

Jelena ParlovVuković, Lana Magić, Marko Mužić, Tatjana Tomić

ISSN 0350-350X

GOMABN 55, 3, 166-176

Pregledni rad

ULOGA I ZNAČAJ KROMATOGRFIJE I SPEKTROSKOPIJE U ANALIZI NEKONVENCIONALNIH GORIVA

Sažetak

Nekonvencionalna goriva sve više dobivaju na značaju zbog ograničene raspoloživosti sirove nafte i naglog rasta automobilske industrije i transportnog sektora što je rezultiralo povećanjem emisija ispušnih plinova u okoliš. Ispušni plinovi koji nastaju izgaranjem fosilnih goriva korištenih u transportnom sektoru smanjuju kvalitetu zraka i time utječu direktno na ljudsko zdravlje. Biogoriva su ekološki prihvatljivija alternativna goriva koja se dobivaju iz sirovina životinjskog i biljnog porijekla. Sve se više razvijaju nove i učinkovitije analitičke metode s obzirom da poznavanje kemijskog sastava predstavlja izazov analitičarima. U ovome radu prikazane su najčešće i najznačajnije kromatografske i spektrometrijske metode u analizi sirovina i nekonvencionalnih goriva. U radu su prikazani karakteristični kromatogrami i spektri pojedinih sirovina za proizvodnju biogoriva i kromatogrami biodizela snimljeni u Laboratoriju za ispitivanje voda, ugljikovodika i materijala (Služba Centralni ispitni laboratorij) u INA Industrija nafte d.d.

Ključne riječi: nekonvencionalna goriva, spektroskopija NMR, plinska kromatografija, tekućinska kromatografija

1. UVOD

U posljednjem desetljeću, interes za korištenje nekonvencionalnih goriva kao što su bioulja, uljni bitumeni i pirolitička ulja, naglo raste u području zaštite okoliša, ekonomiji i društvu.[1] Nestabilnost naftnog tržišta, ograničena raspoloživost sirove nafte i negativan utjecaj upotrebe fosilnih goriva na okoliš potiče širenje korištenja alternativnih goriva.[2] Stoga su značajni naponi i sredstva uloženi u razvoj proizvodnje energije iz obnovljivih izvora.

Obnovljiva energija se primjenom tehnologije i prirodnih resursa kao što su solarna energija, energija vjetra, hidroelektrane, biomasa i biogoriva učinkovito koristi za prijevoz ljudi i roba, s time da izraz biomasa uključuje različite životinjske i biljne sirovine koje se mogu iskoristiti za proizvodnju energije i kompostiranje.[3] Biomasa je obnovljivi izvor energije i predstavlja alternativu fosilnim izvorima energije. Ovisno o vrsti korištene biomase, razlikujemo biogoriva prve, druge i treće generacije.

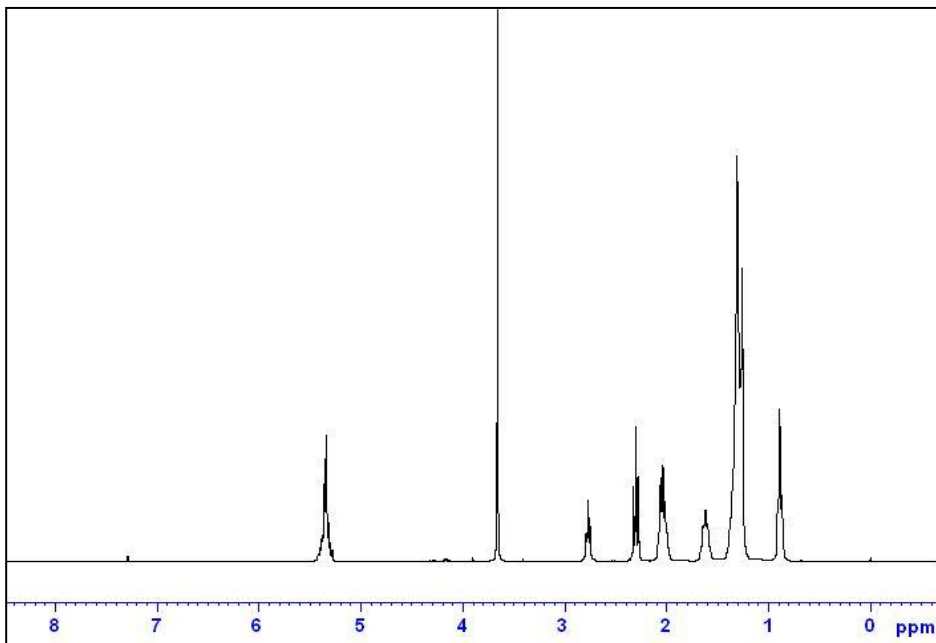
U posljednjih nekoliko godina, životinjske masti i rabljena biljna ulja sve se više koriste kao sirovina za proizvodnju biodizela. Nadalje, lipidi izolirani iz biomase algi također se mogu koristiti kao sirovina za proizvodnju biodizela.

