

Primjena spektroskopije NMR u analizi naftnih derivata i proizvoda

KUI – 23/2012
Prispjelo 12. siječnja, 2012.
Prihvaćeno 5. lipnja, 2012.

J. Parlov Vuković,^{a*} V. Srića^b i P. Novak^b

^a INA Industrija nafte d.d., SD Rafinerija i marketing,
Služba za razvoj proizvoda, Centralni ispitni laboratorij,
Lovinčičeva bb, 10 002 Zagreb, Hrvatska

^b Kemijski odsjek, Zavod za analitičku kemiju,
Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu,
Horvatovac 102a, 10 000, Zagreb, Hrvatska

Složen kemijski sastav i fizikalna svojstva nafte i naftnih goriva čine njihovu karakterizaciju vrlo zahtjevnom. Pojedinačni spojevi, sastojci nafte i proizvoda razlikuju se po molekularnoj strukturi, veličini, polarnosti i funkcionalnosti. Sastav i prisutnost određenih specifičnih ugljikovodičnih skupina u određenom proizvodu ovisi o vrsti goriva i postupku procesa obrade. Kako bi se predvidjeli potencijali goriva ili odredili zahtjevi za poboljšanjem, potrebno je dobro poznavanje sastava goriva. U tu svrhu stalno se razvijaju nove i sve sofisticiranije analitičke tehnike i metode. Spektroskopija NMR ima široku primjenu u istraživanju sastava složenih ugljikovodičnih smjesa nafte i naftnih proizvoda. Pregledom je obuhvaćena njezina primjena u analizi benzinskih i dizelskih goriva. Opisana je važnost razvoja tehnika CP/MAS NMR za snimanje čvrstih uzoraka u analizi naftno-geokemijskih supstrata. Prikazane su mogućnosti spektroskopije NMR u karakterizaciji polimernih aditiva koji se upotrebljavaju u naftnoj industriji.

Ključne riječi: *Spektroskopija NMR, naftni derivati, naftni proizvodi, biodizel, polimerni aditivi, kerogen*

Uvod

Nafta i naftni proizvodi kompleksne su smjese velikog broja spojeva, pretežito ugljikovodika. Sastav i prisutnost određenih specifičnih ugljikovodičnih skupina u određenom proizvodu ovisi o vrsti goriva i postupku procesa obrade. Da bi se dobio potpuni uvid u kvalitetu nafte i njenih derivata, potrebno je napraviti temeljitu analizu prisutnih komponenta.^{1,2}

Poznavanje kemijskog sastava kompleksnih smjesa mineralnih goriva dobilo je novu dimenziju ubrzanim razvojem instrumentnih tehnika. Proučavanje svojstava i sastava takvih kompleksnih smjesa i danas predstavlja analitički izazov. Spektroskopija NMR jedna je od najmoćnijih metoda u analitičkoj kemiji za identifikaciju i određivanje strukture spojeva. Podaci o raspodjeli vodika, odnosno ugljika, po funkcijskim skupinama dobivaju se izravnim mjerenjima spektara ¹H i ¹³C NMR, a primjenjuju se u karakterizaciji frakcija i određivanju prosječnih strukturnih parametara.^{3–7} Ti podaci u kombinaciji s podacima dobivenim drugim instrumentnim tehnikama pomažu pri izboru uvjeta i utvrđivanju mehanizama reakcija do kojih dolazi u različitim rafinerijskim procesima (npr. katalitičko krekiranje, hidro- krekiranje, katalitičko reformiranje).

Spektroskopija NMR u naftnoj industriji sudjeluje u određivanju sastava nafte i destilata, analizi sastava komercijalnih

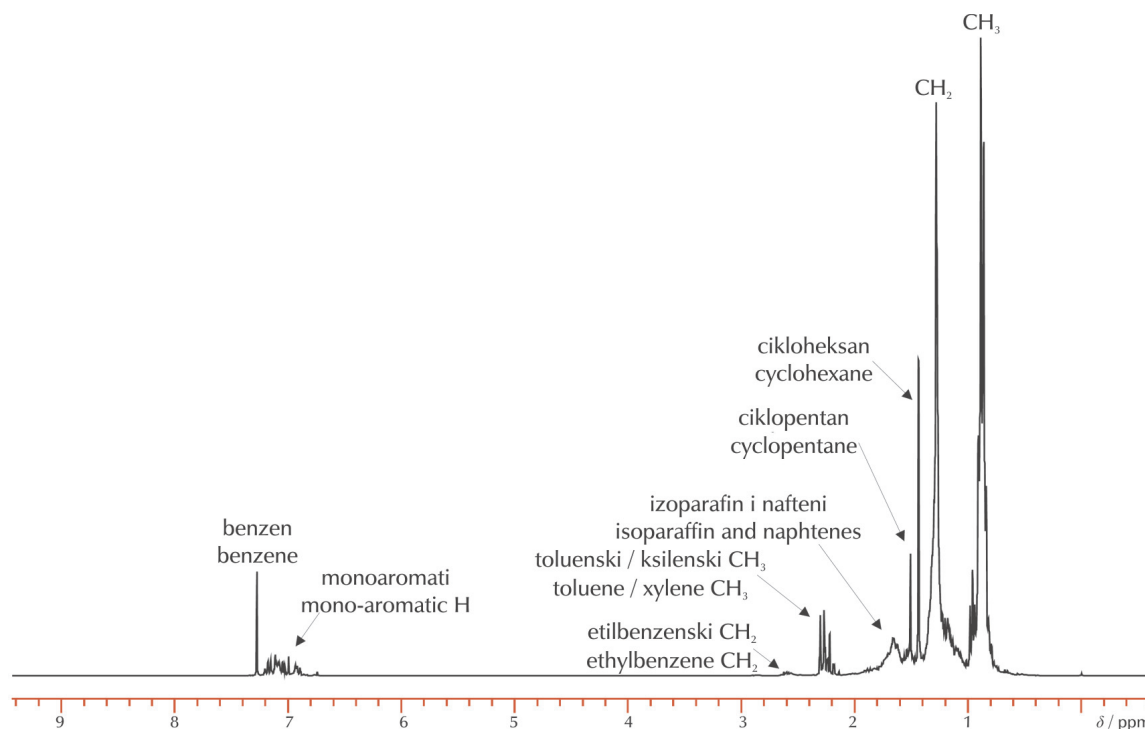
proizvoda (motornih benzina, dizelskih goriva, avionskih goriva, petroleja), analizi plinskog kondenzata, teških ostataka nafte, sirovina za katalitičko krekiranje, sirovina za kokiranje, analizi polimernih aditiva te ispitivanju krutih i netopivih uzoraka kerogena.

Na slici 1 je prikazan tipičan spektar ¹H NMR uzorka nafte.

