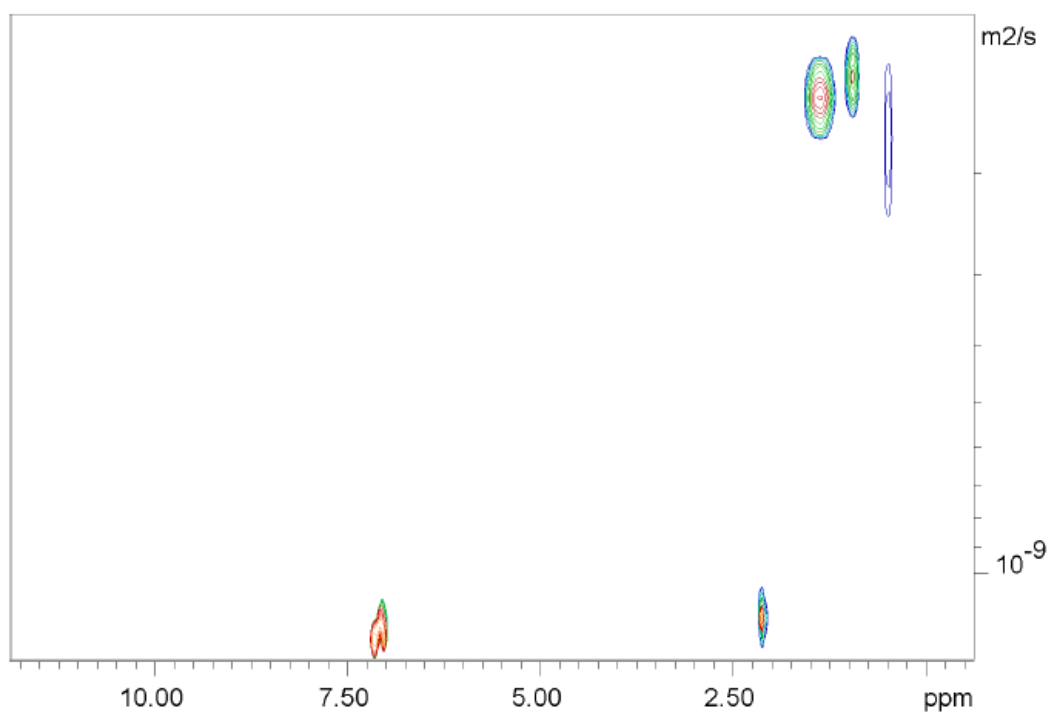
**Slika D8a.** Reprezentativni spektar  $^1\text{H}$  NMR uzorka asfaltena ao8 ( $\gamma = 0,76 \text{ g L}^{-1}$ ) izoliranog iz atmosferskog ostatka nafte **1** snimljen u toluenu- $\text{d}_8$  pri 400 MHz i  $25^\circ\text{C}$ .



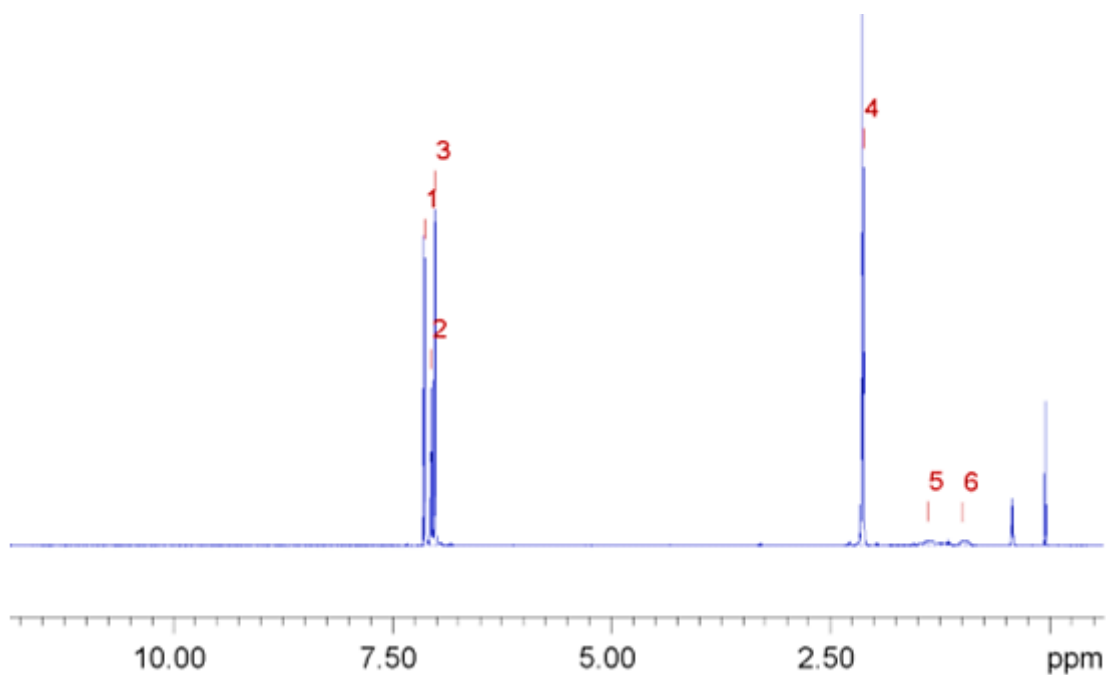
**Slika D8b.** Reprezentativni spektar DOSY NMR uzorka asfaltena ao8 ( $\gamma = 0,76 \text{ g L}^{-1}$ ) izoliranog iz atmosferskog ostatka nafte **1** snimljen u toluenu- $\text{d}_8$  pri 400 MHz i  $25^\circ\text{C}$ .



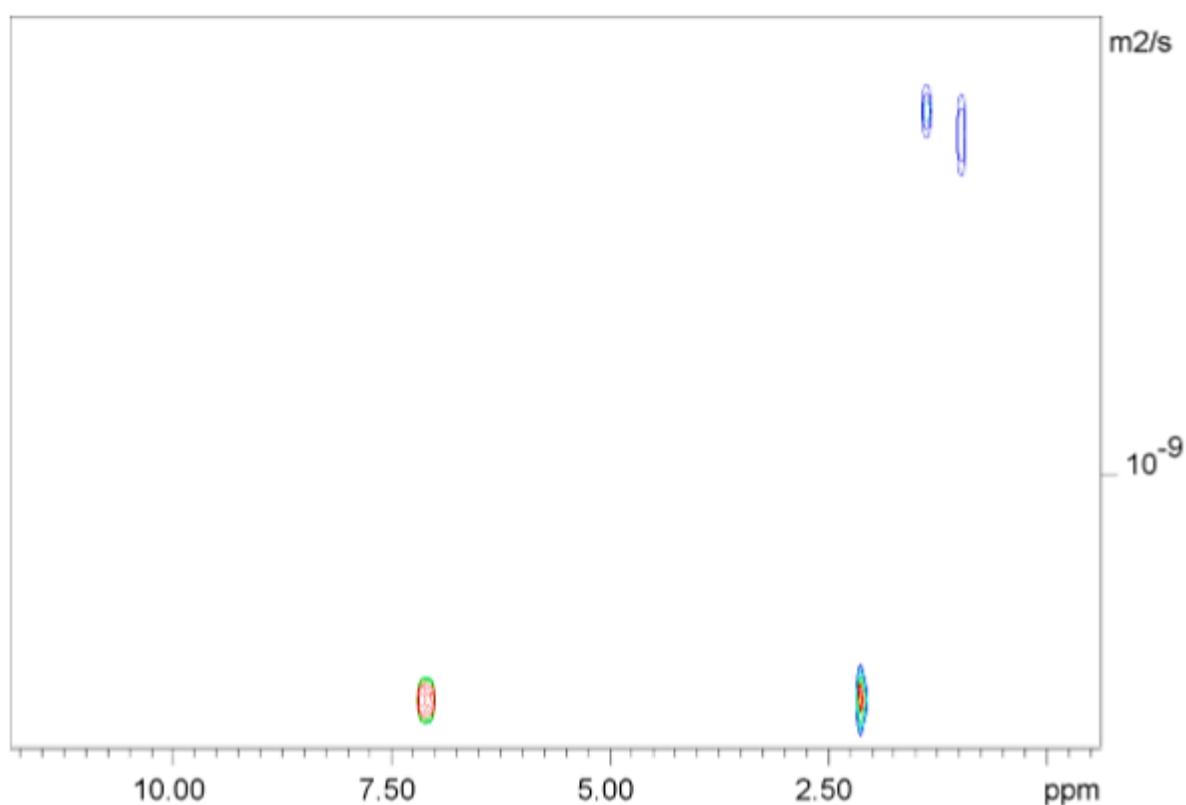
**Slika D9a.** Reprezentativni spektar  $^1\text{H}$  NMR uzorka asfaltena ao9 ( $\gamma = 9,60 \text{ g L}^{-1}$ ) izoliranog iz atmosferskog ostatka nafte **1** snimljen u toluenu- $\text{d}_8$  pri 400 MHz i  $25^\circ\text{C}$ .



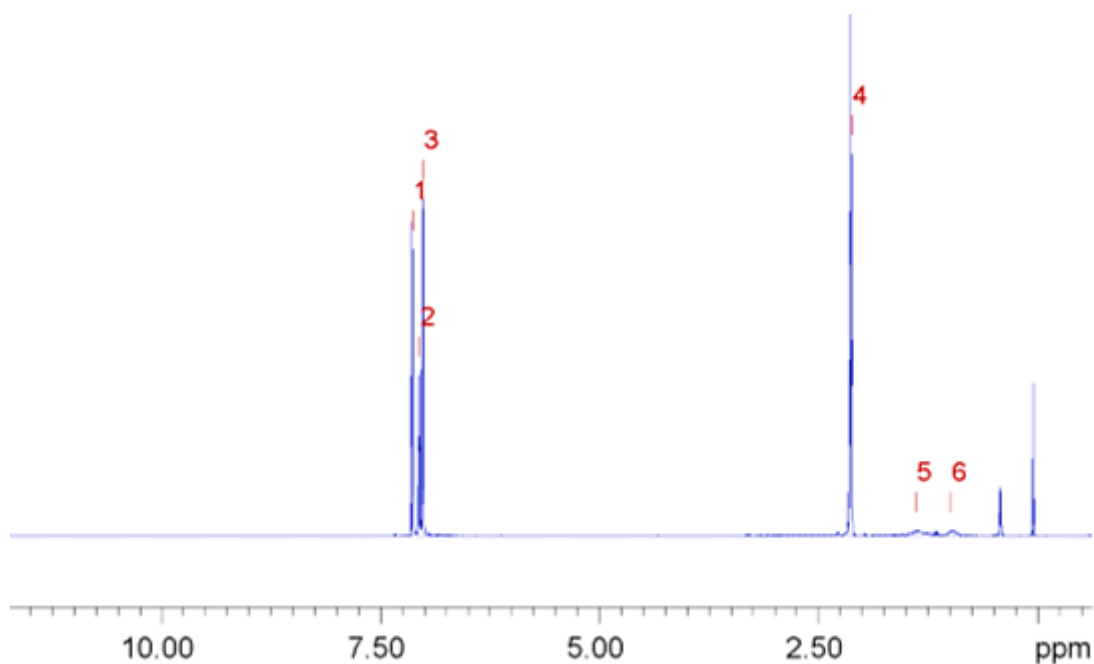
**Slika D9b.** Reprezentativni spektar DOSY NMR uzorka asfaltena ao9 ( $\gamma = 9,60 \text{ g L}^{-1}$ ) izoliranog iz atmosferskog ostatka nafte **1** snimljen u toluenu- $\text{d}_8$  pri 400 MHz i  $25^\circ\text{C}$ .



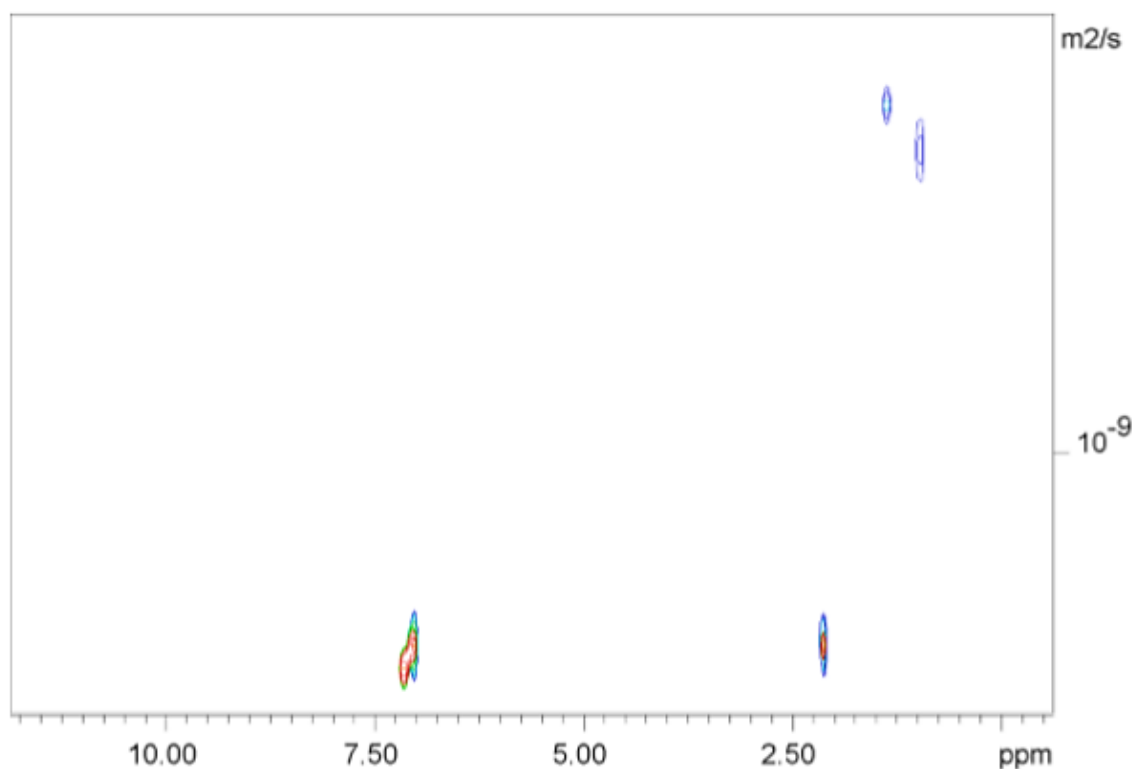
**Slika D10a.** Reprezentativni spektar  $^1\text{H}$  NMR uzorka asfaltena VO1 ( $\gamma = 0,03 \text{ g L}^{-1}$ ) izoliranog iz vakuumskog ostatka nafte **2** snimljen u toluenu- $\text{d}_8$  pri 400 MHz i  $25^\circ\text{C}$



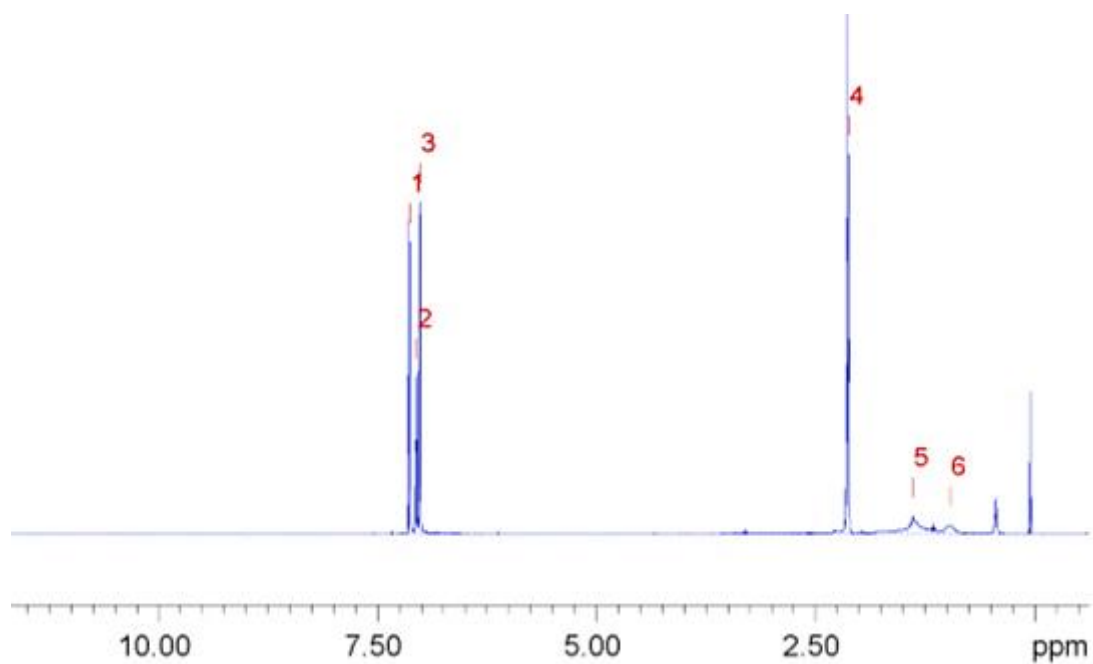
**Slika D10b.** Reprezentativni spektar DOSY NMR uzorka asfaltena VO1 ( $\gamma = 0,03 \text{ g L}^{-1}$ ) izoliranog iz vakuumskog ostatka nafte **2** snimljen u toluenu- $\text{d}_8$  pri 400 MHz i  $25^\circ\text{C}$ .