Većina onoga što je poznato o kemiji alternativnih goriva danas rezultat je korištenja visoko sofisticiranih spektroskopskih i kromatografskih metoda. Kromatografija omogućuje dobivanje detaljnog uvida u kemijski sastav i sastav onečišćenja u tragovima za hlapljive i nehlapljive uzorke, dok se spektroskopija može koristiti za dobivanje brzih informacija o kvaliteti konačnih produkata. U ovom radu će biti predstavljena uloga i značaj nuklearne magnetske rezonancijske spektroskopije (NMR) te plinske kromatografije (GC) i tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti (HPLC) u analizi nekonvencionalnih goriva.

2. PREGLEDNI DIO

2.1 NMR spektroskopija

NMR spektroskopija je vrlo korisna tehnika za karakterizaciju, određivanje strukture i sastava nekonvencionalnih ulja.[1,4,5,] Ona ima mnogo prednosti u odnosu na rutinske metode kromatografiju i masenu spektrometriju, kao što su jednostavna priprema uzorka, brža analiza i korištenje male količine otapala, što je ekološki prihvatljivo. Na slici 1 je prikazan tipični ^1H NMR spektar metilnih estera masnih kiselina.



Slika 1: Tipični ^1H NMR spektar metilnih estera masnih kiselina

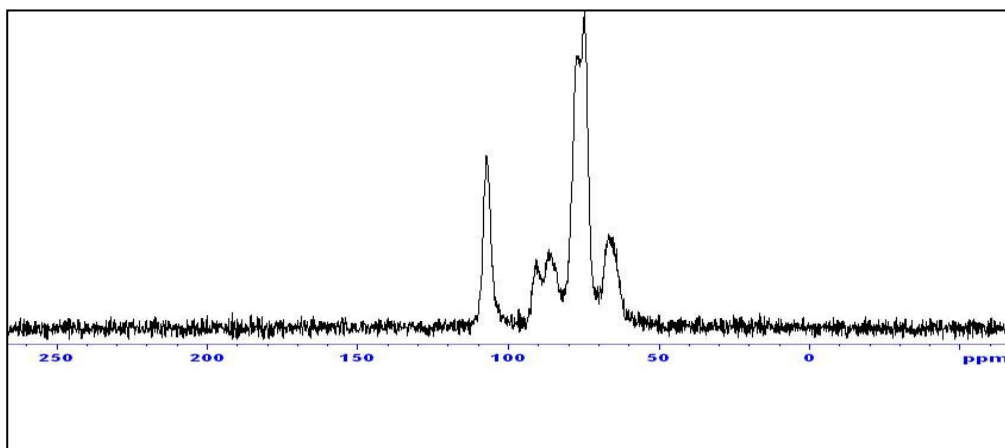
NMR se može primijeniti na analizu biodizela, na smjesu dizela i biodizela, te daje detaljne informacije o strukturi molekula.[6-10] ^1H NMR spektroskopija je često korištena za kvantitativnu i kvalitativnu analizu biljnih ulja, životinjskih masti i njihovih derivata.[11] Skupina autora je istraživala profil masnih kiselina pomoću ^1H NMR spektroskopije te je razvila metodu za kvantificiranje masnih kiselina u smjesi. Metoda je primijenjena na smjese koje sadrže triacilglicerole ili alkil estere palmitinske, stearinske, oleinske, linolne i linoleinske kiseline, a teoretski se može primijeniti na ulja ili masti koje sadrže i druge masne kiseline.[5] Biodizel se zapravo sastoji od metilnih estera masnih kiselina (FAME). Fizička svojstva biodizela su vrlo slična svojstvima fosilnog dizela i može se koristiti sam ili kao mješavina s fosilnim dizelom. NMR spektroskopija u kombinaciji s metodom glavnih komponenata (PCA) se pokazala kao snažan alat za određivanje prisutnosti biodizela u mješavinama i u identificiranju porijekla biodizela.[1]

M. Oromi-Farrus i suradnici određivali su jodni broj uzoraka biodizela pomoću ^1H NMR spektroskopije i standardne jodometrijske metode uz korištenje 1,4-dioksana kao internog standarda.[12] Rezultati su uspoređeni s onima dobivenim standardnom metodom te je opažena dobra korelacija. Korištenje internog standarda omogućuje izravno određivanje jodnog broja u biodizelu. Parametar jodni broj predstavlja ukupan stupanj nezasićenosti u biljnim uljima i mastima. Određivanje vrijednosti jodnog broja je vrlo važno, jer visoka vrijednost može uzrokovati ozbiljne probleme, uključujući formiranje raznih produkata razgradnje koji dovode do problema rada motora.