Benzini

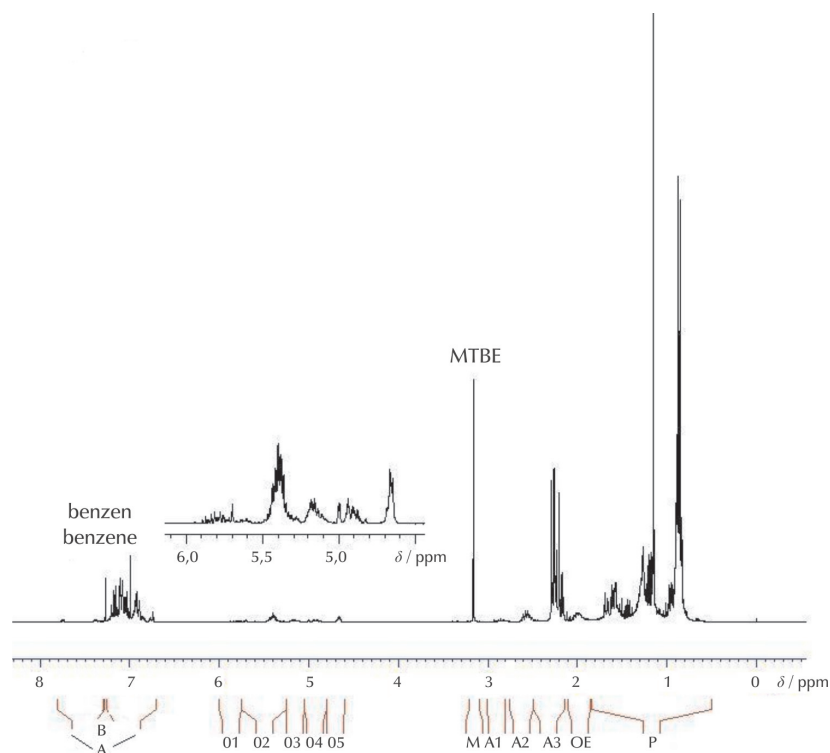
Motorni benzini su kompleksne smjese hlapivih, zapaljivih, tekućih ugljikovodika vrelišta između 70 °C i 200 °C i strukture u području ugljikovodičnog lanca C₅ do C₁₀.^{1,8} Svi ugljikovodici motornog benzina mogu se podijeliti u četiri osnovne skupine: parafine, naftene, olefine i arome.⁹ Udjeli tih skupina ugljikovodika znatno se mijenjaju u pojedinim vrstama benzina ovisno o načinu proizvodnje. Motorni benzini proizvode se u rafinerijama miješanjem (engl. *blending*) sastavnica benzinskih destilata dobivenih iz različitih tehnoloških procesa te moraju zadovoljiti zakonski propisanu kvalitetu lokalnog tržišta. Posljednjih godina značajno su napredovale analitičke tehnike i metode u analizi motornih benzina. Rutinska kontrola kvalitete benzina obuhvaća osim ostalog i analizu ugljikovodičnog sastava. Međunarodne organizacije za normizaciju razvile su i normirane niz instrumentno-analitičkih tehnika za analizu motornih benzina. Za ta mjerenja uobičajeno se primjenjuju metoda fluorescentne indikatorske adsorpcije (engl. *fluorescent indicator adsorption*, FIA) za određivanje sadržaja olefina i aromata te plinska kromatografija za određivanje

* Autor za dopisivanje: dr. sc. Jelena Parlov Vuković
e-pošta: jelena.parlov-vukovic@ina.hr

Slika 1 – Tipičan spektar ^1H NMR uzorka nafte i asignacija karakterističnih skupinaFig. 1 – Typical ^1H NMR spectrum of the crude oil sample and characteristic functional groups

sadržaja benzena, oksigenata i etanola. U posljednje vrijeme sve više se provode istraživanja mogućnosti primjene spektroskopije NMR u analizi motornih benzina.^{10–12}

Proton svake funkcijske skupine ima svoj položaj signala u ^1H NMR spektru benzina definiran kemijskim pomakom (slika 2 i tablica 1).

Slika 2 – Tipičan spektar ^1H NMR uzorka motornog benzinaFig. 2 – Typical ^1H NMR spectrum of a motor gasoline sample

Površina ispod signala proporcionalna je broju protona u skupini i određena je integralnom vrijednošću, pa se iz spektra izravno dobiva raspodjela vodika po funkcijskim skupinama. Metoda se zasniva na pretpostavci o prosječnoj molekularnoj strukturi aromatskih, parafinskih i olefinskih ugljikovodika u benzinima kao i činjenici da je u spektru moguće odvojiti područja karakterističnih rezonancija.

Spektroskopija ^1H NMR brza je i učinkovita metoda za određivanje sadržaja benzena, parafina, olefina, oksigenata i etanola u motornim benzinima. Metoda je jednostavna i ne zahtijeva posebnu pripremu uzorka. Za snimanje spektara NMR potrebna je vrlo mala količina uzorka (0,5 ml). Pogodna je za laboratorije koji analiziraju velik broj uzoraka. Ni jedna druga instrumentna tehnika u tako kratkom vremenu (oko 20 min) ne može dati više podataka o sastavu motornih benzina kao spektroskopija NMR.

Značajan doprinos spektroskopije ^1H NMR u analizi benzinskih goriva leži u njezinoj mogućnosti da odredi jedan od osnovnih pokazatelja kvalitete motornih benzina, istraživački oktanski broj (IOB), FCC (engl. *fluidized catalytic cracking*), koking i reforming benzina.^{13–16}

To je izuzetno važno pri laboratorijskim istra-

T a b l i c a 1 – Kemijski pomaci karakteristični za signale funkcijskih skupina vodika koje su prisutne u benzinima

Table 1 – Chemical shifts of characteristic functional groups in ^1H NMR motor gasoline spectrum

Spektralno područje Spectral region	^1H kemijski pomak (ppm) ^1H chemical shift (ppm)	Strukturne skupine Structural groups
P	0,50 – 1,85	–CH; –CH ₂ ; –CH ₃
OE	1,85 – 2,10	olefini –C=C–CH ₂ – olefins –C=C–CH ₂ –
A3	2,15 – 2,50	aromati –Ph–CH ₃ aromatics –Ph–CH ₃
A2	2,50 – 2,75	aromati Ph–CH ₂ – aromatics Ph–CH ₂ –
A1	2,80 – 3,00	aromati Ph–CH< aromatics Ph–CHcell<
M	3,10 – 3,30	MTBE CH ₃ –O–C(CH ₃) ₃
O5	4,60 – 4,80	olefini RR'C=CH ₂ olefins RR'C=CH ₂
O4	4,80 – 5,05	olefini RHC=CH ₂ olefins RHC=CH ₂
O3	5,05 – 5,25	olefini RHC=CRR' olefins RHC=CRR'
O2	5,25 – 5,75	olefini RHC=CHR olefins RHC=CHR
O1	5,75 – 6,00	olefini RHC=CH ₂ olefins RHC=CH ₂
B	7,30 – 7,40	benzen benzene
Ar	6,70 – 8,00	aromati aromatics

živanjima procesa gdje se dobivaju male količine uzorka. Istom analizom se može dobiti i ugljikovodični sastav benzina.

Srednji destilati nafte i dizelska goriva

Fluid-katalitičko krekiranje, FCC je vrlo važan proces u naftnoj industriji za pretvorbu težih frakcija u vrjednije produkte kao što su benzin i lako cikličko ulje.¹ Priroda i sastav sirovine FCC-a određuje svojstva i kvalitetu produkata te utječu na troškove proizvodnje. Sirovina FCC-a je kompleksna smjesa ugljikovodika vrelišta 350 – 570 °C koja sadrži parafine, izoparafine, naftene i aromate. Skupina autora je napravila detaljnu analizu sirovine FCC-a primjenom više različitih tehnika NMR.¹⁸ Strukturna karakterizacija produkata FCC-a iz nekoliko rafinerija napravljena je sljedećim jednodimenzijskim tehnikama NMR ^1H – tehnikom dvostruke rezonancije (^{13}C i ^1H) uz raspresanje (engl. *gated decoupling*), DEPT (engl. *Distortionless Enhancement by Polarization Transfer*) – te dvodimenzijskim tehnikama ^1H - ^{13}C HETCOR (engl. *HETeronuclear COReLation*), ^1H - ^1H