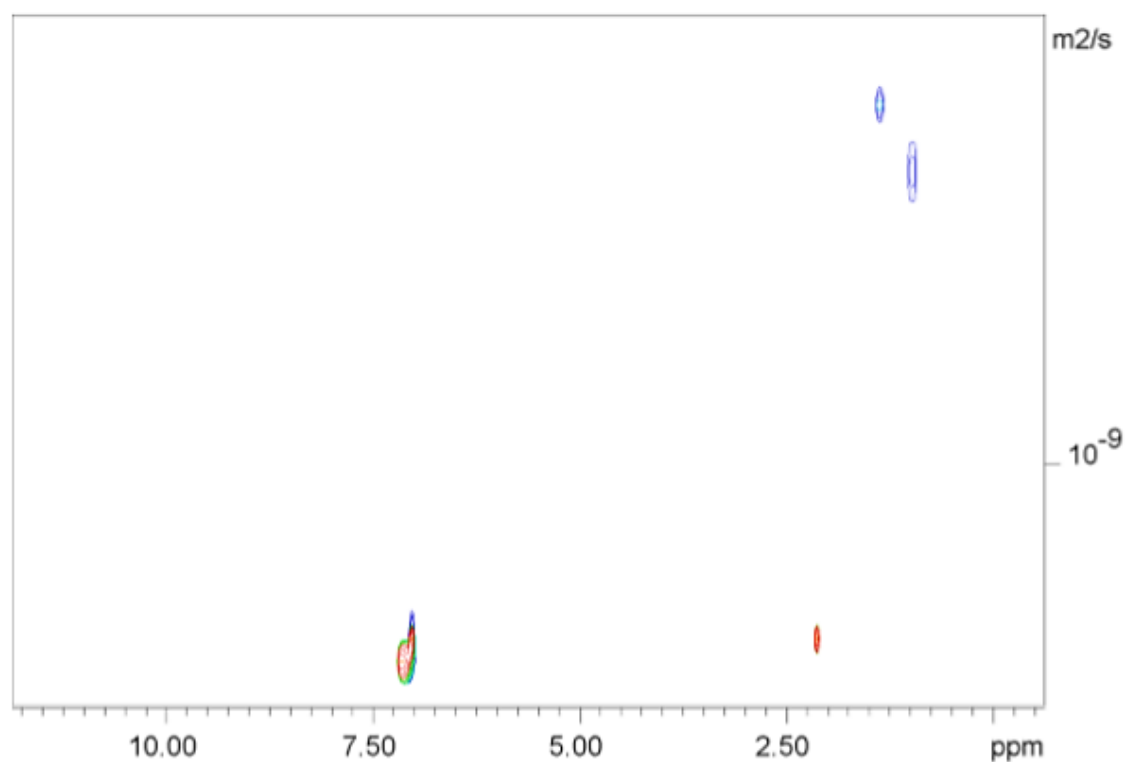
**Slika D11a.** Reprezentativni spektar  $^1\text{H}$  NMR uzorka asfaltena VO2 ( $\gamma = 0,06 \text{ g L}^{-1}$ ) izoliranog iz vakuumskog ostatka nafte **2** snimljen u toluenu- $\text{d}_8$  pri 400 MHz i  $25^\circ\text{C}$



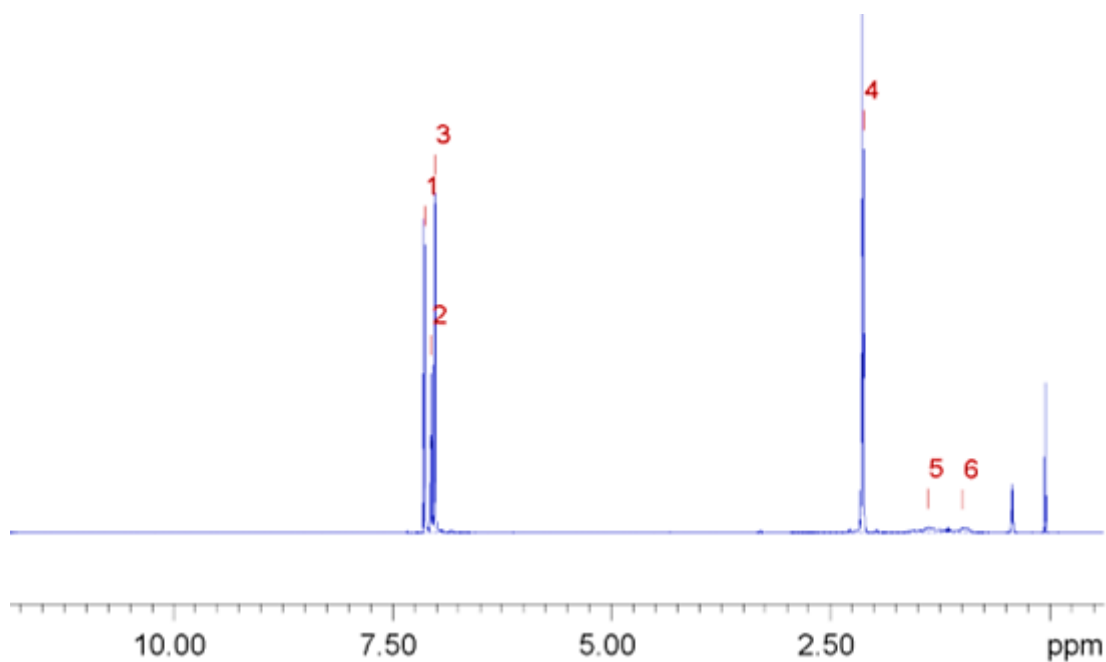
**Slika D11b.** Reprezentativni spektar DOSY NMR uzorka asfaltena VO2 ( $\gamma = 0,06 \text{ g L}^{-1}$ ) izoliranog iz vakuumskog ostatka nafte **2** snimljen u toluenu- $\text{d}_8$  pri 400 MHz i  $25^\circ\text{C}$



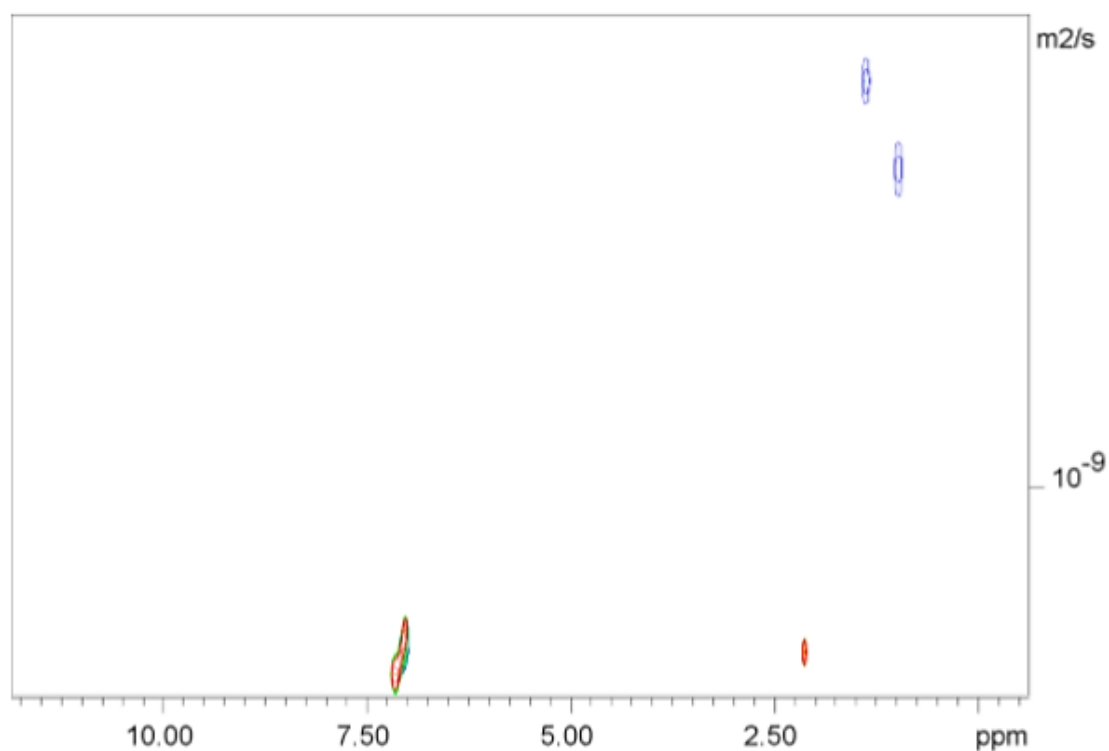
**Slika D12a.** Reprezentativni spektar  $^1\text{H}$  NMR uzorka asfaltena VO3 ( $\gamma = 0,11 \text{ g L}^{-1}$ ) izoliranog iz vakuumskog ostatka nafte **2** snimljen u toluenu- $\text{d}_8$  pri 400 MHz i  $25^\circ\text{C}$



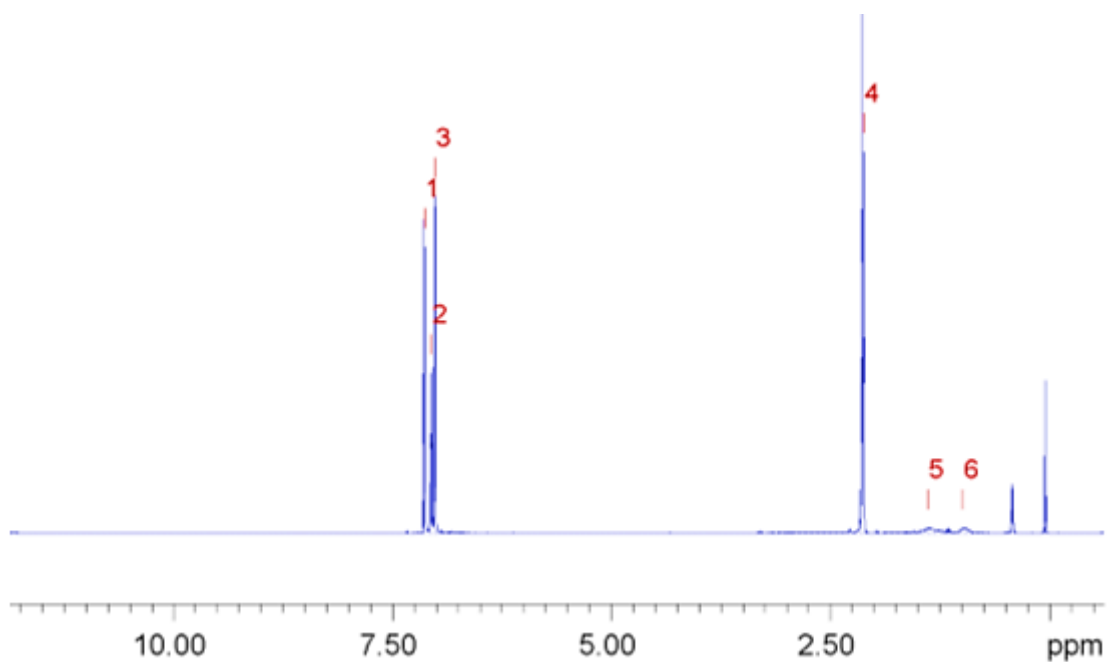
**Slika D12b.** Reprezentativni spektar DOSY NMR uzorka asfaltena VO3 ( $\gamma = 0,11 \text{ g L}^{-1}$ ) izoliranog iz vakuumskog ostatka nafte **2** snimljen u toluenu- $\text{d}_8$  pri 400 MHz i  $25^\circ\text{C}$



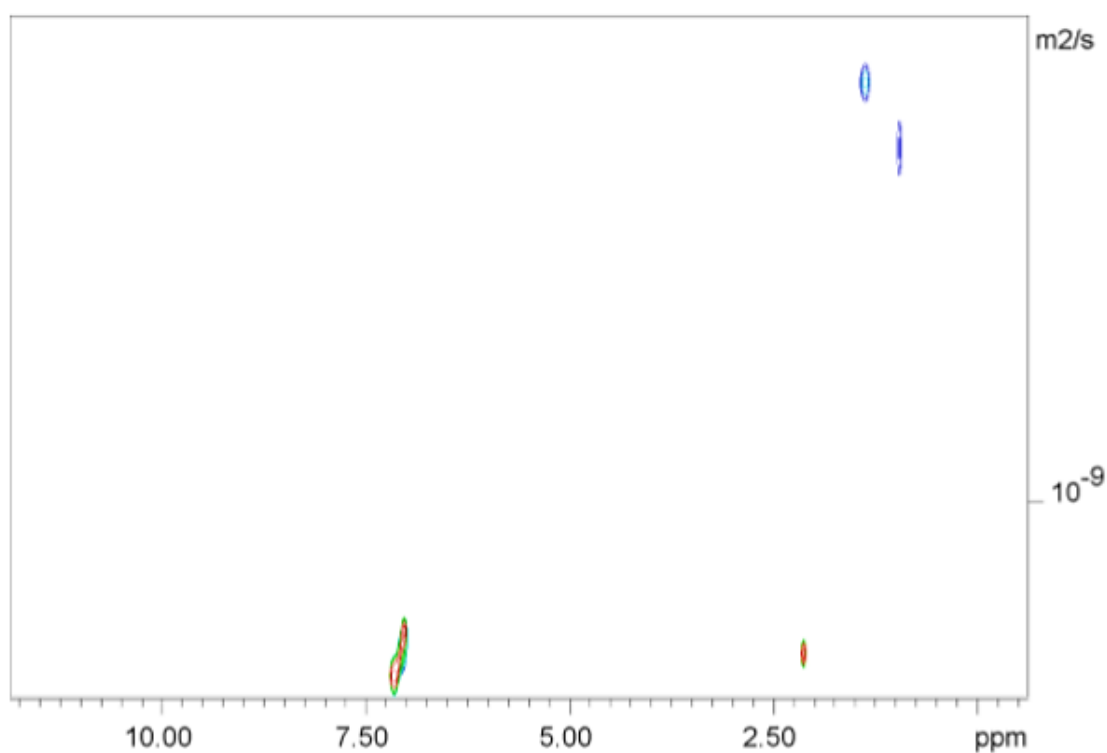
**Slika D13a.** Reprezentativni spektar  $^1\text{H}$  NMR uzorka asfaltena VO4 ( $\gamma = 0,22 \text{ g L}^{-1}$ ) izoliranog iz vakuumskog ostatka nafte **2** snimljen u toluenu- $\text{d}_8$  pri 400 MHz i  $25^\circ\text{C}$