Biodizel ima nekoliko nedostataka u odnosu na dizelsko gorivo, kao što je npr. oksidacijska stabilnost. Mnogi faktori utječu na oksidacijsku stabilnost biodizela. Poznato je da je oksidacijska stabilnost ključni problem u proizvodnji i uporabi biodizela jer utječe na kvalitetu goriva. G. Knothe je istraživao mogućnosti NMR tehnika za analizu oksidiranog biodizela i učinak u kontaktu sa zrakom. Rezultati su pokazali da povećanje površine ubrzava oksidaciju i utječe na sastav masnih kiselina. Za određivanje raspodjele masnih kiselina u triacilglicerolima biljnih ulja s visokim-niskim sadržajem oleinske, laurinske i visokim sadržajem linolenske kiseline primijenjena je ^{13}C NMR spektroskopija.[13]

Također, 1D i 2D NMR spektroskopija je korištena za praćenje reakcije esterifikacije.[14] ^1H NMR DOSY spektroskopija korištena je za istraživanje acilglicerola i metilnih estera masnih kiselina.[15] Ova tehnika se temelji na translacijskoj difuziji i može se koristiti za identifikaciju spojeva prisutnih u složenom uzorku zbog njihovih različitih difuzijskih svojstva. Ona može dati podatke o veličini i obliku molekule prisutne u smjesi. Grupa autora pokazala je da se NMR spektroskopija uspješno koristi za izračunavanje sadržaja slobodnih masnih kiselina u uljima, mastima i biodizelu te da su tako dobiveni rezultati točniji od onih dobivenih konvencionalnom titrimetrijskom metodom za izračunavanje FFA sadržaja. Isto tako ova spektroskopska metoda može se koristiti za praćenje reakcije esterifikacije iz FFA do biodizela.[16] Potreba za smanjenjem emisije stakleničkih plinova dovodi do povećanja interesa za istraživanje lignoceluloze.

Nadalje, tehnika NMR za analizu čvrstih uzoraka, CP / MAS ^{13}C vrlo je moćan i svestran alat u karakterizaciji lignina, celuloze i hemiceluloze. Ova metoda ima veliki potencijal za analizu polimerne biomase.[17,18] Na slici 2 je prikazan tipični ^{13}C CP/MAS NMR spektar celuloze.



Slika 2: Tipični ^{13}C CP/MAS NMR spektar celuloze

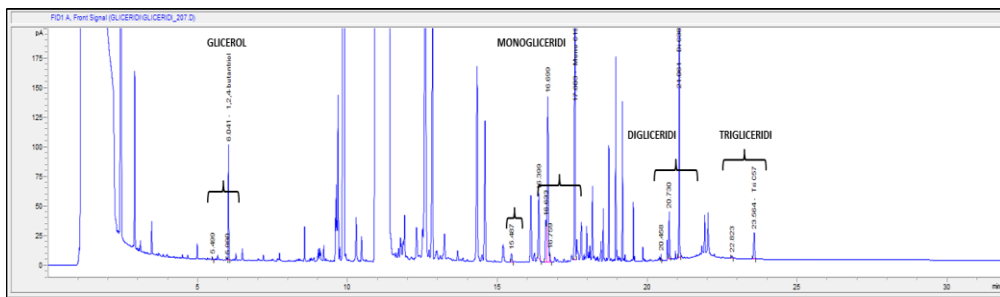
2.2 GC

Plinska kromatografija vrlo je bitna tehnika za analizu masti i ulja koja se koristi za analizu jednostavnih do vrlo kompleksnih spojeva. U plinskoj kromatografiji slobodne masne kiseline pokazuju razvlačenje (eng. tailing) signala, pa je nužno prevođenje u metilne estere masnih kiselina. Lipidi se dobivaju ekstrakcijom uzorka pomoću nepolarnog otapala kao što je eter i saponifikacijom se prevode u soli slobodnih masnih kiselina. Soli masnih kiselina se zatim derivatiziraju u metilne estere masnih kiselina što dovodi do porasta hlapljivosti, poboljšanja simetrije pika i smanjenja aktivnosti uzorka čime se osiguravaju točniji analitički podaci. Postupak derivatizacije ne mijenja sastav masnih kiselina u sirovini, pretpostavlja se da je sastav FAME jednak sastavu masnih kiselina u početnom uzorku.