COSY (engl. *COReLation Spectroscopy*), HSQC (engl. *Heteronuclear Multiple Quantum Coherence*) i HMBC (engl. *Heteronuclear Multiple Bond Correlation*). Pomoću ovih tehnika dobiven je sadržaj aromatskog vodika, monoaromatskog vodika, di- i poliromatskog vodika, vodika u položaju α na aromatskom prstenu, vodika u položaju β u skupinama CH i CH₂ na aromatskom prstenu i parafinskim lancima, vodika u položaju γ u skupinama CH₃ na aromatskom prstenu i parafinskim lancima. Nadalje, dobiveni su podaci i o alifatskom ugljiku, aromatskom ugljiku, naftenskom ugljiku, protoniranom aromatskom ugljiku, aromatskim ugljicima u premošćenjima te supstituiranim aromatskim ugljicima. Na temelju analize prikupljenih podataka dobiven je prosječan broj grana po molekuli i prosječna duljina lanca grana. Tako detaljno istraživanje napravljeno je zbog optimiranja proizvodnje te kao pomoć pri utvrđivanju cijene barela nafte.¹⁷

Jako preklapanje rezonancija skupina CH, CH₂ i CH₃ naftnih frakcija, koje uzrokuje probleme kod kvantitativne interpretacije, *Cookson i Smith* riješili su višepulsnim tehnikama kao što su GASPE (engl. *GAted SPin Echo*) i DEPT.^{18,19} Metoda DEPT osigurava više informacija o protoniranim ugljicima.²⁰ Da se zaobiđu problemi u asignaciji područja spektra gdje dolazi do preklapanja signala, počele su se koristiti dvodimenzijske tehnike snimanja kao što su COSY, HSQC, HMBC, HETCOR i INADEQUATE (engl. *Incredible Natural Abundance Double QUAntum Transfer Experiment*) u analizi petrolejskih frakcija. Te tehnike daju informacije o povezanosti između pojedinih jezgri atoma.¹⁷

Istraživan je i utjecaj hidroprocesa na sastav i svojstva baznih ulja primjenom spektroskopije NMR.⁴ Hidrokrekiranje je proces u kojem su povezani procesi katalitičkog krekiranja i katalitičke hidrogenacije, pa se pritom upotrebljava difunkcionalni katalizator kojim se istodobno kataliziraju reakcije razgradnje (krekiranje), izomerizacije i hidrogenacije ugljikovodika.¹ Za vrijeme hidrokrekiranja dolazi do otvaranja prstenova, izomerizacije te uklanjanja većine heteroatoma.

Dizelska goriva sastoje se od stotine različitih komponenata koje pripadaju aromatskim, olefinskim, parafinskim i polarnim ugljikovodičnim skupinama. Olefini se u dizelskim gorivima nalaze u neznatnim količinama. Po broju ugljikovih atoma (C₁₀ – C₂₆) dizelska goriva su između benzina i mazivih ulja. Proizvode se miješanjem različitih komponenata primarne i sekundarne prerade nafte. Konačnim smjesama po potrebi dodaju se aditivi.¹

Spektroskopija ^1H NMR je tehnika kojom se može brzo i relativno jednostavno odrediti sadržaj i tip ugljikovodika prisutnih u dizelskim gorivima.²¹ Može se primijeniti na destilate nafte bilo kojeg raspona vrelišta u području od 220 do 500 °C.²² Na osnovi podataka iz spektra ^1H NMR i raspona vrelišta uzorka mogu se odrediti udjeli aromatskih i parafinskih ugljikovodika te njihovih strukturnih karakteristika u srednjim destilatima nafte, bez odjeljivanja. Na isti se način mogu analizirati i plinski kondenzati (280 – 420 °C) te različite smjese ugljikovodika s niskim sadržajem aromatskih ugljikovodika.

U spektru ^1H NMR (slika 3) dobro su definirana područja karakteristična za rezonancije vodika u funkcijskim skupinama.

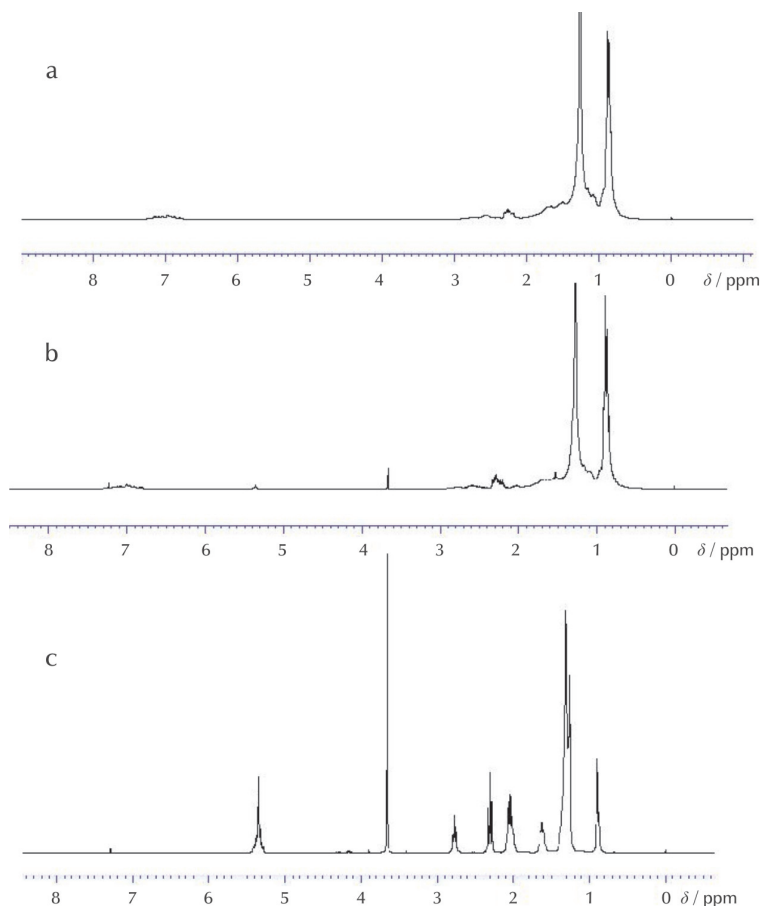
U početku su istraživanja bila vezana samo uz spektroskopiju ^1H NMR visokog razlučivanja, gdje se iz signala u spektru izravno mogu odrediti vodikove jezgre u različitim funkcijskim skupinama i njihov ukupni sadržaj. Zbog niskog sadržaja izotopa ^{13}C u prirodi (približno 1,1 %) i malog magnetskog momenta za isti intenzitet signala potrebno je postići 5700 puta veću osjetljivost u odnosu na vodik, pa tek uvođenjem pulsnih spektrometara s Fourierovim transformacijama i računalnom obradom podataka spektroskopija ^{13}C NMR ulazi u širu primjenu. Iz literature je vidljivo da se spektroskopija ^{13}C NMR sve više primjenjuje u analizi mineralnih goriva.^{17–20,23–25} Kvantitativnom tehnikom dvostruke rezonancije uz raspresanje (engl. *inverse gated*) moguće je izravno odrediti sadržaj aromatskog ugljika u dizelskim gorivima.^{18,19,23,24} Sadržaj aromata jedna je od ključnih karakteristika goriva te može utjecati na druge karakteristike goriva, destilacijsko područje, viskoznost, stabilnost. Aromatičnost je definirana kao množinski omjer aromatskog i ukupnog ugljika u uzorku.²⁶ Spektar ^{13}C NMR daje detaljnu sliku različitih ugljikovih atoma prisutnih u dizelskim gorivima. U spektru ^{13}C NMR (slika 4) područje zasićenih ugljika može se jednostavno odvojiti od područja aromatskih ugljika.

Područje zasićenih ugljikovodika može se podijeliti na ukupne parafinske (Cp) i naftenske ugljike (Cn) primjenjujući algoritam definiran u tablici 2.