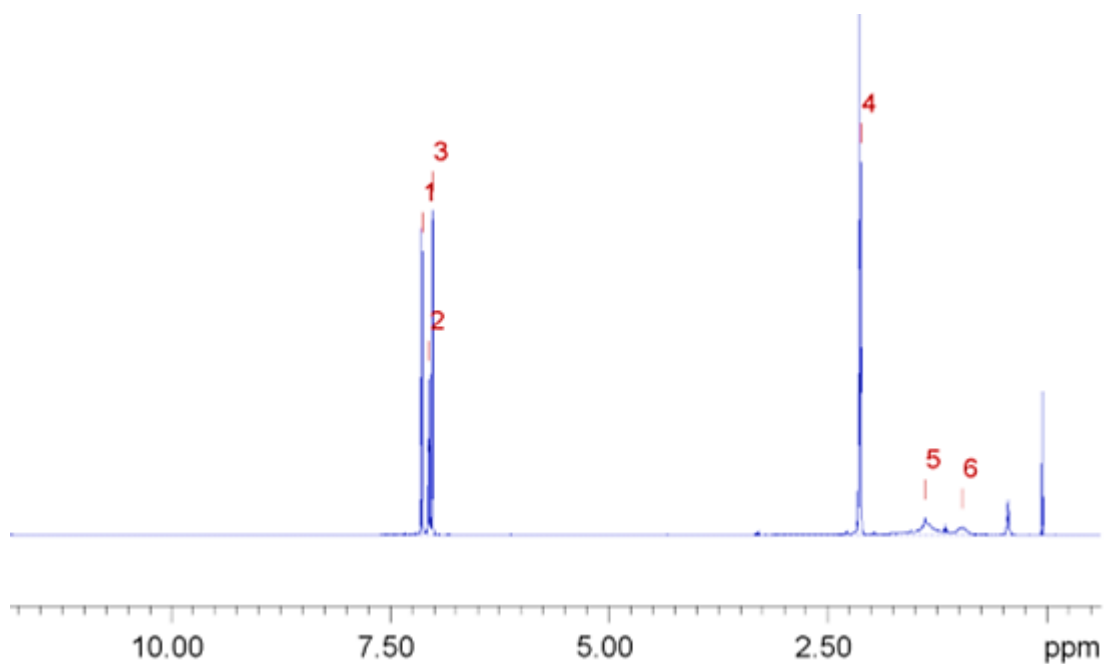
**Slika D13b.** Reprezentativni spektar DOSY NMR uzorka asfaltena VO4 ( $\gamma = 0,22 \text{ g L}^{-1}$ ) izoliranog iz vakuumskog ostatka nafte **2** snimljen u toluenu- $\text{d}_8$  pri 400 MHz i  $25^\circ\text{C}$



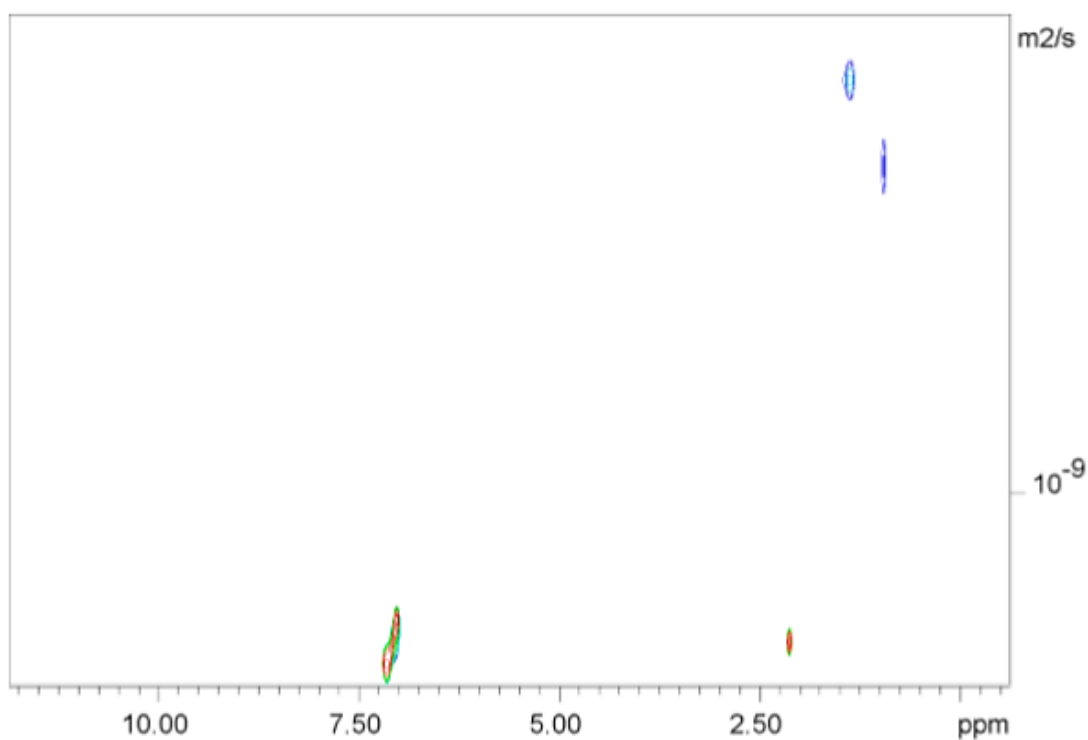
**Slika D14a.** Reprezentativni spektar  $^1\text{H}$  NMR uzorka asfaltena VO5 ( $\gamma = 0,50 \text{ g L}^{-1}$ ) izoliranog iz vakuumskog ostatka nafte **2** snimljen u toluenu- $\text{d}_8$  pri 400 MHz i  $25^\circ\text{C}$



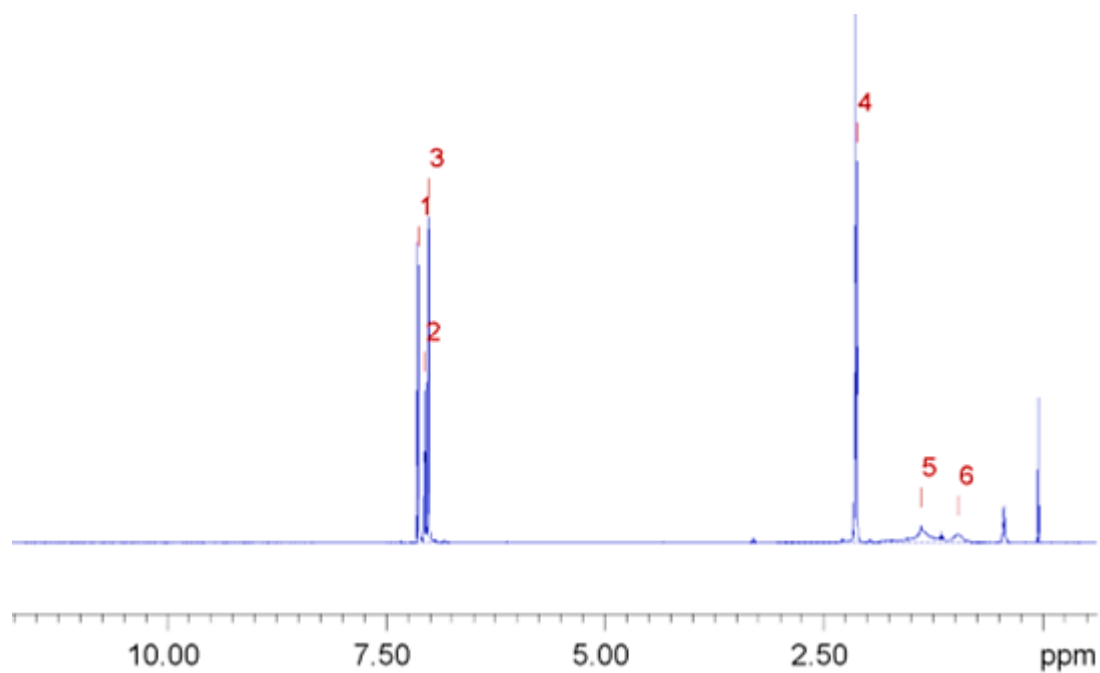
**Slika D14b.** Reprezentativni spektar DOSY NMR uzorka asfaltena VO5 ( $\gamma = 0,50 \text{ g L}^{-1}$ ) izoliranog iz vakuumskog ostatka nafte **2** snimljen u toluenu- $\text{d}_8$  pri 400 MHz i  $25^\circ\text{C}$



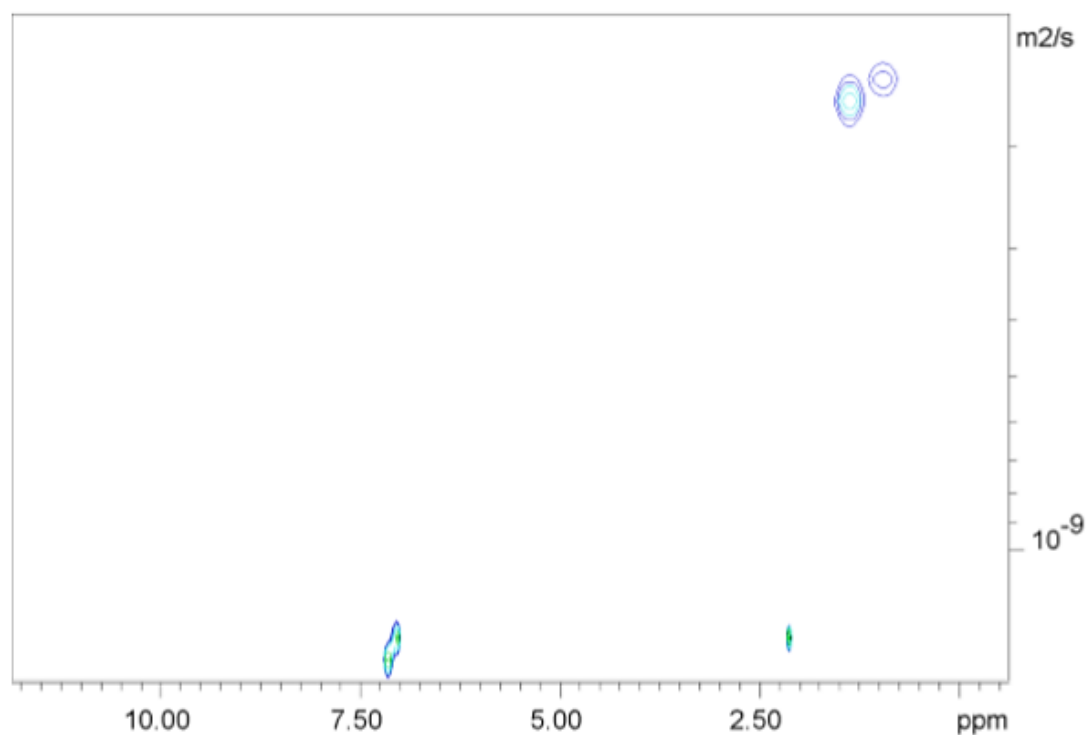
**Slika D15a.** Reprezentativni spektar  $^1\text{H}$  NMR uzorka asfaltena VO6 ( $\gamma = 1,04 \text{ g L}^{-1}$ ) izoliranog iz vakuumskog ostatka nafte **2** snimljen u toluenu- $\text{d}_8$  pri 400 MHz i  $25^\circ\text{C}$



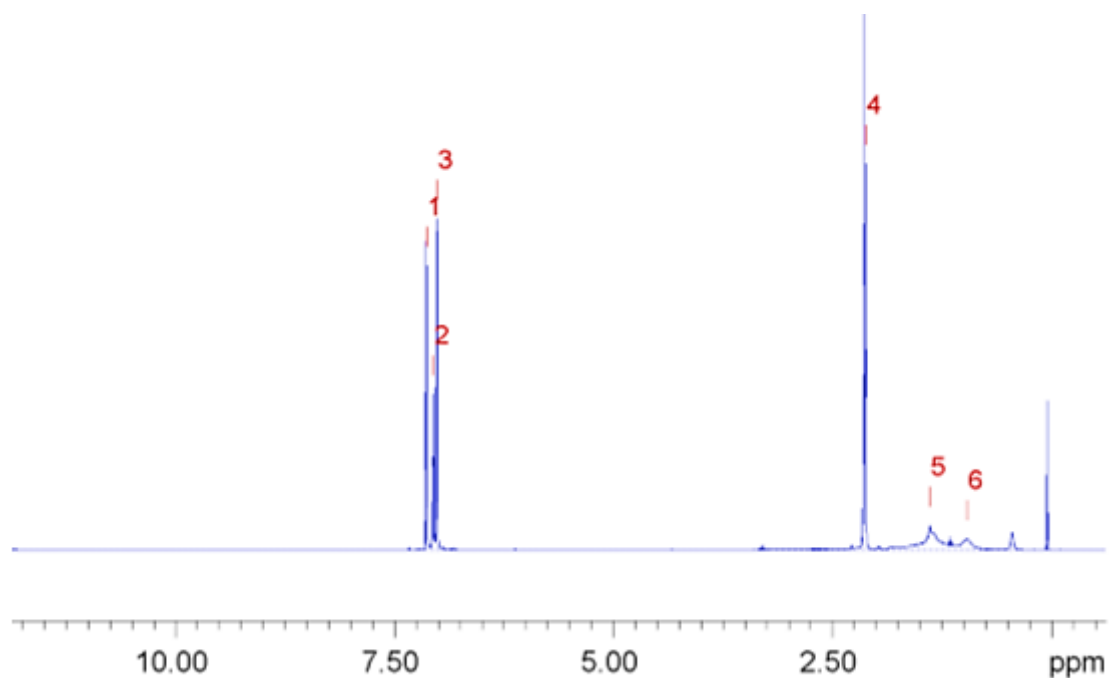
**Slika D15b.** Reprezentativni spektar DOSY NMR uzorka asfaltena VO6 ( $\gamma = 1,04 \text{ g L}^{-1}$ ) izoliranog iz vakuumskog ostatka nafte **2** snimljen u toluenu- $\text{d}_8$  pri 400 MHz i  $25^\circ\text{C}$