Lipidi se mogu odrediti kao i FAME nakon izravne, in situ transesterifikacije biomase algi pomoći kiselog katalizatora – klorovodične kiseline u metanolu.[19] Lipidi kao ukupni FAME računaju se iz sume koncentracija FAME određenih plinskom kromatografijom.

Najvažniji parametri biodizela poput monoalkil estera, masnih kiselina, glicerola i njegovih acil derivata obično se analiziraju plinskom kromatografijom. Naime, plinska kromatografija najčešće je korištena metoda zbog velike točnosti pri kvantifikaciji manjih sastavnih dijelova. Plameno ionizacijski detektor najčešće je korišten detektor u plinskoj kromatografiji uz porast upotrebe spektrometra masa.

Relativni udjeli FAME u biodizelu mogu prilično varirati i imati različite učinke na svojstva goriva.[20] Analiza FAME provodi se na kapilarnoj koloni s polarnom stacionarnom fazom i plameno ionizacijskim detektorom. Analiza se temelji na pripremi uzorka s unutarnjim standardom poznate mase, metil nonadekanoatom. Glicerol je glavni nusproizvod pri proizvodnji biodizela. Njegovo uklanjanje je poželjno jer može dovesti do oštećenja motora i opasnih emisija. Kao rezultat toga, kontrola kvalitete ove tvari je ključna.[21] Europski standardi definiraju granične vrijednosti slobodnog i ukupnog glicerola. Budući da su granice ukupnog i slobodnog glicerola vrlo niske, postoji potreba za preciznim i pouzdanim analitičkim metodama za oba određivanja.[22] Jedino plinska kromatografija ispunjava sve zahtjeve za određivanje niskih udjela mono-, di- i triglicerida u biodizelu. Određivanje svih vrsta spojeva postignuto je sililiranjem slobodnih hidroksilnih grupa korištenjem N-metil-N-trimetilsililfluoroacetamida (MSTFA). Upotreba unutarnjih standarda, 1,2,4-butantriola za određivanje glicerola i 1-gliceril monononadkanoata, 1-3-gliceril dinonadkanoat i gliceril trinonadkanoata za određivanje glicerida omogućuje pouzdanu kvantitativnu plinsku kromatografsku analizu u trajanju od približno 30 min (slika 3).



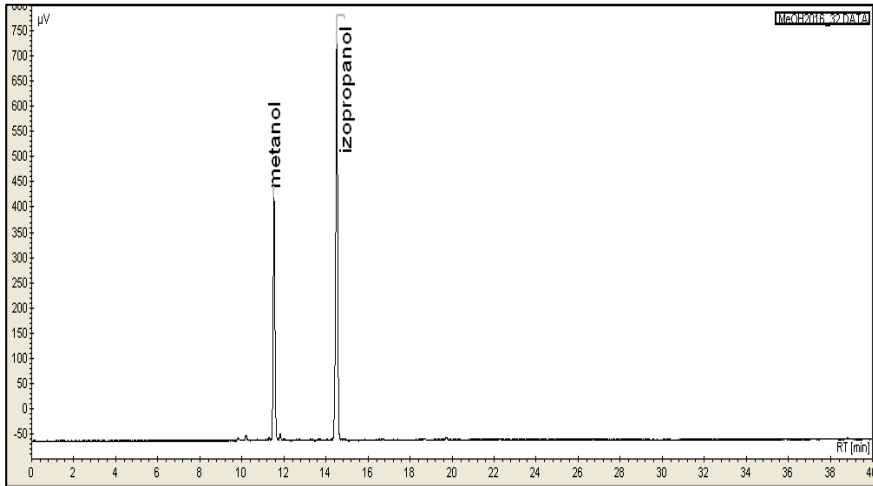
Slika 3: Kromatogram analize biodizela za određivanje mono-, di- triglicerida i ukupnog i slobodnog glicerola

Preostali metanol u biodizelu može uzrokovati koroziju metala, uglavnom aluminija te može smanjiti plamište. Osim toga, utječe na smanjenje cetanskog broja i mazivosti. Plinsko kromatografska analiza određivanja sadržaja metanola u biodizelu temelji se na *headspace* pripremi uzorka s unutarnjim standardom poznate mase, izopropanolom (slika 4).

Bioetanol je alkohol koji se dobiva fermentacijom i može se koristiti u čistom obliku kao gorivo, no uobičajeno se upotrebljava kao benzinski aditiv za povećanje oktanskog broja i poboljšanje emisije. Prisutnost nusproizvoda u bioetanolu može smanjiti čistoću samog bioetanola. Neke nečistoće nisu dozvoljene u proizvodu kao npr. metanol.

Kvalitativna i kvantitativna analiza organskih nečistoća provodi se pomoću plinske kromatografije i plameno ionizacijskog detektora na prikladnoj kapilarnoj koloni.