Nadalje, u spektru se mogu jasno odvojiti signali koji pripadaju normalnim parafinskim ugljicima (Cp α , Cp β , Cp γ i Cp δ). Asignacija signala naftenskih ugljika kompliciranija je zbog velikog broja mogućih izomera te postojanja jake unutarnje napetosti supstituiranih cikloalkana, što rezultira disperzijom rezonantnih frekvencija. Pomoću spektroskopije ^{13}C NMR naftenski ugljici mogu biti kvantificirani korekcijom bazne linije. Iz razlike vrijednosti dobivene za zasićene i naftenske ugljike dobije se ukupni parafinski ugljik, a iz razlike vrijednosti ukupnog parafinskog i normalnog parafinskog ugljika dobije se izoparafinski ugljik. Iz dobivenih podataka može se izračunati prosječna duljina lanca (engl. *average chain lengths*, ACR).

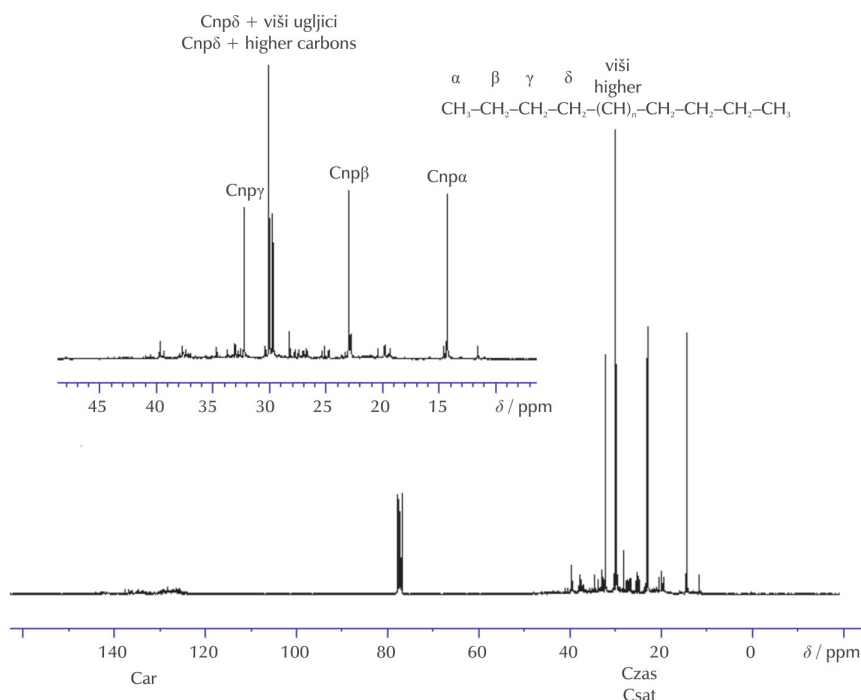
Skupina autora razvila je pristup za analizu dizelskog goriva prije i poslije oksidacije pod standardnim uvjetima kombinacijom jednodimenzijske spektroskopije ^{13}C NMR i dvodimenzijske plinske kromatografije, GC \times GC.²⁷ U radu su identificirane i kvantificirane skupine ugljikovodika prisutne prije i poslije oksidacije. Dobiveni rezultati pokazali su da sastav ugljikovodika igra važnu ulogu u nastajanju taloga za vrijeme oksidacije goriva tog destilacijskog područja.

Spektroskopija NMR zbog velikog broja informacija koje daje o sastavu kompleksnih ugljikovodičnih smjesa posljednjih godina sve se više primjenjuje u kombinaciji sa statističkim metodama kao što su metoda



Slika 3 – a) Tipičan spektar ^1H NMR dizelskog goriva, b) ^1H NMR spektar dizelskog goriva sa dodanim metilnim esterima i c) spektar ^1H NMR metilnih estera masnih kiselina

Fig. 3 – a) Typical ^1H NMR spectrum of diesel fuel, b) ^1H NMR spectrum of diesel fuel with fatty acid methyl esters and c) ^1H NMR spectrum of fatty acid methyl esters



Slika 4 – Spektar ^{13}C NMR dizelskog goriva snimljen tehnikom dvostruke rezonancije uz raspresanje

Fig. 4 – ^{13}C inverse gated NMR spectrum of the diesel fuel sample

T a b l i c a 2 – *Raspodjela ugljika prisutnih u dizelskim gorivima*
 T a b l e 2 – *Carbon functional group distribution in diesel fuels*

Vrsta ugljika (¹³ C NMR) Type of carbons	Područje kemijskih pomaka Chemical shift range
Car	100 – 160 ppm
Czas Csat	5 – 60 ppm
Cn	hump u području 60 – 24 ppm hump in region 60 – 24 ppm
Cp	Czas – Cn Csat – Cn
Cp α	14,1 ppm
Cp β	22,7 ppm
Cp γ	32,0 ppm
Cp δ i viši Cp δ and higher	29,4 i 29,9 ppm
Cpn	Cp α + Cp β + Cp γ + Cp δ
Cpi	Cp – Cpn
ACL	2 × Cpn / Cp α
omjer C/H	(Czas + Car) / (2 Czas + Car)
C/H ratio	(Csat + Car) / (2 Csat + Car)

najmanjih kvadrata (engl. *partial least squares regression*, PLSR), višestruka linearna regresija (engl. *multiple linear regression*, MLR) te umjetne neuronske mreže (engl. *artificial neural networks*, ANNs) za praćenje nekih procesa u naftnoj industriji te predviđanje svojstava goriva.

Prosječni strukturni parametri dobiveni spektroskopijom ¹H i ¹³C NMR primijenjivani su za proučavanje utjecaja na svojstva avionskih, benzinskih i dizelskih goriva.^{3,14–16,19,24,28,29}

Kapur i suradnici primijenili su metodu višestruke linearne regresije za postavljanje korelacije između fizikalno-kemijskih svojstava (gustoća, cetanski broj, cetanski indeks, viskoznost, sadržaj sumpora, točka paljenja i volumni udjel destilata do 350 °C) komercijalnih dizelskih goriva s brojčanom vrijednosti integrala identificiranih skupina u spektru ¹H NMR.³

Razvijen je model za predviđanje vrijednosti cetanskog broja dizelskih goriva pomoću strukturnih podataka dobivenih spektroskopijom ¹H NMR u kombinaciji sa statističkom metodom umjetnih neuronskih mreža.³⁰ Slično tome istraživani je i utjecaj sastava dizelskih i avionskih goriva na njihova svojstva.¹⁹

Avionsko gorivo je frakcija benzina i petroleja, primarne destilacije nafte, vrelišta $t_v = 165 - 285$ °C. To gorivo mora imati veliku kaloričnu vrijednost i stinište niže od -60 °C, što se postiže smanjenjem udjela aromatskih ugljikovodika te dodavanjem odgovarajućih aditiva.¹

Proučavan je utjecaj sadržaja *n*-parafinskog ugljika i aromatskog ugljika dobivenog spektroskopijom ¹³C NMR na točku dimljenja, gustoću, sadržaj aromata, sadržaj vodika i točku mržnjenja za avionska goriva te utjecaj sadržaja *n*-parafinskog ugljika i aromatskog ugljika na cetanski broj, cetanski indeks, stinište, anilinsku točku, gustoću i sadržaj vodika za dizelska goriva.³¹ Vakuumski ostatak jedan je od

glavnih nusproizvoda destilacije nafte kojemu se procesima pretvorbe (konverzije) poboljšava kvaliteta. Za predviđanje svojstava vakuumnog ostatka vrlo se uspješnom pokazala kombinacija spektroskopije NMR i statističke metode najmanjih kvadrata odnosno metode višestruke linearne regresije.²⁸ Posljednjih se godina sve više istražuju mogućnosti tehnika NMR temeljene na translacijskoj difuziji, kao što je DOSY (engl. *Diffusion Ordered Spectroscopy*) u analizi ugljikovodičnih smjesa. Eksperiment DOSY primijenjen je na nekoliko različitih složenih naftnih proizvoda te na aromatsku frakciju dizelskog goriva.⁵ Spektroskopija ¹H DOSY NMR dala je dobre rezultate i u analizi asfaltena.³² Asfaltenu su po kemijskom sastavu najteži i najmanje reaktivni spojevi u nafti.