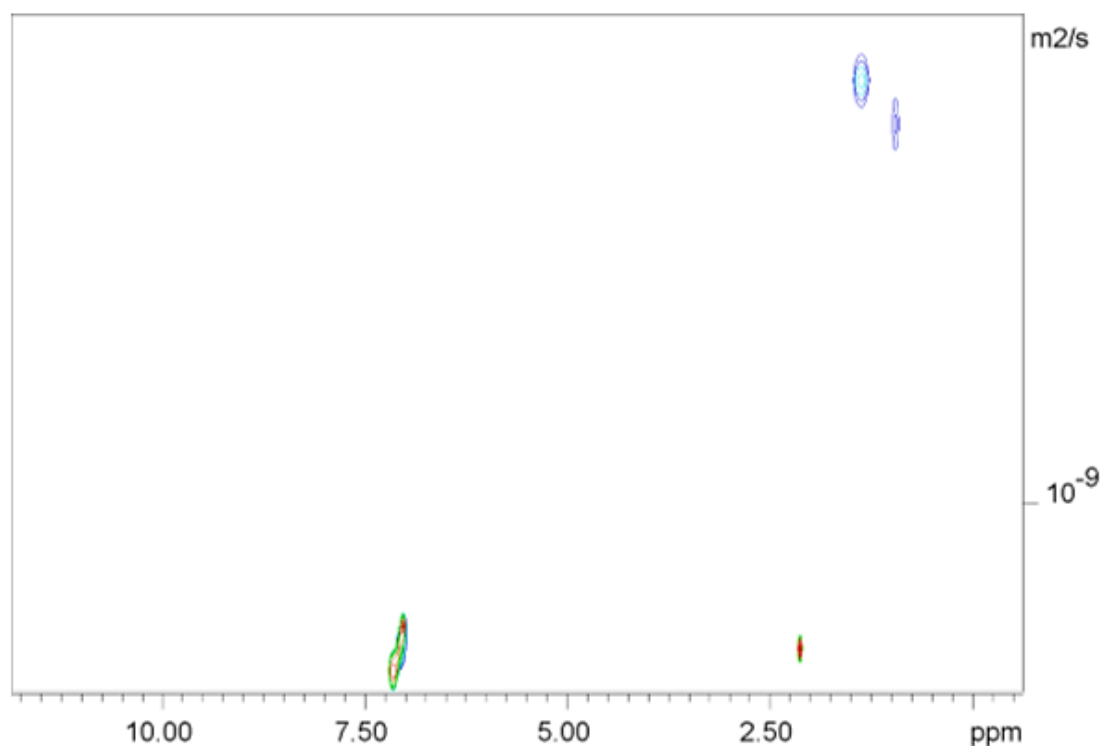
**Slika D16a.** Reprezentativni spektar  $^1\text{H}$  NMR uzorka asfaltena VO7 ( $\gamma = 2,20 \text{ g L}^{-1}$ ) izoliranog iz vakuumskog ostatka nafte **2** snimljen u toluenu- $\text{d}_8$  pri 400 MHz i  $25^\circ\text{C}$



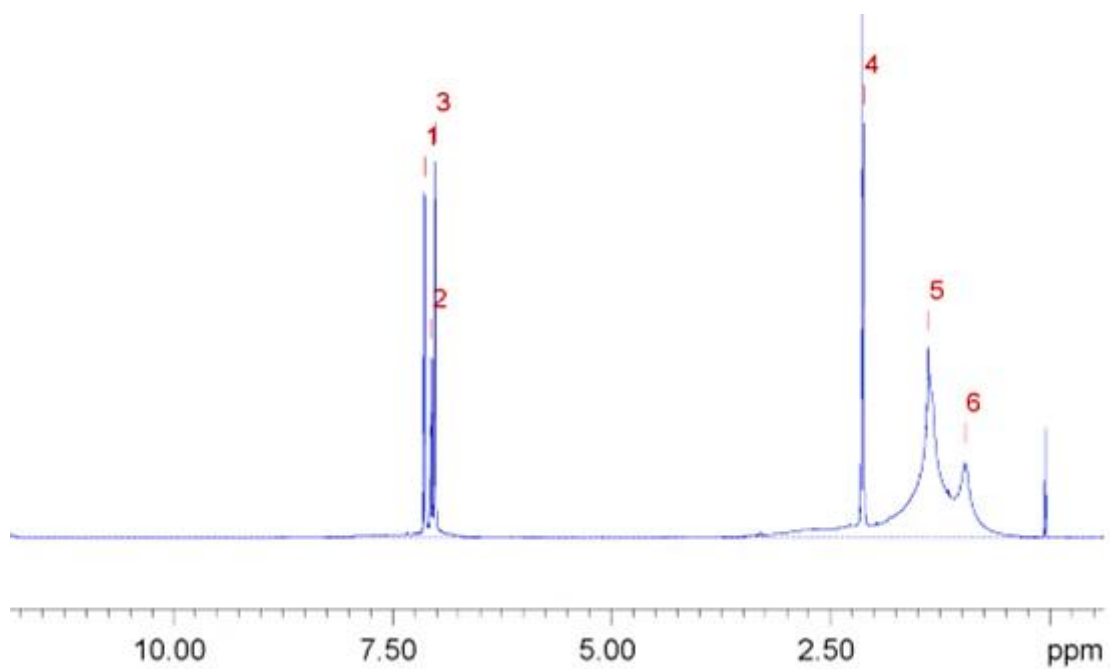
**Slika D16b.** Reprezentativni spektar DOSY NMR uzorka asfaltena VO7 ( $\gamma = 2,20 \text{ g L}^{-1}$ ) izoliranog iz vakuumskog ostatka nafte **2** snimljen u toluenu- $\text{d}_8$  pri 400 MHz i  $25^\circ\text{C}$



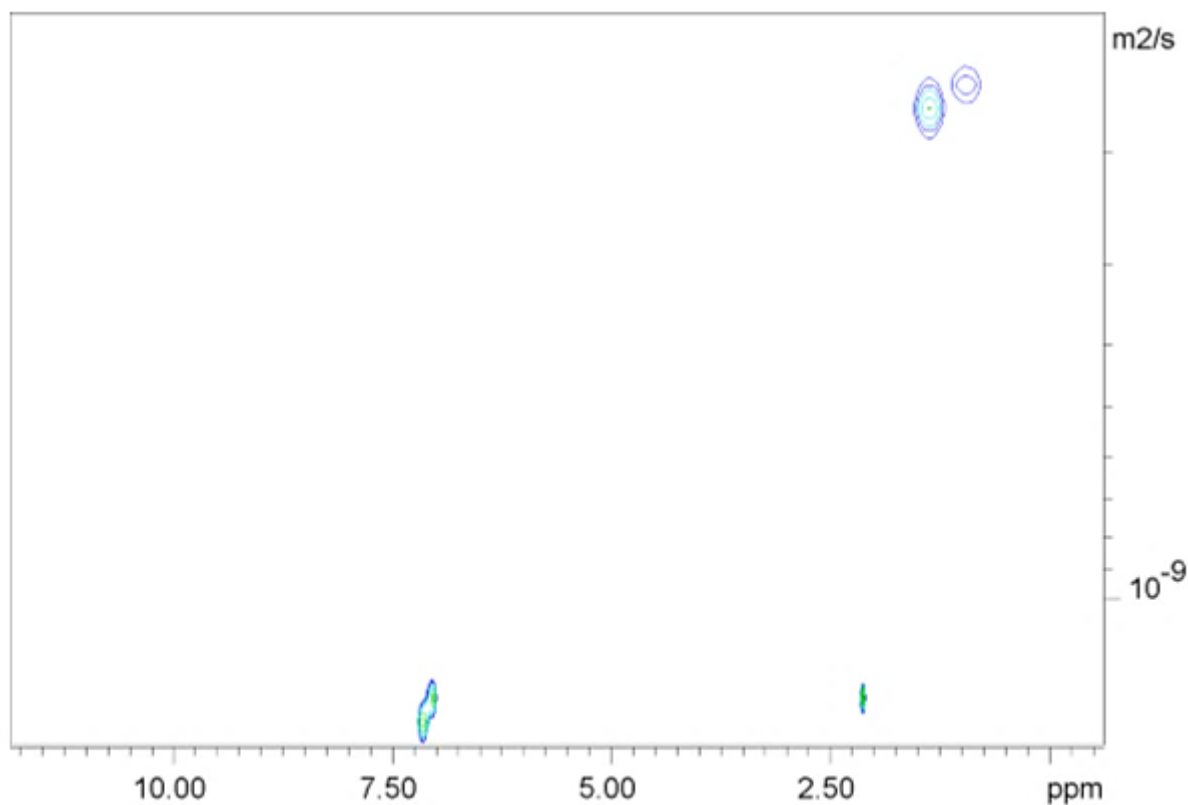
**Slika D17a.** Reprezentativni spektar  $^1\text{H}$  NMR uzorka asfaltena VO8 ( $\gamma = 10,02 \text{ g L}^{-1}$ ) izoliranog iz vakuumskog ostatka nafte 2 snimljen u toluenu- $\text{d}_8$  pri 400 MHz i  $25^\circ\text{C}$



**Slika D17b.** Reprezentativni spektar DOSY NMR uzorka asfaltena VO8 ( $\gamma = 10,02 \text{ g L}^{-1}$ ) izoliranog iz vakuumskog ostatka nafte 2 snimljen u toluenu- $\text{d}_8$  pri 400 MHz i  $25^\circ\text{C}$



**Slika D18a.** Reprezentativni spektar  $^1\text{H}$  NMR uzorka asfaltena VO10 ( $\gamma = 41,50 \text{ g L}^{-1}$ ) izoliranog iz vakuumskog ostatka nafte **2** snimljen u toluenu- $\text{d}_8$  pri 400 MHz i  $25^\circ\text{C}$



**Slika D18b.** Reprezentativni spektar DOSY NMR uzorka asfaltena VO10 ( $\gamma = 41,50 \text{ g L}^{-1}$ ) izoliranog iz vakuumskog ostatka nafte **2** snimljen u toluenu- $\text{d}_8$  pri 400 MHz i  $25^\circ\text{C}$

**Tablica D2.** Difuzijski koeficijenti ( $D$ )<sup>a</sup> uzorka asfaltena S9 s različitim masenim udjelima V (IV), pri 400, 500 i 700 MHz.

| $\delta$ / ppm | $D / 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ |           |           | $\nu_0$ /MHz |
|----------------|-------------------------------------------|-----------|-----------|--------------|
|                | S9                                        | S9 + 1% V | S9 + 2% V |              |
| 0,9            | 1,62                                      | 1,72      | 1,74      | <b>400</b>   |
| 1,3            | 1,47                                      | 1,46      | 1,58      |              |
| 7,05           | 17,7                                      | 22,1      | 21,8      |              |
| 0,9            | 2,95                                      | 3,25      | 3,33      | <b>500</b>   |
| 1,3            | 2,87                                      | 3,27      | 3,18      |              |
| 7,05           | 10,5                                      | 20,8      | 20,6      |              |
| 0,9            | 4,81                                      | 5,09      | 5,21      | <b>700</b>   |
| 1,3            | 4,70                                      | 4,97      | 5,13      |              |
| 7,05           | 28,1                                      | 31,9      | 31,1      |              |

<sup>a</sup>pri 400 MHz: za 0,9 ppm  $\sigma < 0,04 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; za 1,3 ppm  $\sigma < 0,02 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; za 7,05 ppm  $\sigma < 6,9 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

pri 500 MHz: za 0,9 ppm  $\sigma < 0,06 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; za 1,3 ppm  $\sigma < 0,02 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; za 7,05 ppm  $\sigma < 0,46 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

pri 700 MHz: za 0,9 ppm  $\sigma < 0,14 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; za 1,3 ppm  $\sigma < 0,17 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; za 7,05 ppm  $\sigma < 1,57 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

**Tablica D3.** Difuzijski koeficijenti ( $D$ )<sup>a</sup> uzorka asfaltena AO9 s različitim masenim udjelima V(IV), pri 400, 500 i 700 MHz.

| $\delta$ / ppm | $D / 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ |            |            | $\nu_0$ /MHz |
|----------------|-------------------------------------------|------------|------------|--------------|
|                | AO9                                       | AO9 + 1% V | AO9 + 2% V |              |
| 0,9            | 1,87                                      | 2,01       | 2,38       | <b>400</b>   |
| 1,3            | 1,93                                      | 1,88       | 2,25       |              |
| 7,05           | 18,0                                      | 22,4       | 21,5       |              |
| 0,9            | 3,19                                      | 3,52       | 3,80       | <b>500</b>   |
| 1,3            | 3,46                                      | 3,86       | 3,99       |              |
| 7,05           | 18,5                                      | 21,2       | 21,2       |              |
| 0,9            | 5,08                                      | 5,41       | 5,76       | <b>700</b>   |
| 1,3            | 5,28                                      | 5,49       | 5,98       |              |
| 7,05           | 28,0                                      | 31,1       | 31,7       |              |

<sup>a</sup>pri 400 MHz: za 0,9 ppm  $\sigma < 0,21 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; za 1,3 ppm  $\sigma < 0,20 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; za 7,05 ppm  $\sigma < 0,81 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

pri 500 MHz: za 0,9 ppm  $\sigma < 0,10 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; za 1,3 ppm  $\sigma < 0,08 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; za 7,05 ppm  $\sigma < 0,56 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

pri 700 MHz: za 0,9 ppm  $\sigma < 0,08 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; za 1,3 ppm  $\sigma < 0,10 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; za 7,05 ppm  $\sigma < 0,86 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

**Tablica D4.** Difuzijski koeficijenti ( $D$ )<sup>a</sup> uzorka asfaltena VO9 s različitim masenim udjelima V(IV), pri 400, 500 i 700 MHz.

| $\delta$ / ppm | $D / 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ |            |            | $\nu_0$ /MHz |
|----------------|-------------------------------------------|------------|------------|--------------|
|                | VO9                                       | VO9 + 1% V | VO9 + 2% V |              |
| 0,9            | 2,61                                      | 2,53       | 2,52       | <b>400</b>   |
| 1,3            | 2,61                                      | 2,61       | 2,52       |              |
| 7,05           | 22,6                                      | 22,0       | 21,2       |              |
| 0,9            | 3,68                                      | 3,25       | 3,33       | <b>500</b>   |
| 1,3            | 4,11                                      | 3,27       | 3,18       |              |
| 7,05           | 19,3                                      | 20,8       | 20,6       |              |
| 0,9            | 5,76                                      | 6,05       | 6,35       | <b>700</b>   |
| 1,3            | 6,05                                      | 6,26       | 6,68       |              |
| 7,05           | 28,0                                      | 31,2       | 31,7       |              |

<sup>a</sup>pri 400 MHz: za 0,9 ppm  $\sigma < 0,75 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; za 1,3 ppm  $\sigma < 0,24 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; za 7,05 ppm  $\sigma < 0,46 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

pri 500 MHz: za 0,9 ppm  $\sigma < 0,11 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; za 1,3 ppm  $\sigma < 0,14 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; za 7,05 ppm  $\sigma < 0,27 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

pri 700 MHz: za 0,9 ppm  $\sigma < 0,20 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; za 1,3 ppm  $\sigma < 0,20 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; za 7,05 ppm  $\sigma < 0,97 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

**Tablica D5.** Difuzijski koeficijenti ( $D$ )<sup>a</sup> uzorka asfaltena S9 s različitim masenim udjelima Fe(III), pri 400, 500 i 700 MHz.