Nečistoće koje se mogu kvantificirati su: metanol, butanol, propanol, izobutanol, 3-metilbutanol, 2-metilbutanol, acetal, acetaldehid i etil acetat. Tehnika također omogućuje i podatak o sadržaju etanola.



Slika 4: Kromatogram analize biodizela za određivanje sadržaja metanola

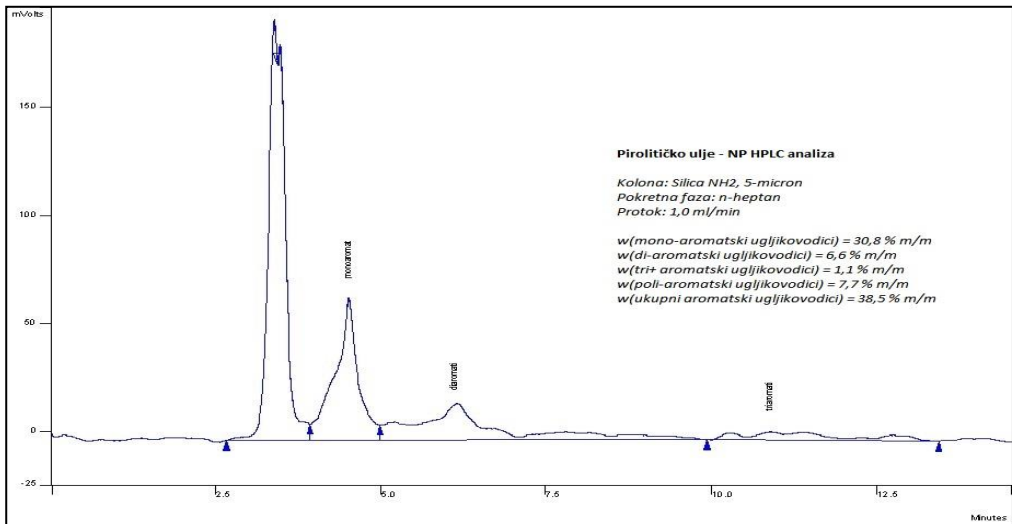
2.3 HPLC

Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti u širokoj je primjeni pri analizi sirovih nafta, naftnih destilata i tekućih komercijalnih naftnih proizvoda. Razvoj nekonvencionalnih goriva različitog porijekla prati i razvoj novih i unapređenje postojećih kromatografskih metoda. Tekućinsko kromatografska analiza naftnih proizvoda uključuje separaciju i identifikaciju prema grupnom ugljikovodičnom sastavu, jednako kao i separaciju, identifikaciju i kvantifikaciju ciljanih komponenata. Različite vrste HPLC koje uključuju upotrebu kromatografskih kolona s polarnim ili nepolarnim stacionarnim fazama te ionskim izmjenjivačima, različite sastave mobilnih faza i detekcijskih sustava omogućuju analizu uzoraka različitih fizikalno kemijskih svojstava, topljivosti, gustoće, polarnosti.

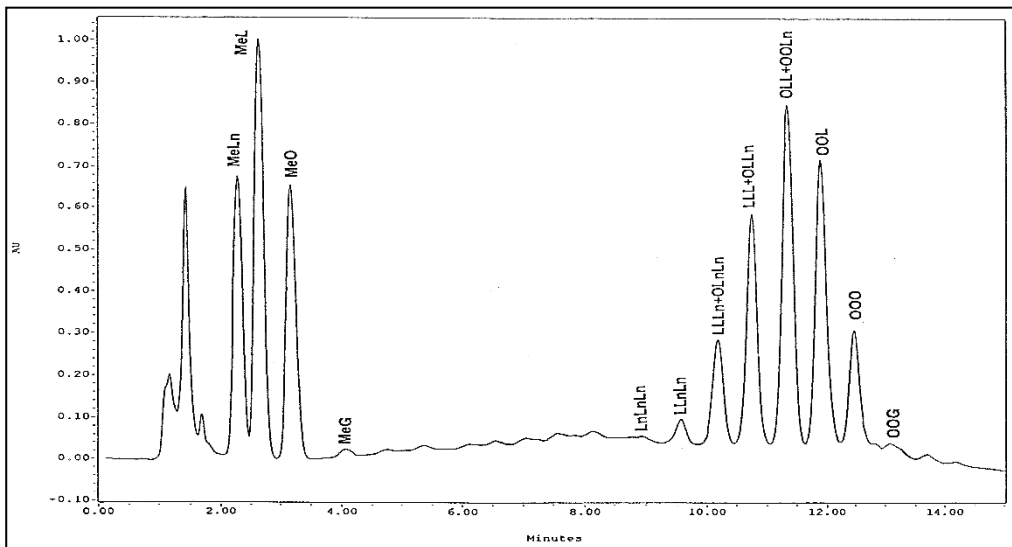
Tekućinska kromatografija normalnih faza (NP-HPLC) koja se koristi pri analizi organskih uzoraka našla je svoju primjenu pri određivanju sadržaja aromatskih ugljikovodika u dizelskim gorivima.[23] Dodavanjem biokomponentata različitog porijekla u dizelska goriva, značajno pada sadržaj aromatskih ugljikovodika u njima. Posebno je značajno praćenje sadržaja poli-aromatskih ugljikovodika (PAH) čiji je sadržaj zakonski ograničen na maksimalnih 8 %m/m.