Biodizel

Zbog ograničenja najvažnijih energetske resursa, zahtjevi ma za primjenom tehnologija pogodnih za okoliš, zdravlje ljudi i sigurnost te uvođenja alternativnih goriva u cestovni prijevoz, posljednjih godina zabilježen je značajan napredak u razvoju analitičkih tehnika i metoda za analizu biodizela i mješavina mineralnog dizelskog goriva s dodatkom biodizela. Biodizel je ekološki prihvatljivo alternativno gorivo za dizelske motore s fizikalnim svojstvima vrlo sličnim mineralnim gorivima.^{33–35} Upotreba biodizela ne zahtijeva nikakvu modifikaciju dizelskog motora. Biodizel (engl. *fatty acid methyl ester*, FAME) se sastoji od zasićenih i nezasićenih alkilnih estera masnih kiselina, a pojedinačna svojstva različitih masnih estera utječu na sveukupna svojstva biodizelskog goriva. Strukturne značajke molekula masnih estera koje utječu na fizikalna i kemijska svojstva goriva su duljina lanca, stupanj nezasićenosti i grananje. U industrijskoj proizvodnji biodizelskoga goriva primjenjuju se različite tehnologije, a najviše je razvijen način proizvodnje procesom transesterifikacije s alkalnim katalizatorom, kojim se ostvaruju visoke konverzije masti, odnosno ulja u odgovarajuće estere u kratkom vremenu. Spektroskopija ¹H i ¹³C NMR pokazala se prikladnom za praćenje procesa esterifikacije.^{36–39} Objavljeno je više radova u kojima se pomoću spektroskopije NMR određivao stupanj konverzije (C) biljnog ulja u metilne estere.^{34,38,41} U spektrima ¹H NMR dizelskih goriva jasno se vidi prisutnost metilnih estera (slika 3b).

Stupanj konverzije određuje se iz odnosa signala koji pripada metilnim esterima (3,6 – 3,7 ppm) i signala za protone skupina CH₂ (2,3 ppm). Skupina autora istraživala je mogućnost spektroskopije ¹H NMR u određivanju stupnja miješanja bilo kojeg metilnog biodizela u dizelskim gorivima različitog porijekla.³³ Dobiveni rezultati pokazali su da na određivanje sadržaja biodizela u dizelu spektroskopijom ¹H NMR ne utječu ni vrsta biodizela niti vrsta dizela te da je tehnika posebno dobra za takva istraživanja. Osim u praćenju procesa konverzije spektroskopija NMR primjenjuje se u određivanju sadržaja masnih kiselina te određivanju glicerola, mono- i diglicerida.^{41–44}

Na slici 3c prikazan je spektar ¹H NMR metilnih estera masnih kiselina.

Casas i suradnici predložili su metodu za brzo kvantitativno određivanje sastava smjese acetilglicerola kao nusproizvoda sinteze biodizela pomoću spektroskopije ¹³C NMR.⁴⁵ Pri tom su spektroskopijom ¹H i ¹³P NMR identificirali i kvanti-

ficirali uzorke monoacetina i diacetina, a za točnu asignaciju signala primijenili su eksperiment ^1H - ^{13}C gHSQC (Gradient Heteronuclear Single Quantum Coherence).

Primjena spektroskopije NMR u analizi naftno-geokemijskih supstrata

Posljednjih godina zabilježen je značajan napredak u razvoju tehnika za snimanje spektara NMR čvrstih uzoraka, čija primjena se širi u sva područja pa tako i u području naftne analitike. Spektroskopija ^{13}C CP/MAS NMR (Cross Polarization Magic Angle Spinning) ima mogućnost odrediti ugljikovodični sastav čvrstih uzoraka kerogena.^{46–49} Priroda organskog materijala u sedimentnoj stijeni određuje je li neka stijena bila ili jest izvor nafte. Da bi se odredila kvaliteta naftnih škrljevaca kao sirovine za dobivanje nafte i plinovitih produkata, potrebno je znati koliko je organske tvari prisutno u naftnom škrljevcu i koliko se te organske tvari može konvertirati u naftu i plin. Spektri ^{13}C NMR uzoraka stijena često su limitirani niskim sadržajem organskog ugljika i prisustvom paramagnetičnog materijala. Često je takav spektar karakteriziran lošim omjerom signala i šuma i slabijom rezolucijom. Ovaj problem se može prevladati izolacijom kerogena. Kerogen je osnovna organska tvar koja stijenu čini naftno-matičnom. Sastoji se od statistički povezanih alifatskih, alicikličkih i aromatskih struktura. Prema udjelu strukturnih jedinica klasificira se u tri tipa, tip I, II i III. Alifatskim strukturama najbogatiji je tip I. Nastaje od algi u anoksičnim jezerima i prilično je rijedak. Ovaj tip kerogena ima velik kapacitet generiranja ugljikovodika koji tvore naftu. Drugi tip kerogena, tip II, većinom se nalazi u maringim sedimentima i nastaje od autohtone organske tvari, pretežno od fitoplanktona, zooplanktona i bakterija depoziranih u reducirajućoj okolini. Također ima velik potenci-

jal generiranja nafte. Tip III je bogat poliaromatskim jezgrama i oksidiranim spojevima. Ovaj tip kerogena ima malu mogućnost generiranja tekućih ugljikovodika i uglavnom daje samo plin. Podatak o sadržaju alifatskih struktura u uzorku kerogena dobiven spektroskopijom CP/MAS ^{13}C NMR sudjeluje u određivanju potencijala matičnih stijena. Na slici 5 je prikazan spektar CP/MAS ^{13}C NMR uzorka kerogena.