| $\delta$ / ppm | $D / 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ |            |            | $\nu_0$ /MHz |
|----------------|-------------------------------------------|------------|------------|--------------|
|                | S9                                        | S9 + 1% Fe | S9 + 2% Fe |              |
| 0,9            | 1,62                                      | 1,66       | 1,61       | <b>400</b>   |
| 1,3            | 1,47                                      | 1,51       | 1,52       |              |
| 7,01           | 21,0                                      | 20,6       | 20,8       |              |
| 0,9            | 2,95                                      | 3,16       | 3,31       | <b>500</b>   |
| 1,3            | 2,87                                      | 3,09       | 3,19       |              |
| 7,05           | 10,5                                      | 19,4       | 21,9       |              |
| 0,9            | 4,81                                      | 5,02       | 5,15       | <b>700</b>   |
| 1,3            | 4,70                                      | 5,01       | 5,11       |              |
| 7,05           | 28,1                                      | 31,8       | 31,0       |              |

<sup>a</sup>pri 400 MHz: za 0,9 ppm  $\sigma < 0,06 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; za 1,3 ppm  $\sigma < 0,05 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; za 7,05 ppm  $\sigma < 2,04 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

pri 500 MHz: za 0,9 ppm  $\sigma < 0,06 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; za 1,3 ppm  $\sigma < 0,02 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; za 7,05 ppm  $\sigma < 0,46 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

pri 700 MHz: za 0,9 ppm  $\sigma < 0,14 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; za 1,3 ppm  $\sigma < 0,17 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; za 7,05 ppm  $\sigma < 1,57 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

**Tablica D6.** Difuzijski koeficijenti ( $D$ )<sup>a</sup> uzorka asfaltena AO9 s različitim masenim udjelima Fe(III), pri 400, 500 i 700 MHz.

| $\delta$ / ppm | $D / 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ |             |             | $\nu_0$ /MHz |
|----------------|-------------------------------------------|-------------|-------------|--------------|
|                | AO9                                       | AO9 + 1% Fe | AO9 + 2% Fe |              |
| 0,9            | 1,87                                      | 1,83        | 1,69        | <b>400</b>   |
| 1,3            | 1,93                                      | 1,78        | 1,75        |              |
| 7,01           | 20,6                                      | 20,7        | 20,3        |              |
| 0,9            | 3,19                                      | 3,33        | 3,35        | <b>500</b>   |
| 1,3            | 3,46                                      | 3,54        | 3,34        |              |
| 7,05           | 18,5                                      | 21,7        | 21,1        |              |
| 0,9            | 5,08                                      | 5,29        | 5,59        | <b>700</b>   |
| 1,3            | 5,28                                      | 5,38        | 5,67        |              |
| 7,05           | 28,0                                      | 31,8        | 31,5        |              |

<sup>a</sup>pri 400 MHz: za 0,9 ppm  $\sigma < 0,03 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; za 1,3 ppm  $\sigma < 0,09 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; za 7.05 ppm  $\sigma < 1,63 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

pri 500 MHz: za 0,9 ppm  $\sigma < 0,10 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; za 1,3 ppm  $\sigma < 0,08 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; za 7,05 ppm  $\sigma < 0,56 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

pri 700 MHz: za 0,9 ppm  $\sigma < 0,08 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; za 1,3 ppm  $\sigma < 0,10 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; za 7,05 ppm  $\sigma < 0,86 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

**Tablica D7.** Difuzijski koeficijenti ( $D$ )<sup>a</sup> uzorka asfaltena VO9 s različitim masenim udjelima Fe(III), pri 400, 500 i 700 MHz.

| $\delta$ / ppm | $D / 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ |             |             | $\nu_0$ /MHz |
|----------------|-------------------------------------------|-------------|-------------|--------------|
|                | VO9                                       | VO9 + 1% Fe | VO9 + 2% Fe |              |
| 0,9            | 2,61                                      | 2,39        | 2,38        | <b>400</b>   |
| 1,3            | 2,61                                      | 2,36        | 2,07        |              |
| 7,05           | 22,6                                      | 21,5        | 21,1        |              |
| 0,9            | 3,68                                      | 3,84        | 4,02        | <b>500</b>   |
| 1,3            | 4,11                                      | 4,11        | 3,70        |              |
| 7,05           | 19,3                                      | 21,4        | 23,0        |              |
| 0,9            | 5,76                                      | 6,05        | 6,35        | <b>700</b>   |
| 1,3            | 6,05                                      | 6,26        | 6,68        |              |
| 7,05           | 28,0                                      | 31,2        | 31,7        |              |

<sup>a</sup>pri 400 MHz: za 0,9 ppm  $\sigma < 0,11 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; za 1,3 ppm  $\sigma < 0,12 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; za 7.05 ppm  $\sigma < 1,41 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

pri 500 MHz: za 0,9 ppm  $\sigma < 0,11 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; za 1,3 ppm  $\sigma < 0,14 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; za 7,05 ppm  $\sigma < 0,27 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

pri 700 MHz: za 0,9 ppm  $\sigma < 0,20 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; za 1,3 ppm  $\sigma < 0,20 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; za 7,05 ppm  $\sigma < 0,97 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

**Tablica D8.** Difuzijski koeficijenti ( $D$ )<sup>a</sup> uzorka asfaltena S9 s različitim masenim udjelima Ni(II), pri 400, 500 i 700 MHz.

| $\delta$ / ppm | $D / 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ |            |            | $\nu_0$ /MHz |
|----------------|-------------------------------------------|------------|------------|--------------|
|                | S9                                        | S9 + 1% Ni | S9 + 2% Ni |              |
| 0,9            | 1,62                                      | 1,67       | 1,76       | <b>400</b>   |
| 1,3            | 1,47                                      | 1,49       | 1,60       |              |
| 7,05           | 17,7                                      | 16,1       | 16,4       |              |
| 0,9            | 2,95                                      | 2,94       | 3,03       | <b>500</b>   |
| 1,3            | 2,87                                      | 2,73       | 3,27       |              |
| 7,05           | 10,5                                      | 2,79       | 4,07       |              |
| 0,9            | 4,81                                      | 5,01       | 5,09       | <b>700</b>   |
| 1,3            | 4,70                                      | 5,04       | 5,02       |              |
| 7,05           | 28,1                                      | 27,1       | 20,7       |              |

<sup>a</sup>pri 400 MHz: za 0,9 ppm  $\sigma < 0,04 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; za 1,3 ppm  $\sigma < 0,03 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; za 7,05 ppm  $\sigma < 0,56 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

pri 500 MHz: za 0,9 ppm  $\sigma < 0,06 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; za 1,3 ppm  $\sigma < 0,02 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; za 7,05 ppm  $\sigma < 0,46 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

pri 700 MHz: za 0,9 ppm  $\sigma < 0,14 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; za 1,3 ppm  $\sigma < 0,17 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; za 7,05 ppm  $\sigma < 1,57 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

**Tablica D9.** Difuzijski koeficijenti ( $D$ )<sup>a,b</sup> uzorka asfaltena AO9 s različitim masenim udjelima Ni(II), pri 400, 500 i 700 MHz.

| $\delta$ / ppm | $D / 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ |             |             | $\nu_0$ /MHz |
|----------------|-------------------------------------------|-------------|-------------|--------------|
|                | AO9                                       | AO9 + 1% Ni | AO9 + 2% Ni |              |
| 0,9            | 1,87                                      | 1,88        | 1,92        | <b>400</b>   |
| 1,3            | 1,93                                      | 1,87        | 1,85        |              |
| 7,05           | 18,0                                      | 17,9        | 16,4        |              |
| 0,9            | 3,19                                      | 3,47        | 3,79        | <b>500</b>   |
| 1,3            | 3,46                                      | 3,78        | 3,60        |              |
| 7,05           | 18,5                                      | 19,4        | 11,9        |              |
| 0,9            | 5,08                                      | 5,28        | 5,56        | <b>700</b>   |
| 1,3            | 5,28                                      | 5,52        | 5,86        |              |
| 7,05           | 28,0                                      | 27,9        | 27,9        |              |

<sup>b</sup>pri 400 MHz: za 0,9 ppm  $\sigma < 0,05 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; za 1,3 ppm  $\sigma < 0,02 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; za 7,05 ppm  $\sigma < 0,50 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

pri 500 MHz: za 0,9 ppm  $\sigma < 0,10 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; za 1,3 ppm  $\sigma < 0,08 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; za 7,05 ppm  $\sigma < 0,56 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

pri 700 MHz: za 0,9 ppm  $\sigma < 0,08 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; za 1,3 ppm  $\sigma < 0,10 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; za 7,05 ppm  $\sigma < 0,86 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

**Tablica D10.** Difuzijski koeficijenti ( $D$ )<sup>a</sup> uzorka asfaltena VO9 s različitim masenim udjelima Ni(II), pri 400, 500 i 700 MHz.

| $\delta$ / ppm | $D / 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ |             |             | $\nu_0$ /MHz |
|----------------|-------------------------------------------|-------------|-------------|--------------|
|                | VO9                                       | VO9 + 1% Ni | VO9 + 2% Ni |              |
| 0,9            | 2,61                                      | 2,58        | 2,41        | <b>400</b>   |
| 1,3            | 2,61                                      | 2,71        | 2,53        |              |
| 7,05           | 22,6                                      | 19,0        | 19,7        |              |
| 0,9            | 3,68                                      | 2,94        | 3,03        | <b>500</b>   |
| 1,3            | 4,11                                      | 2,73        | 3,27        |              |
| 7,05           | 19,3                                      | 27,9        | 4,07        |              |
| 0,9            | 5,76                                      | 6,20        | 6,39        | <b>700</b>   |
| 1,3            | 6,05                                      | 6,54        | 6,64        |              |
| 7,05           | 28,0                                      | 28,9        | 30,4        |              |

<sup>a</sup>pri 400 MHz: za 0,9 ppm  $\sigma < 0,21 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; za 1,3 ppm  $\sigma < 0,19 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; za 7,05 ppm  $\sigma < 0,63 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

pri 500 MHz: za 0,9 ppm  $\sigma < 0,11 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; za 1,3 ppm  $\sigma < 0,14 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; za 7,05 ppm  $\sigma < 0,27 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

pri 700 MHz: za 0,9 ppm  $\sigma < 0,20 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; za 1,3 ppm  $\sigma < 0,20 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; za 7,05 ppm  $\sigma < 0,97 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

**Tablica D11.** Longitudinalno vrijeme relaksacije ( $T_1$ ) asfaltena S9 s različitim masenim udjelima V (IV), pri 400, 500 i 700 MHz.

| Uzorak     | $w$ (V) / % | $T_1$ / s |         | $\nu_0$ /MHz |
|------------|-------------|-----------|---------|--------------|
|            |             | 0,9 ppm   | 1,3 ppm |              |
| S9         | 0,04        | 0,731     | 0,608   | <b>400</b>   |
| S9 + 1 % V | 1,00        | 0,549     | 0,428   |              |
| S9 + 2 % V | 2,00        | 0,481     | 0,404   |              |
| S9         | 0,04        | 0,938     | 0,735   | <b>500</b>   |
| S9 + 1 % V | 1,00        | 0,785     | 0,596   |              |
| S9 + 2 % V | 2,00        | 0,597     | 0,502   |              |
| S9         | 0,04        | 1,273     | 0,914   | <b>700</b>   |
| S9 + 1 % V | 1,00        | 0,000     | 0,676   |              |
| S9 + 2 % V | 2,00        | 0,847     | 0,645   |              |

**Tablica D12.** Longitudinalno vrijeme relaksacije ( $T_1$ ) asfaltna AO9 s različitim masenim udjelima V (IV), pri 400, 500 i 700 MHz.

| Uzorak      | $w$ (V) / % | $T_1$ / s |         | $\nu_0$ /MHz |
|-------------|-------------|-----------|---------|--------------|
|             |             | 0,9 ppm   | 1,3 ppm |              |
| AO9         | 0,06        | 0,738     | 0,607   | 400          |
| AO9 + 1 % V | 1,00        | 0,521     | 0,419   |              |
| AO9 + 2 % V | 2,00        | 0,490     | 0,395   |              |
| AO9         | 0,06        | 1,067     | 0,786   | 500          |
| AO9 + 1 % V | 1,00        | 0,779     | 0,589   |              |
| AO9 + 2 % V | 2,00        | 0,679     | 0,540   |              |
| AO9         | 0,06        | 1,307     | 0,922   | 700          |
| AO9 + 1 % V | 1,00        | 1,030     | 0,710   |              |
| AO9 + 2 % V | 2,00        | 1,000     | 0,690   |              |

**Tablica D13.** Longitudinalno vrijeme relaksacije ( $T_1$ ) asfaltna VO9 s različitim masenim udjelima V (IV), pri 400, 500 i 700 MHz.

| Uzorak      | $w$ (V) / % | $T_1$ / s |         | $\nu_0$ /MHz |
|-------------|-------------|-----------|---------|--------------|
|             |             | 0,9 ppm   | 1,3 ppm |              |
| VO9         | 0,05        | 0,761     | 0,596   | 400          |
| VO9 + 1 % V | 1,00        | 0,466     | 0,349   |              |
| VO9 + 2 % V | 2,00        | 0,335     | 0,36    |              |
| VO9         | 0,05        | 1,067     | 0,767   | 500          |
| VO9 + 1 % V | 1,00        | 0,791     | 0,587   |              |
| VO9 + 2 % V | 2,00        | 0,583     | 0,466   |              |
| VO9         | 0,05        | 1,353     | 0,886   | 700          |
| VO9 + 1 % V | 1,00        | 0,995     | 0,684   |              |
| VO9 + 2 % V | 2,00        | 0,000     | 0,653   |              |

**Tablica D14.** Longitudinalno vrijeme relaksacije ( $T_1$ ) asfaltna S9 s različitim masenim udjelima Fe (III), pri 400, 500 i 700 MHz.

| Uzorak      | $w$ (Fe) / % | $T_1$ / s |         | $\nu_0$ /MHz |
|-------------|--------------|-----------|---------|--------------|
|             |              | 0,9 ppm   | 1,3 ppm |              |
| S9          | 0,02         | 0,731     | 0,608   | 400          |
| S9 + 1 % Fe | 1,00         | 0,437     | 0,384   |              |
| S9 + 2 % Fe | 2,00         | 0,440     | 0,387   |              |
| S9          | 0,02         | 0,938     | 0,735   | 500          |
| S9 + 1 % Fe | 1,00         | 0,538     | 0,464   |              |
| S9 + 2 % Fe | 2,00         | 0,531     | 0,450   |              |
| S9          | 0,02         | 1,273     | 0,914   | 700          |
| S9 + 1 % Fe | 1,00         | 0,785     | 0,599   |              |
| S9 + 2 % Fe | 2,00         | 0,708     | 0,581   |              |

**Tablica D15.** Longitudinalno vrijeme relaksacije ( $T_1$ ) asfaltena AO9 s različitim masenim udjelima Fe (III), pri 400, 500 i 700 MHz.

| Uzorak       | w (Fe) / % | $T_1$ / s |         | $\nu_0$ /MHz |
|--------------|------------|-----------|---------|--------------|
|              |            | 0,9 ppm   | 1,3 ppm |              |
| AO9          | 0,02       | 0,738     | 0,607   | 400          |
| AO9 + 1 % Fe | 1,00       | 0,415     | 0,382   |              |
| AO9 + 2 % Fe | 2,00       | 0,417     | 0,383   |              |
| AO9          | 0,02       | 1,067     | 0,786   | 500          |
| AO9 + 1 % Fe | 1,00       | 0,589     | 0,487   |              |
| AO9 + 2 % Fe | 2,00       | 0,546     | 0,478   |              |
| AO9          | 0,02       | 1,307     | 0,922   | 700          |
| AO9 + 1 % Fe | 1,00       | 0,792     | 0,606   |              |
| AO9 + 2 % Fe | 2,00       | 0,753     | 0,581   |              |

**Tablica D16.** Longitudinalno vrijeme relaksacije ( $T_1$ ) asfaltena VO9 s različitim masenim udjelima Fe (III), pri 400, 500 i 700 MHz.

| Uzorak       | w (Fe) / % | $T_1$ / s |         | $\nu_0$ /MHz |
|--------------|------------|-----------|---------|--------------|
|              |            | 0,9 ppm   | 1,3 ppm |              |
| VO9          | 0,02       | 0,761     | 0,596   | 400          |
| VO9 + 1 % Fe | 1,00       | 0,402     | 0,356   |              |
| VO9 + 2 % Fe | 2,00       | 0,507     | 0,386   |              |
| VO9          | 0,02       | 1,067     | 0,767   | 500          |
| VO9 + 1 % Fe | 1,00       | 0,642     | 0,522   |              |
| VO9 + 2 % Fe | 2,00       | 0,476     | 0,401   |              |
| VO9          | 0,02       | 1,353     | 0,886   | 700          |
| VO9 + 1 % Fe | 1,00       | 0,821     | 0,613   |              |
| VO9 + 2 % Fe | 2,00       | 0,794     | 0,592   |              |

**Tablica D17.** Longitudinalno vrijeme relaksacije ( $T_1$ ) asfaltena S9 s različitim masenim udjelima Ni (II), pri 400, 500 i 700 MHz.