U literaturi je obrađena analiza hidroobrađenog biljnog ulja (HVO) kao bio komponente u dizelskom gorivu, a sadržaj aromata praćen je kod ulaznih sirovina te nakon namješavanja.[24]

Također, NP-HPLC tehnikom može se pratiti ugljikovodični sastav smjesa nastalih namješavanjem pirolitičkog ulja dobivenog iz rabljenih motornih guma u dizelsko gorivo.[25] Na slici 5 prikazan je HPC kromatogram pirolitičkog ulja.



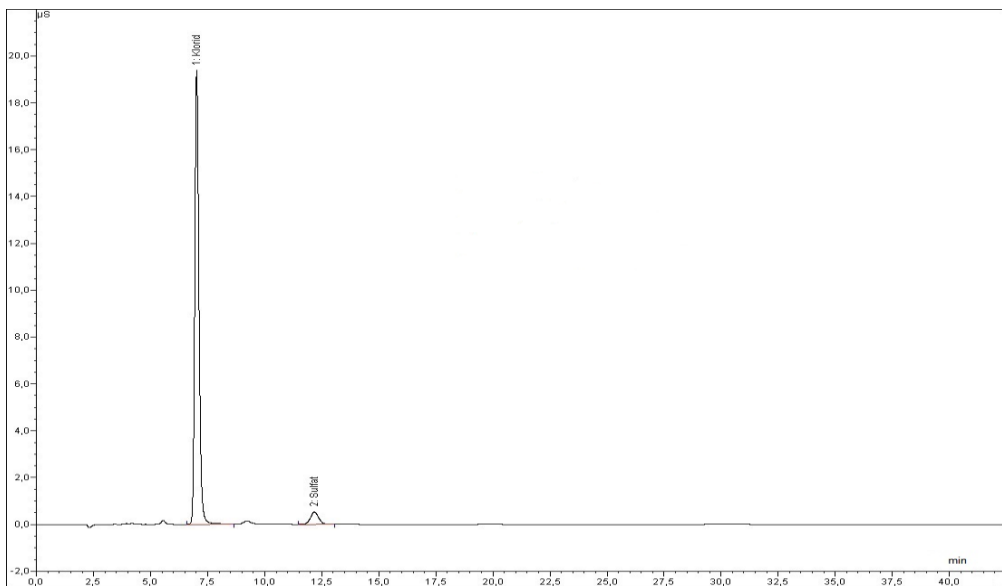
Slika 5: NP-HPLC analiza pirolitičkog ulja



Slika 6: HPLC separacija smjese repičinog ulja i biodizela

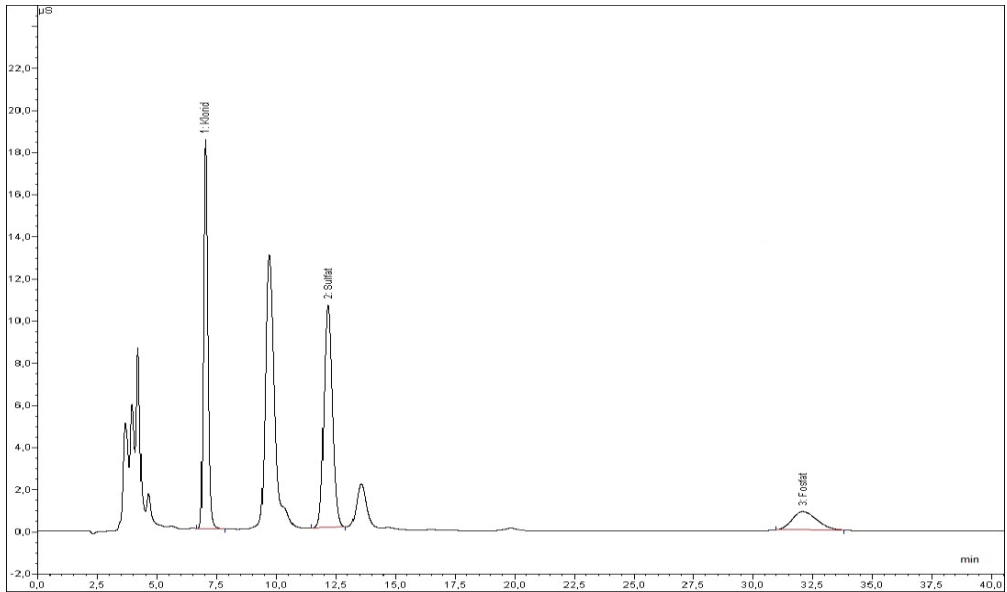
Tekućinska kromatografija reverznih faza (RP-HPLC) koristi se pri analizi vodu topljivih uzoraka, a primjenjuje se pri analizi biomase koja se koristi pri dobivanju biogoriva.[26] Tri su glavna konstituenta biljne biomase: celuloza, hemiceluloza i lignin. Hidrolizom biomase polimerni ugljikohidrati hidroliziraju u monomerne forme koje su topljive u vodenim otopinama te se analiziraju na HPLC sustavu s vezanim detektorom indeksa loma (RI).