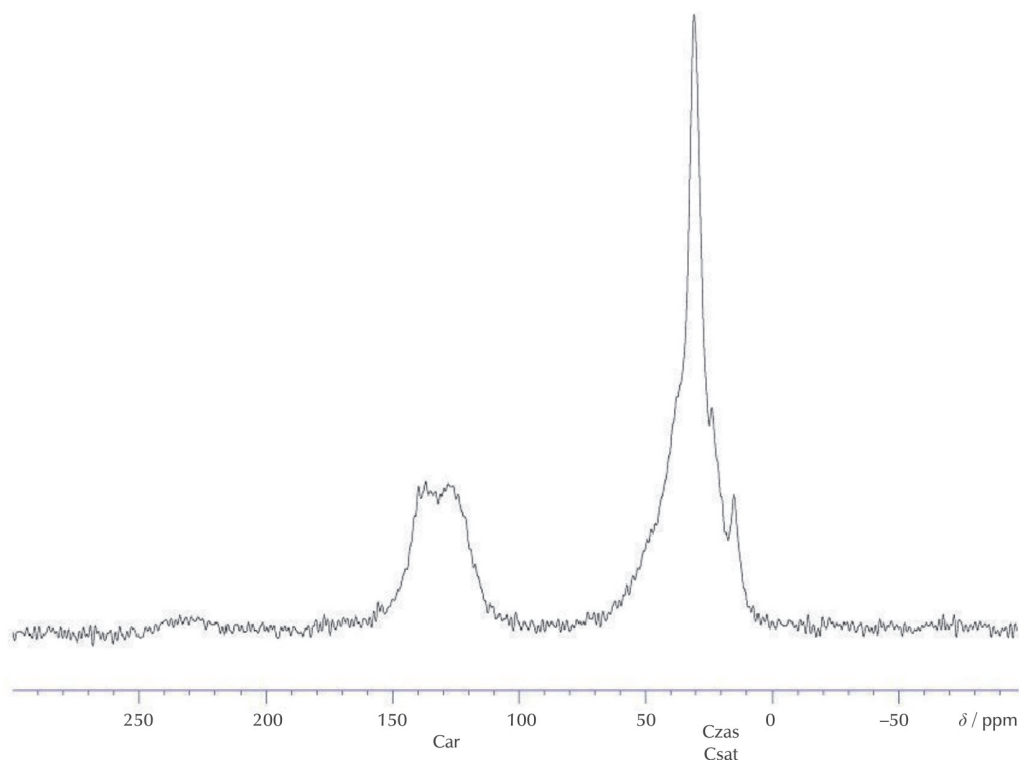
Polimerni aditivi

Pri proizvodnji i distribuciji goriva veliku ulogu imaju polimerni aditivi kojima se poboljšavaju njihova fizikalna i kemijska svojstva.⁵⁰ Aditivi imaju široku primjenu u naftnoj industriji. Njihova primjena započinje već u procesu izrade bušotina. Primjenjuju se pri transportu i preradi nafte. Nadalje, aditivi se dodaju naftnim proizvodima. Aditivi već u vrlo malim količinama od svega nekoliko mg kg^{-1} mogu izmijeniti svojstva goriva. Spektroskopija ^1H i ^{13}C NMR visokog razlučivanja primjenjuje se za određivanje strukture, sastava, konformacije, grananja te za određivanje prosječne molekulske mase topivih polimernih aditiva.^{51–55}

Na slici 6 prikazano je praćenje procesa polimerizacije smjese monomera stirena, DDMA (dodecil-metakrilat), ODMA (oktadecil-metakrilat) i DMAEM (dimetilaminoetil-metakrilat) u baznom ulju spektroskopijom ^1H NMR.⁵⁶

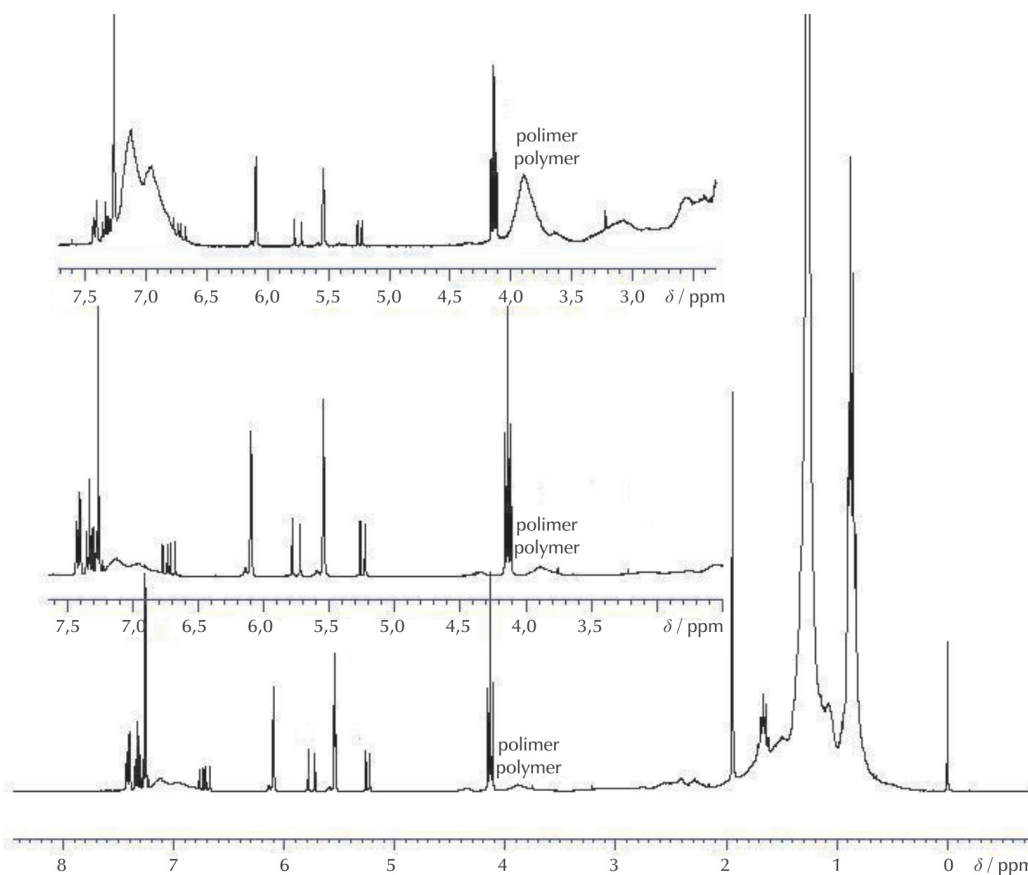
Zaključak

U ovom preglednom radu opisane su mogućnosti primjene spektroskopije NMR u naftnoj industriji. Naveden je niz primjera primjene tehnika ^1H i ^{13}C NMR u analizi nafte i derivata te naftnih proizvoda. Poznavanje sastava motornih i dizelskih goriva važno je za predviđanje kvalitete i eko-



Slika 5 – Spektar ^{13}C CP/MAS NMR kerogena

Fig. 5 – ^{13}C CP/MAS NMR spectrum of kerogen sample



Slika 6 – Spektar ^1H NMR nakon polimerizacije smjese monomera stirena, ODMA, DDMA i DMAEM
 Fig. 6 – ^1H NMR spectrum after polymerization of styren, ODMA, DDMA i DMAEM

loških svojstava krajnjeg komercijalnog proizvoda. U radu je pokazano da je spektroskopija NMR vrlo pogodna metoda za analizu dizelskih i benzinskih goriva. Pregledom je obuhvaćena primjena spektroskopije NMR u analizi sintetskih aditiva. Spektroskopija NMR igra značajnu ulogu i u istraživanju strukture organskih naftno-geokemijskih supstrata. Od posebnog interesa su istraživanja strukture čvrstih uzoraka s geokemijskog aspekta. Budući da su tehnike NMR teorijski i instrumentno u stalnom razvoju, u budućnosti se predviđa njihova još veća primjena u ovome području.

Popis simbola i kratica

List of symbols and abbreviations

Car	– aromatski ugljik – aromatic carbons	C $\rho\text{n}\beta$	– n-parafinski β -ugljik – n-paraffinic β -carbons
Cn	– naftenski ugljik – naphthenic carbons	C $\rho\text{n}\gamma$	– n-parafinski γ -ugljik – n-paraffinic γ -carbons
Cp	– parafinski ugljik – paraffinic carbons	C $\rho\text{n}\delta$	– n-parafinski δ -ugljik – n-paraffinic δ -carbons
Cpi	– izoparafinski ugljik – isoparaffinic carbons	Czas	– alifatski ugljik
Cpn	– normalni parafinski ugljik – normal paraffinic carbons	Csat	– alifatic carbons
C $\rho\text{n}\alpha$	– n-parafinski α -ugljik – n-paraffinic α -carbons	δ	– kemijski pomak, ppm – chemical shift, ppm
		ACL	– prosječna duljina lanca – average chain lengths
		ANNs	– umjetne neuronske mreže – artificial neural networks
		COSY	– korelacijska spektroskopija – COrelation Spectroscopy
		CP/MAS NMR	– križna polarizacija uz vrtnju pri magičnom kutu – Cross Polarization / Magic Angle Spinning
		DDMA	– dodecil-metakrilat – dodecyl methacrylate
		DEPT	– tehnika povećanja intenziteta signala zbog prijenosa polarizacije – Distortionless Enhancement by Polarization Transfer