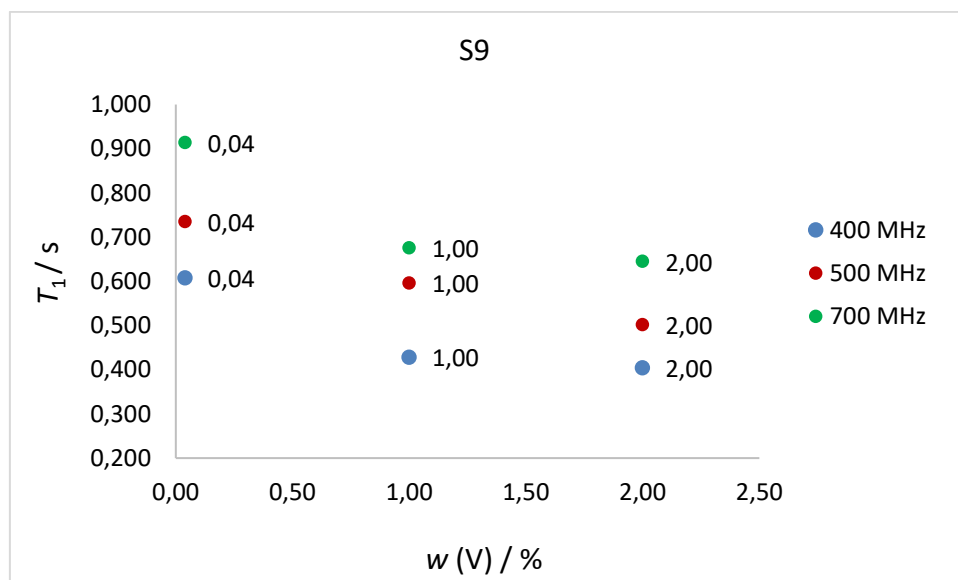
| Uzorak      | w (Ni) / % | $T_1$ / s |         | $\nu_0$ /MHz |
|-------------|------------|-----------|---------|--------------|
|             |            | 0,9 ppm   | 1,3 ppm |              |
| S9          | 0,01       | 0,731     | 0,608   | 400          |
| S9 + 1 % Ni | 1,00       | 0,714     | 0,599   |              |
| S9 + 2 % Ni | 2,00       | 0,747     | 0,601   |              |
| S9          | 0,01       | 0,938     | 0,735   | 500          |
| S9 + 1 % Ni | 1,00       | 0,890     | 0,718   |              |
| S9 + 2 % Ni | 2,00       | 0,905     | 0,794   |              |
| S9          | 0,01       | 1,273     | 0,914   | 700          |
| S9 + 1 % Ni | 1,00       | 1,360     | 0,944   |              |
| S9 + 2 % Ni | 2,00       | 1,350     | 1,050   |              |

**Tablica D18.** Longitudinalno vrijeme relaksacije ( $T_1$ ) asfaltena AO9 s različitim masenim udjelima Ni (II), pri 400, 500 i 700 MHz.

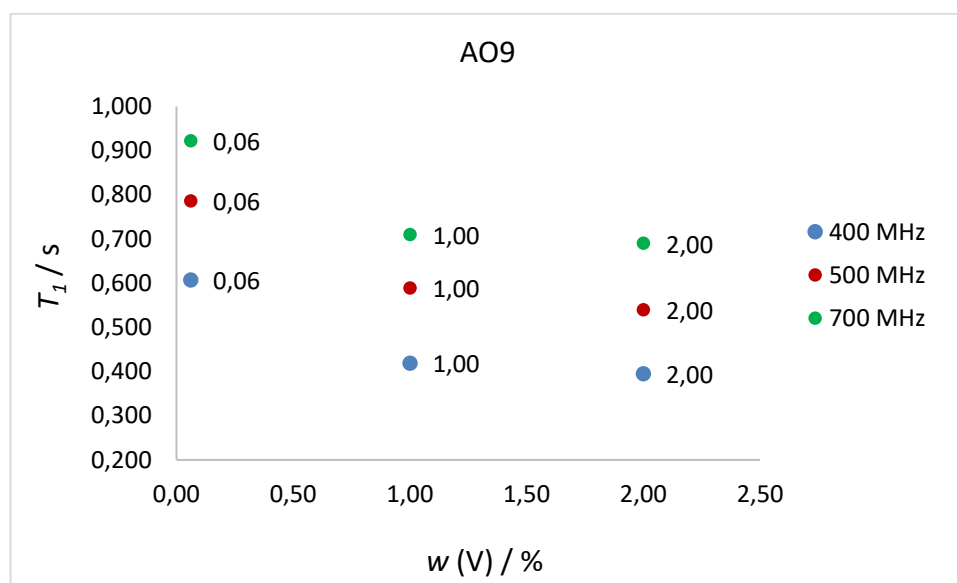
| Uzorak       | w (Ni) / % | $T_1$ / s |         | $\nu_0$ /MHz |
|--------------|------------|-----------|---------|--------------|
|              |            | 0,9 ppm   | 1,3 ppm |              |
| AO9          | 0,02       | 0,738     | 0,607   | 400          |
| AO9 + 1 % Ni | 1,00       | 0,768     | 0,616   |              |
| AO9 + 2 % Ni | 2,00       | 0,749     | 0,614   |              |
| AO9          | 0,02       | 1,067     | 0,786   | 500          |
| AO9 + 1 % Ni | 1,00       | 1,100     | 0,789   |              |
| AO9 + 2 % Ni | 2,00       | 0,869     | 0,697   |              |
| AO9          | 0,02       | 1,307     | 0,922   | 700          |
| AO9 + 1 % Ni | 1,00       | 1,330     | 0,920   |              |
| AO9 + 2 % Ni | 2,00       | 1,460     | 0,951   |              |

**Tablica D19.** Longitudinalno vrijeme relaksacije ( $T_1$ ) asfaltena VO9 s različitim masenim udjelima Ni (II), pri 400, 500 i 700 MHz.

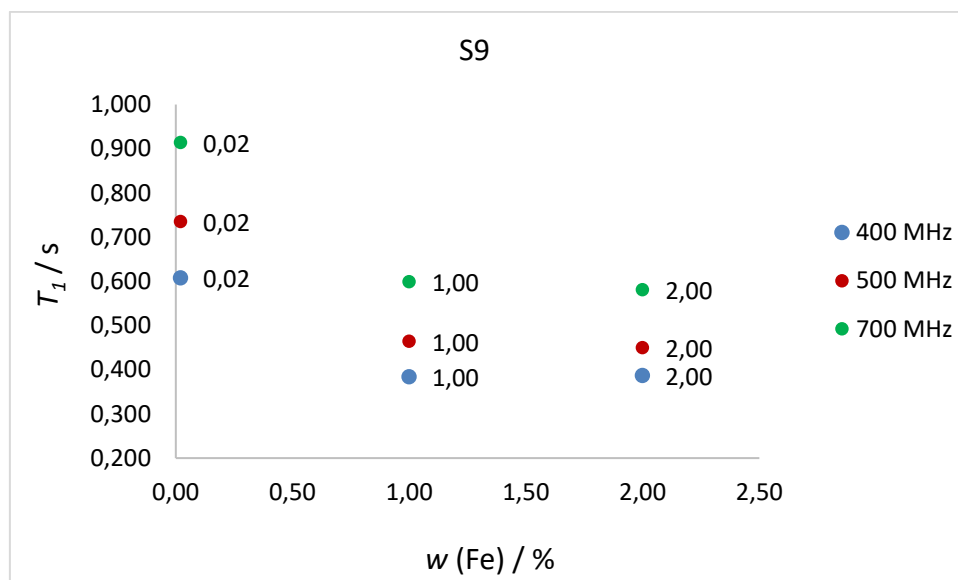
| Uzorak       | w (Ni) / % | $T_1$ / s |         | $\nu_0$ /MHz |
|--------------|------------|-----------|---------|--------------|
|              |            | 0,9 ppm   | 1,3 ppm |              |
| VO9          | 0,01       | 0,761     | 0,596   | 400          |
| VO9 + 1 % Ni | 1,00       | 0,783     | 0,657   |              |
| VO9 + 2 % Ni | 2,00       | 0,734     | 0,559   |              |
| VO9          | 0,01       | 1,067     | 0,767   | 500          |
| VO9 + 1 % Ni | 1,00       | 1,160     | 0,793   |              |
| VO9 + 2 % Ni | 2,00       | 0,875     | 0,655   |              |
| VO9          | 0,01       | 1,353     | 0,886   | 700          |
| VO9 + 1 % Ni | 1,00       | 1,490     | 0,936   |              |
| VO9 + 2 % Ni | 2,00       | 1,420     | 0,888   |              |



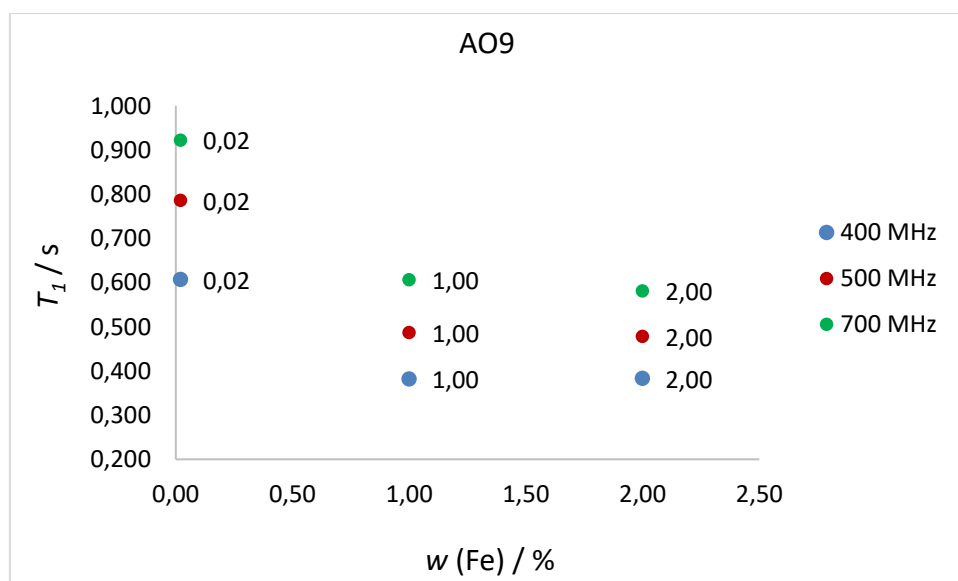
**Slika D19.** Ovisnost longitudinalnog vremena relaksacije uzorka asfaltena S9 ( $\delta = 1,3$  ppm) o masenom udjelu V (IV) pri 400, 500 i 700 MHz.



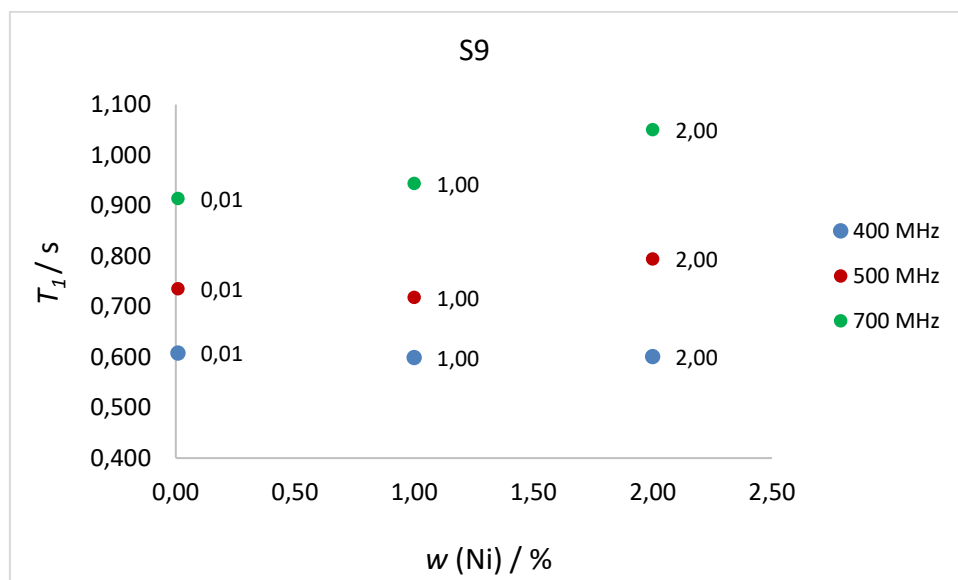
**Slika D20.** Ovisnost longitudinalnog vremena relaksacije uzorka asfaltena AO9 ( $\delta = 1,3$  ppm) o masenom udjelu V (IV) pri 400, 500 i 700 MHz.