RP-HPLC uz gradijentno eluiranje primijenjena je kod određivanja spojeva koji se pojavljuju tijekom proizvodnje biodizela iz uljane repice.[27] Slika 6 prikazuje kromatografsku separaciju smjese repičinog ulja i biodizela. Ionska kromatografija koristi se za određivanje ionskih specija u vodenima uzorcima. Ionsko kromatografska analiza normirana je metoda za određivanje klorida i sulfata u bioetanolu (slika 7) dobivenom iz biomase ili biodegradiranog otpada, koji se koristi kao komponenta za namješavanje u komercijalni benzin.[28] Sadržaj klorida i sulfata u etanolu prati se zbog njihovog utjecaja na nastajanje korozije i taloga.

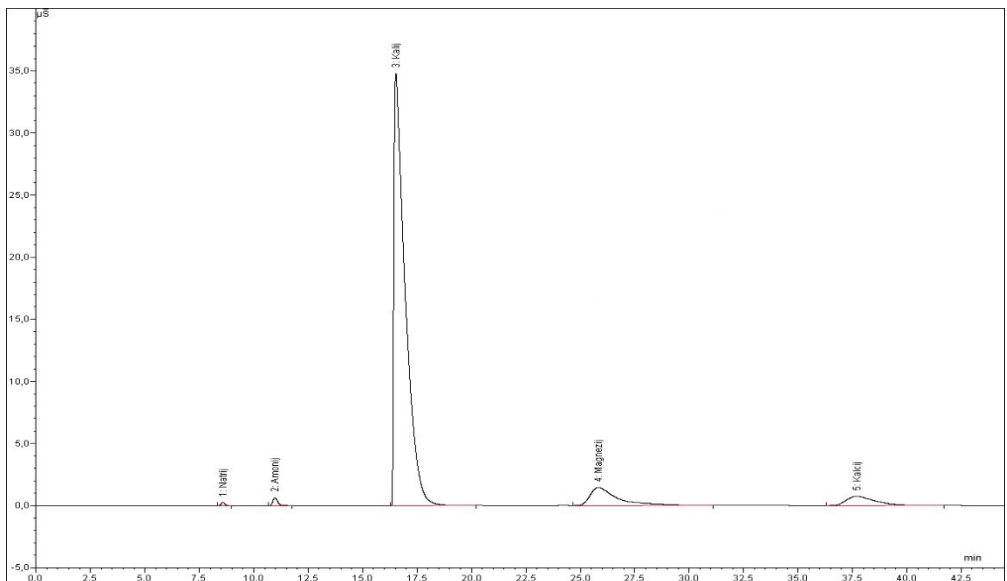


Slika 7: Ionsko kromatografska analiza bioetanola

Ionska kromatografija koristi se pri određivanju vodu topljivog sadržaja klorida, natrija i kalija u krutim biogorivima (slike 8 i 9). Izgaranjem biomase dolazi do stvaranja pepela čiji su sastojci između ostalih klorid, natrij i kalij. Taljenjem pepela može doći do nastanka taloga i onečišćenja motora.



Slika 8: ionsko kromatografska analiza vodene otopine Miscanthusa, separacija aniona



Slika 9: ionsko kromatografska analiza vodene otopine Miscanthusa, separacija kationa

3. ZAKLJUČAK

Metode opisane u ovom preglednom radu pogodne su za analizu svih vrsta nekonvencionalnih goriva te sirovina iz kojih se dobivaju. Navedeni primjeri pokazuju veliki potencijal kromatografskih metoda i spektroskopije NMR. Budući da su ove tehnike u stalnom razvoju, teoretski i instrumentalno u budućnosti se predviđa njihova još veća primjena u analizi biomase i nekonvencionalnih goriva.