- DMAEM – dimetilaminoetil-metakrilat
– dimethylaminoethyl methacrylate
- DOSY – tehnika temeljena na translacijskoj difuziji
– Diffusion Ordered Spectroscopy
- FAME – metilni esteri masnih kiselina
– fatty acid methyl ester
- FCC – fluid katalitičko krekiranje
– fluidized catalytic cracking
- FIA – florescentna indikatorska adsorpcija
– fluorescent indicator adsorption
- GASPE – tehnika koja koristi spinsku jeku
– Gated Spin Echo
- gHSQC – heteronuklearna korelacijska spektroskopija NMR koja koristi koherenciju od jednog kvanta uz primjenu gradijenta magnetskog polja
– gradient Heteronuclear Single Quantum Coherence
- HETCOR – heteronuklearna korelacijska spektroskopija
– HETeronuclear CORrelation
- HMBC – heteronuklearna korelacijska spektroskopija NMR kroz više kemijskih veza
– Heteronuclear Multiple Bond Correlation
- HSQC – heteronuklearna korelacijska spektroskopija NMR koja koristi koherenciju od jednog kvanta
– Heteronuclear Single Quantum Coherence
- INADEQUATE – tehnika prijenosa koherencije od dva kvanta za jezgre male prirodne zastupljenosti
– Incredible Natural Abundance Double QUantum Transfer Experiment
- IOB – istraživački oktanski broj
– research octane number
- MLR – višestruka linearna regresija
– multiple linear regression
- MTBE – metil-*tert*-butil-eter
– methyl *tert*-butyl ether
- NMR – nuklearna magnetska rezonancija
– nuclear magnetic resonance
- ODMA – oktadecil-metakrilat
– octadecyl methacrylate
- PLSR – metoda najmanjih kvadrata
– partial least squares regression
5. G. S. Kapur, M. Findeisen, S. Berger, Analysis of hydrocarbon mixtures by diffusion-ordered NMR spectroscopy, *Fuel* **79** (2000) 1347–1351.
6. D. J. Cookson, C. P. Lloyd, B. E. Smith, Investigation of the Chemical Basis of Diesel Fuel Properties, *Energ. Fuel* **2** (1988) 854–860.
7. A. T. Casto, NMR and FTIR characterization of petroleum residues: structural parameters and correlations, *J. Braz. Chem. Soc.* **17** (2006) 1–10.
8. E. Cerić, Nafta procesi i proizvodi, Ina, Zagreb, 2006.
9. J. Širola, Naftna goriva u saobraćaju, industriji i domaćinstvu, Zagreb, Ina, 1968.
10. V. Bansal, G. J. Krishna, A. P. Singh, A. K. Gupta, A. S. Sarpal, Determination of Hydrocarbons Types and Oxygenates in Motor Gasoline: A Comparative Study by Different Analytical Techniques, *Energ. Fuel* **22** (2008) 410–415.
11. J. Burri, R. Crockett, R. Hany, D. Rentsch, Gasoline composition determined by ¹H NMR spectroscopy, *Fuel* **83** (2004) 187–193.
12. C. R. Kaiser, J. L. Borges, A. R. Santos, D. A. Azevedo, L. A. D. Avila, Quality control of gasoline by ¹H NMR: Aromatics, olefinics, paraffinics, and oxygenated and benzene contents, *Fuel* **89** (2010) 99–104.
13. V. Srića, J. Mühl, N. Grubenić, Oktanski broj i kemijski sastav FCC benzina NMR spektrometrijom, *Nafta* **37** (1986) 621–626.
14. J. Mühl, V. Srića, Determination of Fluid Catalytic Cracking Gasoline Octane Number by NMR Spectrometry, *Fuel* **66** (1987) 1146–1149.
15. J. Mühl, V. Srića, M. Jednačak, Determination of Reformed Gasoline Octane Number by NMR Spectrometry, *Fuel* **68** (1989) 201–203.
16. J. Mühl, V. Srića, M. Jednačak, Determination of Coking Gasoline Octane Number by NMR Spectrometry, *Fuel* **72** (1993) 987–989.
17. B. Behera, S. S. Ray, I. D. Singh, Structural characterization of FCC feeds from Indian refineries by NMR spectroscopy, *Fuel* **87** (2008) 2322–2333.
18. D. J. Cookson, B. E. Smith, Determination of carbon C, CH, CH₂ and CH₃ group abundances in liquids derived from petroleum and coal using selected multiplet ¹³C NMR spectroscopy, *Fuel* **62** (1983) 34–38.
19. D. J. Cookson, B. E. Smith, Determination of structural characteristics of saturates from diesels and kerosene fuels by carbon-13 nuclear magnetic resonance spectrometry, *Anal. Chem.* **57** (1985) 864–871.
20. J. M. Dereppe, C. Moreux, Measurement of CH_n group abundances in fossil fuel materials using DEPT ¹³C NMR, *Fuel* **64** (1985) 1174–1176.
21. L. Griffiths, Automatic Analysis of NMR Spectra, *Ann. R. NMR S.* **50** (2003) 217–251.
22. J. Mühl, V. Srića, B. Mimica, M. Tomašković, Characterization of Middle Petroleum Fraction by Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry, *Anal. Chem.* **54** (1982) 1871–1874.
23. A. S. Sarpal, G. S. Kapur, S. Mukherjee, S. K. Jain, Characterization by ¹³C n.m.r. spectroscopy of base oils produced by different processes, *Fuel* **76** (1997) 931–937.
24. D. J. Cookson, P. Iliopoulos, B. E. Smith, Composition-property relations for jet and diesel fuels of variable boiling range, *Fuel* **74** (1995) 70–78.
25. R. Meusinger, R. Moros, Determination of octane numbers of gasoline compounds from their chemical structure by ¹³C NMR spectroscopy and neural networks, *Fuel* **80** (2001) 613–621.
26. IP 499/03 Standard Methods for Analysis and Testing of Petroleum and Related Products and British Standard 2000 parts,

Literatura References

1. Z. Janović, Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi, Hrvatsko društvo za goriva i maziva, Zagreb, 2005.
2. M. Fabulić Ruszkowski, M. Radošević, Z. Marić, I. Čović Knežević, V. Rukavina, J. Parlov Vuković, S. Telen, Š. Podolski, Destilacija i analiza nafti i naftnih frakcija, *Nafta* **59** (2008) 77–81.
3. G. S. Kapur, A. Ecker, R. Meusinger, Establishing Quantitative Structure-Property Relationships (QSPR) of Diesel Samples By Proton-NMR & Multiple Linear Regression (MLR) Analysis, *Energ. Fuel* **15** (2001) 943–948.
4. B. K. Sharma, A. Adhvaryu, J. M. Perez, S. Z. Erhan, Effects of hydroprocessing on structure and properties of base oils using NMR, *Fuel Proces. Teh.* **89** (2008) 984–991.