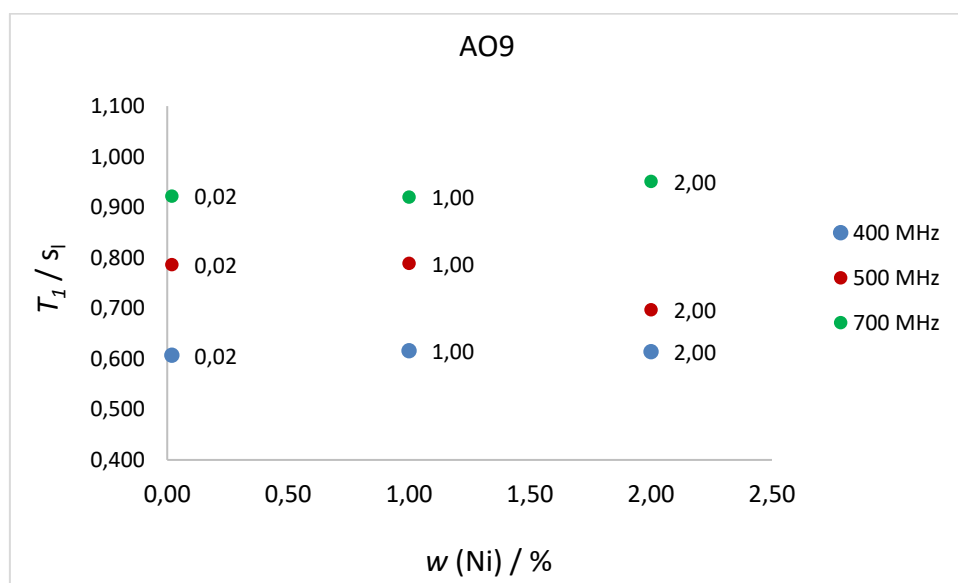
**Slika D21.** Ovisnost longitudinalnog vremena relaksacije uzorka asfaltena S9 ( $\delta = 1,3$  ppm) o masenom udjelu Fe (III) pri 400, 500 i 700 MHz.



**Slika D22.** Ovisnost longitudinalnog vremena relaksacije uzorka asfaltena AO9 ( $\delta = 1,3$  ppm) o masenom udjelu Fe (III) pri 400, 500 i 700 MHz.



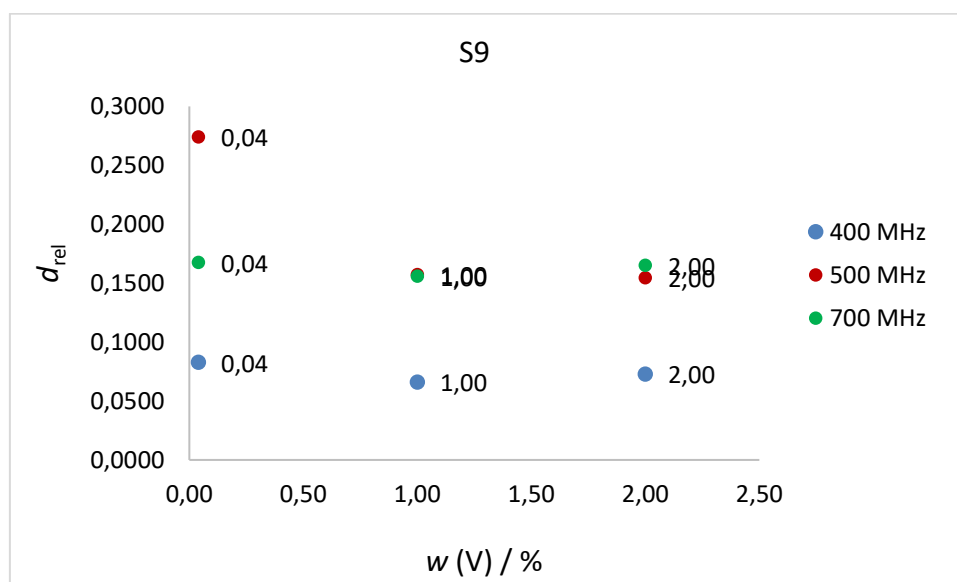
**Slika D23.** Ovisnost longitudinalnog vremena relaksacije uzorka asfaltena S9 ( $\delta = 1,3$  ppm) o masenom udjelu Ni (II) pri 400, 500 i 700 MHz.



**Slika D24.** Ovisnost longitudinalnog vremena relaksacije uzorka asfaltena AO9 ( $\delta = 1,3$  ppm) o masenom udjelu Ni (II) pri 400, 500 i 700 MHz.

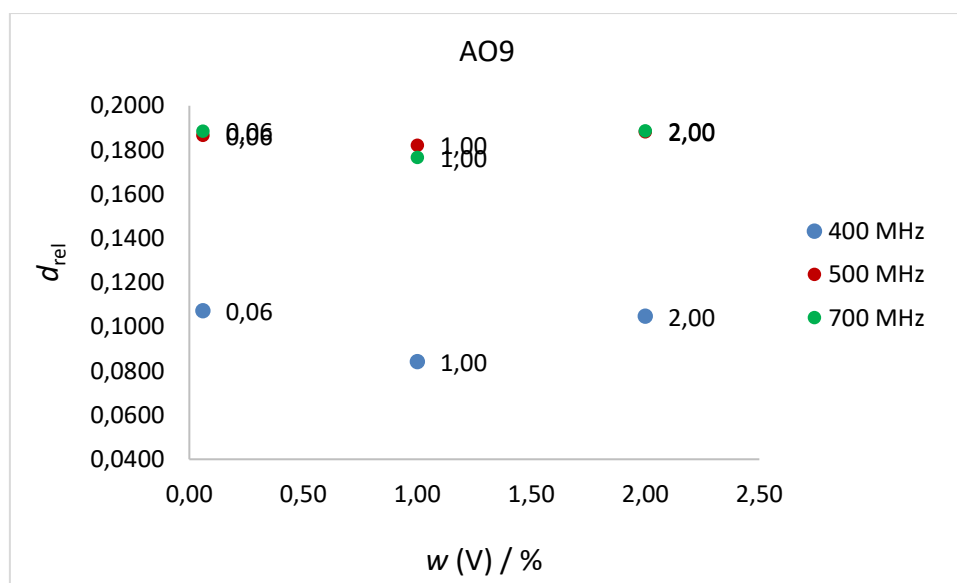
**Tablica D20.** Relativne difuzivnosti ( $d_{rel}$ ) pri kemijskim pomacima 0,9 i 1,3 ppm za uzorak asfaltena S9 s različitim masenim udjelima V(IV), pri 400, 500 i 700 MHz.

| Uzorak     | w(V) / % | $d_{rel}$ |         | $\nu_0$ /MHz |
|------------|----------|-----------|---------|--------------|
|            |          | 0,9 ppm   | 1,3 ppm |              |
| S9         | 0,04     | 0,0915    | 0,0827  | 400          |
| S9 + 1 % V | 1,00     | 0,0780    | 0,0659  |              |
| S9 + 2 % V | 2,00     | 0,0798    | 0,0727  |              |
| S9         | 0,04     | 0,2810    | 0,2740  | 500          |
| S9 + 1 % V | 1,00     | 0,1563    | 0,1572  |              |
| S9 + 2 % V | 2,00     | 0,1617    | 0,1544  |              |
| S9         | 0,04     | 0,1714    | 0,1675  | 700          |
| S9 + 1 % V | 1,00     | 0,1596    | 0,1558  |              |
| S9 + 2 % V | 2,00     | 0,1675    | 0,1650  |              |

**Slika D25.** Ovisnost relativne difuzivnosti uzorka asfaltena S9 ( $\delta = 1,3$  ppm) o masenom udjelu V(IV) pri 400, 500 i 700 MHz

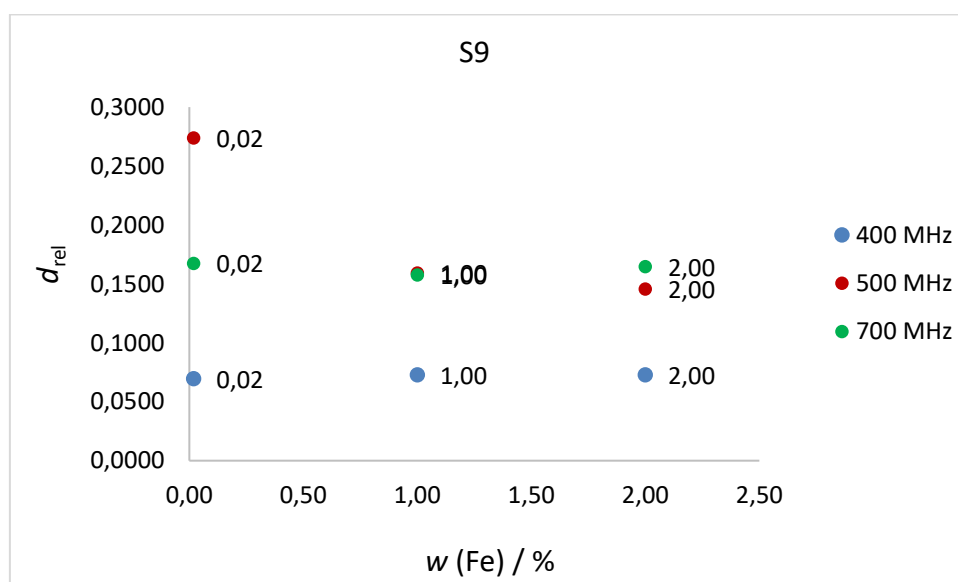
**Tablica D21.** Relativne difuzivnosti ( $d_{rel}$ ) pri kemijskim pomacima 0,9 i 1,3 ppm za uzorak asfaltena AO9 s različitim masenim udjelima V(IV), pri 400, 500 i 700 MHz.

| Uzorak      | $w(V) / \%$ | $d_{rel}$ |         | $\nu_0 / \text{MHz}$ |
|-------------|-------------|-----------|---------|----------------------|
|             |             | 0,9 ppm   | 1,3 ppm |                      |
| AO9         | 0,06        | 0,1041    | 0,1072  | 400                  |
| AO9 + 1 % V | 1,00        | 0,0897    | 0,0841  |                      |
| AO9 + 2 % V | 2,00        | 0,1110    | 0,1047  |                      |
| AO9         | 0,06        | 0,1721    | 0,1865  | 500                  |
| AO9 + 1 % V | 1,00        | 0,1660    | 0,1821  |                      |
| AO9 + 2 % V | 2,00        | 0,1792    | 0,1882  |                      |
| AO9         | 0,06        | 0,1814    | 0,1885  | 700                  |
| AO9 + 1 % V | 1,00        | 0,1740    | 0,1765  |                      |
| AO9 + 2 % V | 2,00        | 0,1817    | 0,1886  |                      |

**Slika D26.** Ovisnost relativne difuzivnosti uzorka asfaltena AO9 ( $\delta = 1,3$  ppm) o masenom udjelu V(IV) pri 400, 500 i 700 MHz.

**Tablica D22.** Relativne difuzivnosti ( $d_{rel}$ ) pri kemijskim pomacima 0,9 i 1,3 ppm za uzorak asfaltena S9 s različitim masenim udjelima Fe(III), pri 400, 500 i 700 MHz.

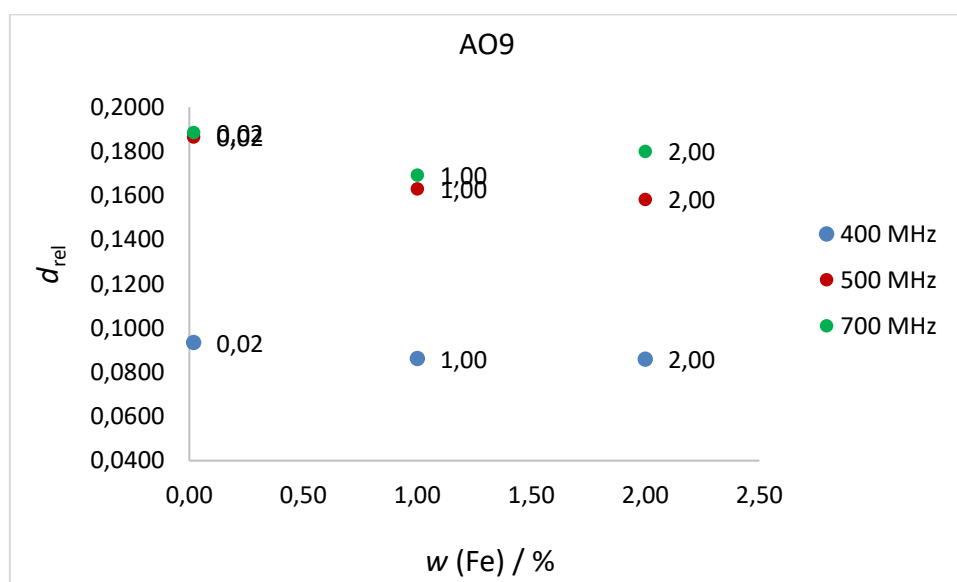
| Uzorak      | $w(\text{Fe}) / \%$ | $d_{rel}$ |         | $\nu_0/\text{MHz}$ |
|-------------|---------------------|-----------|---------|--------------------|
|             |                     | 0,9 ppm   | 1,3 ppm |                    |
| S9          | 0,02                | 0,0772    | 0,0697  | 400                |
| S9 + 1 % Fe | 1,00                | 0,0806    | 0,0730  |                    |
| S9 + 2 % Fe | 2,00                | 0,0772    | 0,0729  |                    |
| S9          | 0,02                | 0,2810    | 0,2740  | 500                |
| S9 + 1 % Fe | 1,00                | 0,1629    | 0,1593  |                    |
| S9 + 2 % Fe | 2,00                | 0,1511    | 0,1457  |                    |
| S9          | 0,02                | 0,1714    | 0,1675  | 700                |
| S9 + 1 % Fe | 1,00                | 0,1579    | 0,1575  |                    |
| S9 + 2 % Fe | 2,00                | 0,1661    | 0,1648  |                    |



**Slika D27.** Ovisnost relativne difuzivnosti uzorka asfaltena S9 ( $\delta = 1,3$  ppm) o masenom udjelu Fe (III) pri 400, 500 i 700 MHz.

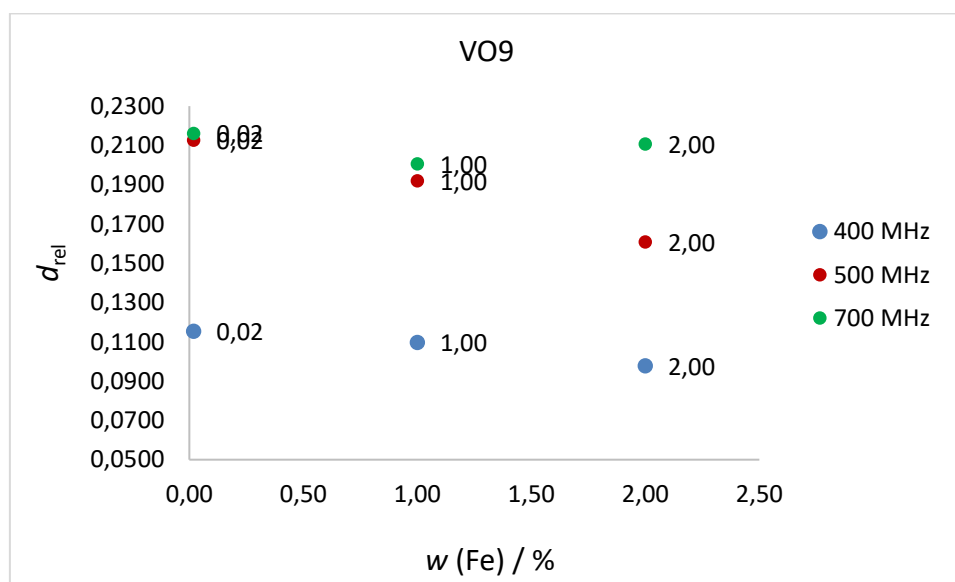
**Tablica D23.** Relativne difuzivnosti ( $d_{rel}$ ) pri kemijskim pomacima 0,9 i 1,3 ppm za uzorak asfaltena AO9 s različitim masenim udjelima Fe (III), pri 400, 500 i 700 MHz.

| Uzorak       | $w(\text{Fe}) / \%$ | $d_{rel}$ |         | $\nu_0/\text{MHz}$ |
|--------------|---------------------|-----------|---------|--------------------|
|              |                     | 0,9 ppm   | 1,3 ppm |                    |
| AO9          | 0,02                | 0,0908    | 0,0935  | 400                |
| AO9 + 1 % Fe | 1,00                | 0,0884    | 0,0863  |                    |
| AO9 + 2 % Fe | 2,00                | 0,0833    | 0,0859  |                    |
| AO9          | 0,02                | 0,1721    | 0,1865  | 500                |
| AO9 + 1 % Fe | 1,00                | 0,1535    | 0,1631  |                    |
| AO9 + 2 % Fe | 2,00                | 0,1588    | 0,1583  |                    |
| AO9          | 0,02                | 0,1814    | 0,1885  | 700                |
| AO9 + 1 % Fe | 1,00                | 0,1664    | 0,1692  |                    |
| AO9 + 2 % Fe | 2,00                | 0,1775    | 0,1800  |                    |

**Slika D28.** Ovisnost relativne difuzivnosti uzorka asfaltena AO9 ( $\delta = 1,3$  ppm) o masenom udjelu Fe (III) pri 400, 500 i 700 MHz.