Literatura

- [1] Flores I.S., Godinho M.S., Oliveria A.E., Alcantara G.B., Monteiro M.R., Menezes S.M.C., Liao L.M., *Fuel*, **99**, 40-45, 2012.
- [2] Stauffer E., Byron D., *J. Forensic. Sci.*, **52**, 2, 371-379, 2007.
- [3] Antonelli M., Baccioli A., Francesconi M., Psaroudakis P., Martorano L., *Energy Procedia*, **81**, 450-460, 2015.
- [4] Knothe G., Kenar A., *Eur. J. Lipid. Technol.*, **106**, 88-96, 2004.
- [5] Parlov Vuković J., *Kem. Ind.*, **65**, 17-24, 2016.
- [6] Nadai D.V., Simoes J.B., Gatts C.E.N., Miranda P.C.M.L., *Fuel*, **105**, 325-330, 2013.
- [7] Monteiro M.R., Ambrozín A.R.P., Liao L.M., Ferreira A.G., *Fuel*, **88**, 691-696, 2009.
- [8] Knothe G., *Fuel Proces. Tech.*, **88**, 669-677, 2007.
- [9] Knothe G., *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **108**, 493-500, 2006.
- [10] Satyarathi J.K., Srinivas D., Ratnasamy P., *Energy & Fuels*, **23**, 2273-2277, 2009.
- [11] Zuelta E.C., Baena L., Rios L.A., Calderon J.A., *J. Braz. Chem. Soc.*, **23**, 2159-2175, 2012.
- [12] Oromi-Farrus M., Villorbina G., Eras J., Gatus F., Torres M., Canela R., *Fuel*, **89**, 3489-3492, 2010.
- [13] Vlahov G., *The Open Magnetic Resonance Journal*, **2**, 8-19, 2009.
- [14] Horest M., Urbin S., Burton R., MacMillan C., *Lipid Technology*, **21**, 1-3, 2009.
- [15] Socha A.M., Kagan G., Li W., Hopson R., Sello J.K., Williard P.G., *Energy Fuels*, **24**, 4518-4521, 2010.
- [16] Jitendra K., Srinivas D., Ratnasamy P., *Energy & Fuels*, **23**, 2273-2277, 2009.
- [17] Kono H., Yunoki S., Shikano T., Fujiwara M., Erata T., Takai M., *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 7506-7511, 2002.
- [18] Kamide K., Okajima K., Kowsaka K., Matsui T., *Polymer Journal*, **17**, 701-706, 1985.
- [19] Van Wychen S., Laurens L. M. L., "Determination of Total Carbohydrates in Algal Biomass", *National Renewable Energy Laboratory*, NREL/TP-5100-60958, 2015.
- [20] K. S. Shaine Tyson, "Biodiesel Handling and Use Guidelines", *National Renewable Laboratory*, NREL/TP-580-30004, 2001.
- [21] C. Plank, E. Lorbeer, *J. Chromatogr. A*, **697**, 461-468, 1995.
- [22] M. Mittelbach, *Bioresour. Technol.*, **56**, 7-11, 1996.

- [23] HRN EN 12916:16 - Derivati nafte - Određivanje sadržaja tipova aromata u srednjim frakcijama - Metoda tekućinske kromatografije (HPLC) visoke djelotvornosti uz detektor indeksa loma
- [24] Fabulić Ruszkowski M., Telen S., Kučan Polak V., Čović Knezović I., Erceg A., Tomić T., Rukavina V., *Goriva i maziva*, **53** (4), 315-328, 2014.
- [25] Brown J. M., Wise S. A., May W. E., *J. Environ. Sci. Health*, **15** (6), 613-623, 1980.
- [26] Sluiter A., Hames B., Ruiz R., Scarlata C., Sluiter J., Templeton D., Crocker D., "Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass", *National Renewable Laboratory, NREL/TP-510-42618*, 2012.
- [27] Holcapek M., Jandera P., Fischer J., Prokes B., *J. Chromatography A*, **858**, 13-31, 1999.
- [28] HRN EN 15492:2012 - Etanol kao komponenta koja se namješava u benzin - Određivanje količine anorganskog klorida i sulfata - Metoda ionske kromatografije

Autori

Jelena Parlov Vuković, Lana Magić, Marko Mužić, Tatjana Tomić
INA – Industrija nafte d.d., Služba centralni ispitni laboratorij,
Lovinčićeva 4, 10002 Zagreb, Hrvatska

Primljeno

28.9.2016.

Prihvaćeno

3.10.2016.