- Methods IP 361 to 501, The Institute of Petroleum London, 2003., 499.1–499.4.
27. J. Parlov Vuković, S. Telen, V. Srića, P. Novak, The Use of ^{13}C NMR Spectroscopy and Comprehensive Two-dimensional Gas Chromatography, GC \times GC, for Identification of Compounds Involved in Diesel Fuel Oxidative Behaviour, *Croat. Chem. Acta* **84** (2011) 537–541.
 28. X. O. Santos, F. C. C. Oliveria, D. G. Lima, A. C. Petry, E. Garcia, P. A. Z. Suarez, J. C. Rubim, A comparative study of diesel analysis by FTIR, FTNIR and FT-Raman spectroscopy using PLS and artificial neural network analysis, *Anal. Chem. Acta* **547** (2005) 188–196.
 29. D. Molina, V. U. N. Uribe, J. Murgich, Correlations between SARA fractions and physicochemical properties with ^1H NMR spectra of vacuum residues from Columbian crude oils, *Fuel* **89** (2010) 185–192.
 30. B. Basu, G. S. Kapur, A. S. Sapral, R. Meusinger, A Neural Network Approach to the Prediction of Cetane Number of Diesel Fuels Using Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectroscopy, *Energ. Fuel.* **17** (2003) 1570–1575.
 31. D. J. Cookson, B. E. Smith, Calculation of Jet and Diesel Fuel Properties Using ^{13}C NMR Spectroscopy, *Energ. Fuel.* **4** (1990) 152–156.
 32. E. Durand, M. Clemancey, A. A. Quoineaud, J. Verstrete, D. Espinat, J. M. Lancelin, ^1H Diffusion-Ordered Spectroscopy (DOSY) Nuclear Magnetic Resonance (NMR) as a Powerful Tool for the Analysis of Hydrocarbon Mixtures and Asphaltenes, *Energ. Fuel.* **22** (2008) 2604–2610.
 33. M. R. Monteiro, A. R. P. Ambrozini, L. M. Liao, A. G. Ferreira, Determination of biodiesel blend levels in different diesel samples by ^1H NMR, *Fuel* **88** (2009) 691–696.
 34. G. Knothe, Some aspects of biodiesel oxidative stability, *Fuel Proces. Teh.* **88** (2007) 669–677.
 35. E. Stauffer, D. Byron, Alternative fuels in fire debris analysis: biodiesel basics, *J. Forensic. Sci.* **52** (2007) 371–379.
 36. G. Gelbard, O. Bres, R. M. Vargas, F. Vielfaure, U. F. Schuchardt, ^1H Nuclear Magnetic Resonance determination of the yield of the transesterification of rapeseed oil with methanol, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **72** (1995) 1239–1241.
 37. G. Knothe, Monitoring a progress transesterification reaction by fiber-optic near infrared spectroscopy with correlation to ^1H Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **77** (2000) 489–493.
 38. M. Morgestern, J. Cline, S. Meyer, S. Cataldo, Determination of the Kinetics of biodiesel production using proton Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy (^1H NMR), *Ener. Fuel.* **20** (2006) 1350–1353.
 39. G. Rafael, D. Defferrari, Q. B. Reiznautt, I. R. Cadore, D. Samios, Transesterification double step process modification for ethyl ester biodiesel production from vegetable and waste oils, *Fuel* **92** (2012) 197–203.
 40. G. Knothe, Determining the Blend Level of Mixtures of Biodiesel with Conventional Diesel Fuel by Fiber-Optic Near-Infrared Spectroscopy and ^1H Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **78** (2001) 1025–1028.
 41. J. K. Satyarthi, D. Srinivas, P. Ratnasamy, Estimation of free fatty acid content in oils, fats, and biodiesel by ^1H -NMR spectroscopy, *Energ. Fuel.* **23** (2009) 2273–2277.
 42. G. Knothe, J. A. Kenar, Determination of the fatty acid profile by ^1H NMR spectroscopy, *Eur. J. Lipid. Sci. Technol.* **106** (2004) 88–96.
 43. Y. Miyake, K. Yokomizo, N. Matsuzaki, Determination of unsaturated fatty acid composition by high-resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **75** (1998a) 1091–1094.
 44. N. Kapilan, R. Reddy, Evaluation of Methyl Esters of Mahua Pili (*Madhuca indica*) as Diesel Fuel, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **85** (2008) 185–188.
 45. A. Casas, M. J. Ramos, A. Perez, A. Simon, C. Lucas-Torres, A. Moreno, Rapid quantitative determination by ^{13}C NMR of the composition of acetylglycerol mixtures as byproduct in biodiesel synthesis, *Fuel* **92** (2012) 180–186.
 46. M. Vandenbroucke, Kerogen: from Types to Models of Chemical Structure, *Oil Gas Sci. Technol.* **58** (2003) 234–269.
 47. Z. Wei, X. Gao, D. Zhang, J. Dai, Assessment of Thermal Evolution of Kerogen Geopolymers with Their Structural Parameters Measured by Solid-State ^{13}C NMR Spectroscopy, *Energ. Fuel.* **19** (2005) 240–250.
 48. J. Mühl, Primjena NMR spektrometrije u analizi naftno-geokemijskih supstrata, *Nafta* **39** (1988) 415–427.
 49. S. T. Petsch, R. J. Smernik, T. I. Eglinton, J. M. Oades, A solid state ^{13}C NMR study of kerogen degradation during black shale weathering, *Geochim. Cosmochim. Acta* **65** (2001) 1867–1882.
 50. Z. Janović, Polimerizacije i polimeri, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 1992.
 51. V. Srića, J. Mühl, B. Metelko, Određivanje strukture polietilena niske gustoće ^{13}C NMR spektrometrijom, *Polimeri* **10** (1989) 153–156.
 52. R. Vuković, V. Kurešević, V. Srića, D. Fleš, F. Ranogajec, Copolymerization of 2-Vinylnaphtalene with Benzylidenemalononitrile, *J. Macromol. Sci. A* **31** (1994) 2001–2010.
 53. A. Erceg, R. Vuković, G. Bogdanić, V. Srića, D. Fleš, Copolymerization of *N*-Acryl-*N,N'*-Dicyclohexylurea and *N*-Methacryl-*N,N'*-Dicyclohexylurea with Styrene, *J. Macromol. Sci. A* **38** (2001) 839–850.
 54. A. Erceg Kuzmić, V. Srića, G. Bogdanić, R. Vuković, D. Fleš, Polimerizacija, toplinska stabilnost i mehanizam razgradnje kopolimera (met)akril-dicikloheksilohexiluree i (met)akril-dii-zopropiluree sa stirenom i α -metilstirenom, *Kem. Ind.* **55** (2006) 213–221.
 55. A. Erceg Kuzmić, M. Radošević, V. Srića, R. Vuković, Studies on the influence of long chain acrylic esters polymers with polar monomers as crude oil flow improver additives, *Fuel* **87** (2008) 2943–2950.
 56. I. Šoljić Jerbić, J. Parlov Vuković, A. Jukić, Procesi dobivanja disperznih polimetakrilatnih aditiva u mineralnom baznom ulju, u N. Bolf, I. Šoljić Jerbić (ur.), Knjiga sažetaka VIII. susreta mladih kemijskih inženjera 2010., Fakultet kemijskog inženjstva i tehnologije, Zagreb, 2010., str. 149–149.

SUMMARY

Application of NMR Spectroscopy in the Analysis of Petroleum Derivatives and Products

J. Parlov Vuković,^{a} V. Srića,^a and P. Novak^b*

Complex chemical composition and physical properties of oil and fuel make their complete characterization very difficult. Components present in oil and oil products differ in structure, size, polarity and functionality. The presence and structure of specific hydrocarbons in final products depend on the processing procedure and type of the fuel. In order to predict or improve fuel properties it is necessary to determine its composition. Thus, new and more sophisticated analytical methods and procedures are constantly being developed. NMR spectroscopy plays a significant role in analysis and identification of complex hydrocarbon mixtures of petroleum and petroleum products.

In this review, we describe the application of NMR spectroscopy for analyzing gasoline and diesel fuels. Hence, by using NMR spectroscopy it is possible to determine gasoline composition and presence of benzene and oxygenates, as well as some important physical characteristics of gasoline such as the research octane number. An application of different NMR techniques made it possible to characterize diesel fuels and middle oil distillates from various refineries. Data so obtained can be used in combination with statistical methods to predict fuel properties and to monitor production processes in the petroleum industry. NMR spectroscopy has proven useful in analysis of FAME which has recently been used as an ecologically acceptable alternative fuel. Furthermore, techniques such as CP/MAS for characterization of solid state oil-geochemical samples are included. Also, possibilities of using NMR spectroscopy in the analysis of polymeric additives are discussed.

^a *INA-Industrija nafte d.d., Refining & Marketing Business Division, Product Development Department, Central Testing Laboratory, Lovinčičeva bb, HR-10 002 Zagreb, Croatia* Received January 12, 2012
Accepted June 5, 2012

^b *Department of Chemistry, Faculty of Natural Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, HR-10 000, Zagreb, Croatia*