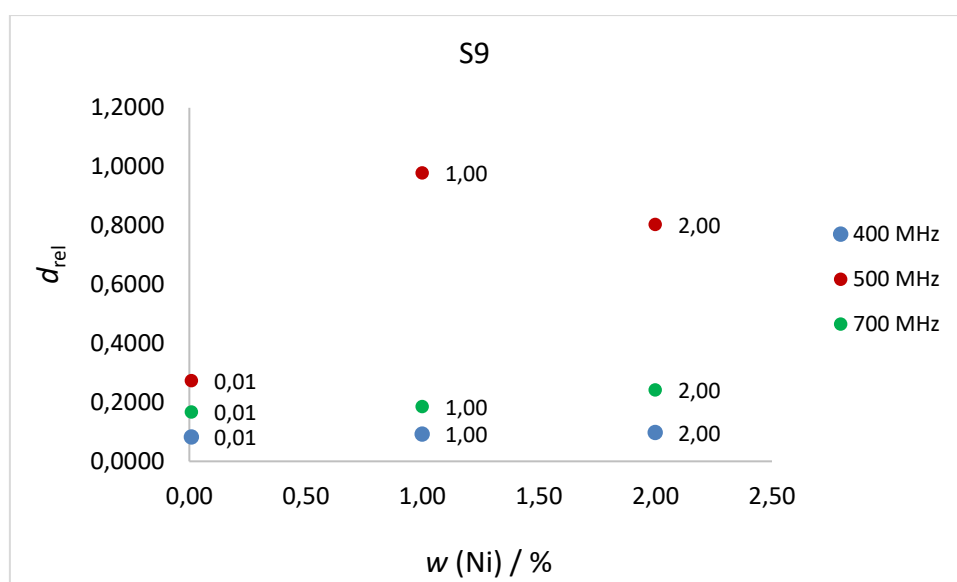
**Tablica D24.** Relativne difuzivnosti ( $d_{\text{rel}}$ ) pri kemijskim pomacima 0,9 i 1,3 ppm za uzorak asfaltena VO9 s različitim masenim udjelima Fe (III), pri 400, 500 i 700 MHz.

| Uzorak       | $w(\text{Fe}) / \%$ | $d_{\text{rel}}$ |         | $\nu_0/\text{MHz}$ |
|--------------|---------------------|------------------|---------|--------------------|
|              |                     | 0,9 ppm          | 1,3 ppm |                    |
| VO9          | 0,02                | 0,1155           | 0,1155  | 400                |
| VO9 + 1 % Fe | 1,00                | 0,1112           | 0,1098  |                    |
| VO9 + 2 % Fe | 2,00                | 0,1130           | 0,0979  |                    |
| VO9          | 0,02                | 0,1908           | 0,2128  | 500                |
| VO9 + 1 % Fe | 1,00                | 0,1794           | 0,1921  |                    |
| VO9 + 2 % Fe | 2,00                | 0,1748           | 0,1609  |                    |
| VO9          | 0,02                | 0,2057           | 0,2162  | 700                |
| VO9 + 1 % Fe | 1,00                | 0,1939           | 0,2006  |                    |
| VO9 + 2 % Fe | 2,00                | 0,2003           | 0,2107  |                    |

**Slika D29.** Ovisnost relativne difuzivnosti uzorka asfaltena VO9 ( $\delta = 1,3$  ppm) o masenom udjelu Fe (III) pri 400, 500 i 700 MHz.

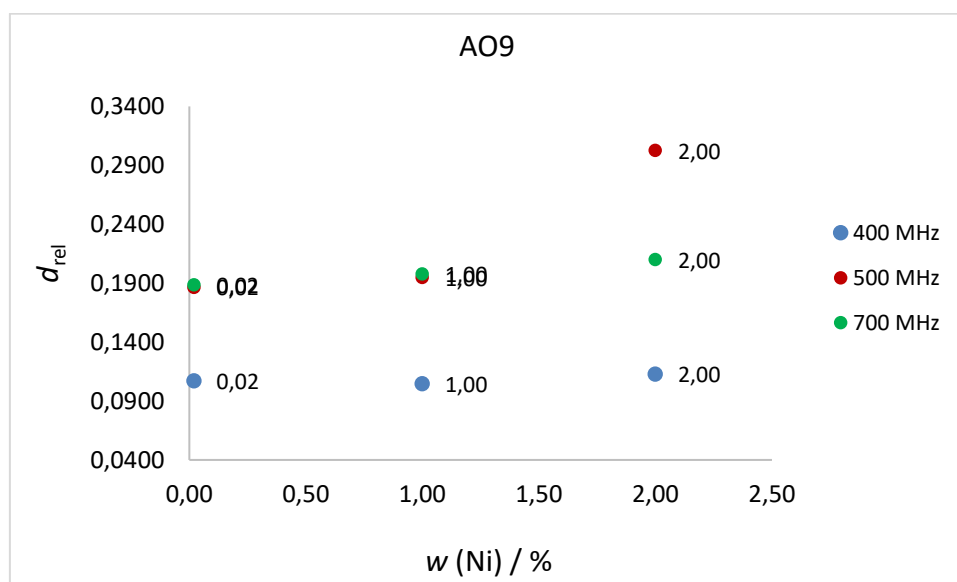
**Tablica D25.** Relativne difuzivnosti ( $d_{\text{rel}}$ ) pri kemijskim pomacima 0,9 i 1,3 ppm za uzorak asfaltena S9 s različitim masenim udjelima Ni (II), pri 400, 500 i 700 MHz.

| Uzorak      | $w(\text{Ni}) / \%$ | $d_{\text{rel}}$ |         | $\nu_0/\text{MHz}$ |
|-------------|---------------------|------------------|---------|--------------------|
|             |                     | 0,9 ppm          | 1,3 ppm |                    |
| S9          | 0,01                | 0,0915           | 0,0827  | 400                |
| S9 + 1 % Ni | 1,00                | 0,1033           | 0,0926  |                    |
| S9 + 2 % Ni | 2,00                | 0,1071           | 0,0974  |                    |
| S9          | 0,01                | 0,2810           | 0,2740  | 500                |
| S9 + 1 % Ni | 1,00                | 1,0538           | 0,9785  |                    |
| S9 + 2 % Ni | 2,00                | 0,7445           | 0,8034  |                    |
| S9          | 0,01                | 0,1714           | 0,1675  | 700                |
| S9 + 1 % Ni | 1,00                | 0,1849           | 0,1860  |                    |
| S9 + 2 % Ni | 2,00                | 0,2459           | 0,2425  |                    |

**Slika D30.** Ovisnost relativne difuzivnosti uzorka asfaltena S9 ( $\delta = 1,3$  ppm) o masenom udjelu Ni (II) pri 400, 500 i 700 MHz.

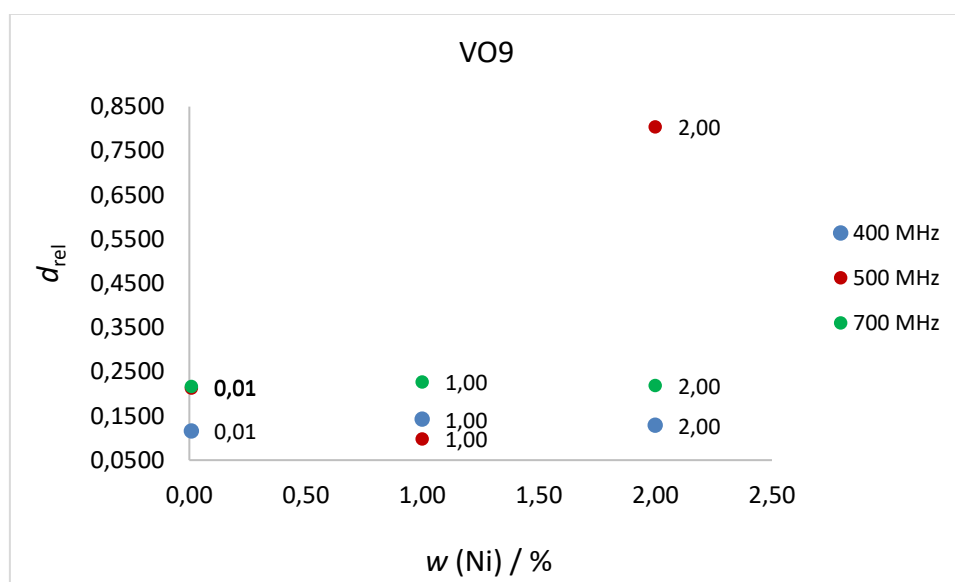
**Tablica D26.** Relativne difuzivnosti ( $d_{\text{rel}}$ ) pri kemijskim pomacima 0,9 i 1,3 ppm za uzorak asfaltena AO9 s različitim masenim udjelima Ni (II), pri 400, 500 i 700 MHz.

| Uzorak       | $w(\text{Ni}) / \%$ | $d_{\text{rel}}$ |         | $\nu_0/\text{MHz}$ |
|--------------|---------------------|------------------|---------|--------------------|
|              |                     | 0,9 ppm          | 1,3 ppm |                    |
| AO9          | 0,02                | 0,1041           | 0,1072  | 400                |
| AO9 + 1 % Ni | 1,00                | 0,1048           | 0,1047  |                    |
| AO9 + 2 % Ni | 2,00                | 0,1166           | 0,1128  |                    |
| AO9          | 0,02                | 0,1721           | 0,1865  | 500                |
| AO9 + 1 % Ni | 1,00                | 0,1789           | 0,1948  |                    |
| AO9 + 2 % Ni | 2,00                | 0,3185           | 0,3025  |                    |
| AO9          | 0,02                | 0,1814           | 0,1885  | 700                |
| AO9 + 1 % Ni | 1,00                | 0,1892           | 0,1978  |                    |
| AO9 + 2 % Ni | 2,00                | 0,1993           | 0,2100  |                    |

**Slika D31.** Ovisnost relativne difuzivnosti uzorka asfaltena AO9 ( $\delta = 1,3$  ppm) o masenom udjelu Ni (II) pri 400, 500 i 700 MHz.

**Tablica D27.** Relativne difuzivnosti ( $d_{\text{rel}}$ ) pri kemijskim pomacima 0,9 i 1,3 ppm za uzorak asfaltena VO9 s različitim masenim udjelima Ni (II), pri 400, 500 i 700 MHz.

| Uzorak       | $w(\text{Ni}) / \%$ | $d_{\text{rel}}$ |         | $\nu_0/\text{MHz}$ |
|--------------|---------------------|------------------|---------|--------------------|
|              |                     | 0,9 ppm          | 1,3 ppm |                    |
| VO9          | 0,01                | 0,1155           | 0,1155  | 400                |
| VO9 + 1 % Ni | 1,00                | 0,1354           | 0,1424  |                    |
| VO9 + 2 % Ni | 2,00                | 0,1223           | 0,1284  |                    |
| VO9          | 0,01                | 0,1908           | 0,2128  | 500                |
| VO9 + 1 % Ni | 1,00                | 0,1054           | 0,0978  |                    |
| VO9 + 2 % Ni | 2,00                | 0,7445           | 0,8034  |                    |
| VO9          | 0,01                | 0,2057           | 0,2162  | 700                |
| VO9 + 1 % Ni | 1,00                | 0,2145           | 0,2263  |                    |
| VO9 + 2 % Ni | 2,00                | 0,2102           | 0,2184  |                    |

**Slika D32.** Ovisnost relativne difuzivnosti uzorka asfaltena VO9 ( $\delta = 1,3$  ppm) o masenom udjelu Ni (II) pri 400, 500 i 700 MHz.

## § 9. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Mateja Djetelić Ibrahimpašić

Datum i mjesto rođenja: 27. 4. 1981. u Sisku

### Obrazovanje

1999. – 2009. Diplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, inženjerski smjer (Diplomski rad izrađen na Institutu Ruđer Bošković u Laboratoriju za stereoselektivnu katalizu i biokatalizu pod mentorstvom prof. dr. sc. Vitomira Šunjića i neposrednim vodstvom dr. sc. Maje Majerić Elenkov)

1995. – 1999. Opća gimnazija, Srednja škola Ivana Trnskog, Hrvatska Kostajnica

### Radno iskustvo

2009. – danas. INA d. d., Rafinerija nafte Sisak, Kontrola kvalitete

### Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

1. M. Djetelić Ibrahimpašić, T. Jednačak, I. Mikulandra, K. Zangger, S. Tassoti, V. Smrečki, P. Novak, J. Parlov Vuković, Istraživanje utjecaja metala na agregaciju asfaltena iz nafte i naftnih frakcija pomoću spektroskopije, Simpozij studenata doktorskih studija PMF-a, Zagreb, 2020, Knjiga sažetaka str. 120.
2. M. Djetelić Ibrahimpašić, T. Jednačak, I. Mikulandra, K. Zangger, S. Tassoti, P. Novak, J. Parlov Vuković, Influence of Paramagnetic Metals on the Asphaltene Aggregation Behavior, Adriatic NMR Conference, Mali Ston, 2019, Book of abstracts, str. 54.
3. I. Mikulandra, T. Jednačak, J. P. Vuković, M. D. Ibrahimpašić, K. Zangger, V. Smrečki, P. Novak, Concentration dependence of asphaltene aggregation monitored by DOSY NMR, Adriatic NMR, Mali Ston, 2018, Book of abstracts, str. 57.
4. M. Djetelić, A. Vuković, I. Boras, A. Škrobica, Karakteristike platinskog katalizatora za reakcije izomerizacije i određivanje niskih koncentracija arsena u lakom benzinu GFAAS tehnikom, Simpozij Goriva, Medulin, 2012, Knjiga sažetaka, str. 27.

## Publikacije

1. J. Parlov Vuković, P. Novak, T. Jednačak, M. Kveštak, D. Kovačević, V. Smrečki, I. Mikulandra, M. Djetelić Ibrahimpašić, S. Glanzer, K. Zangger, *J. Dispers. Sci. Technol.* **40** (2018) 1–9.
2. M. Djetelić Ibrahimpašić, A. Štrkalj, A. Vuković, I. Boras, A. Škrobica, *Goriva i maziva*, **52** (2013) 29–34.