

## PETROLEOMIKA – TEORETICKÉ ZÁKLADY A MOŽNOSTI VYUŽITIA PRI ANALÝZE ROPNÝCH FRAKCIÍ A BIOPALÍV

MARTIN STAŠ<sup>a</sup> a JOSEF CHUDOBA<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Ústav technológie ropy a alternatívnych palív, <sup>b</sup> Centrální laboratoře, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6  
Martin.Stas@vscht.cz

Došlo 19.10.16, prepracované 23.3.17, prijaté 11.5.17.

Kľúčové slová: petroleomika, vysokorozlišovacia hmotnostná spektrometria, ropné frakcie, biopalivá

### Obsah

1. Úvod
2. Teoretické základy petroleomiky
  - 2.1. Ionizačné techniky
  - 2.2. Rozlíšenie a presnosť stanovenia molekulovej hmotnosti
  - 2.3. Priradenie sumárnych vzorcov na základe merania presnej molekulovej hmotnosti
  - 2.4. Prezentácia petroleomických dát
  - 2.5. Využitie petroleomiky pri analýze ropných frakcií a biopalív
3. Záver

### 1. Úvod

Ropa a palivá z ropy slúžia neustále ako jeden z najdôležitejších primárnych zdrojov energie. Znalosť chemického zloženia ropných frakcií je preto nevyhnutná pre kontrolu a optimalizáciu rafinérskych procesov, pri hodnotení kvality ropných produktov a pri hodnotení vplyvu ropných produktov na životné prostredie. Ropné frakcie sú veľmi komplexné a zložité zmesi, pričom ich komplexnosť narastá so stúpajúcou teplotou varu – stúpa počet možných uhl'ovodíkových izomérov a rastie koncentrácia zlúčenín obsahujúcich heteroatómy. Detailná analýza (tj. stanovenie jednotlivých uhl'ovodíkových zložiek) sa prevádza len u tzv. ľahších ropných frakcií (s teplotou varu do asi 250 °C). U vyššie vrúcich ropných frakcií je štruktúrna analýza veľmi komplikovaná a obvykle sa obmedzuje na tzv. skupinovú, prípadne typovú analýzu, výsledkom ktorých je zastúpenie štruktúrne podobných zlúčenín, resp. zastúpenie rôznych typov uhlíka v priemernej molekule vzorky<sup>1</sup>.

V súčasnosti významne rastie význam biopalív, tj. palív z obnoviteľných zdrojov, najčastejšie z biomasy. Dostatočná znalosť chemického zloženia biopalív je preto

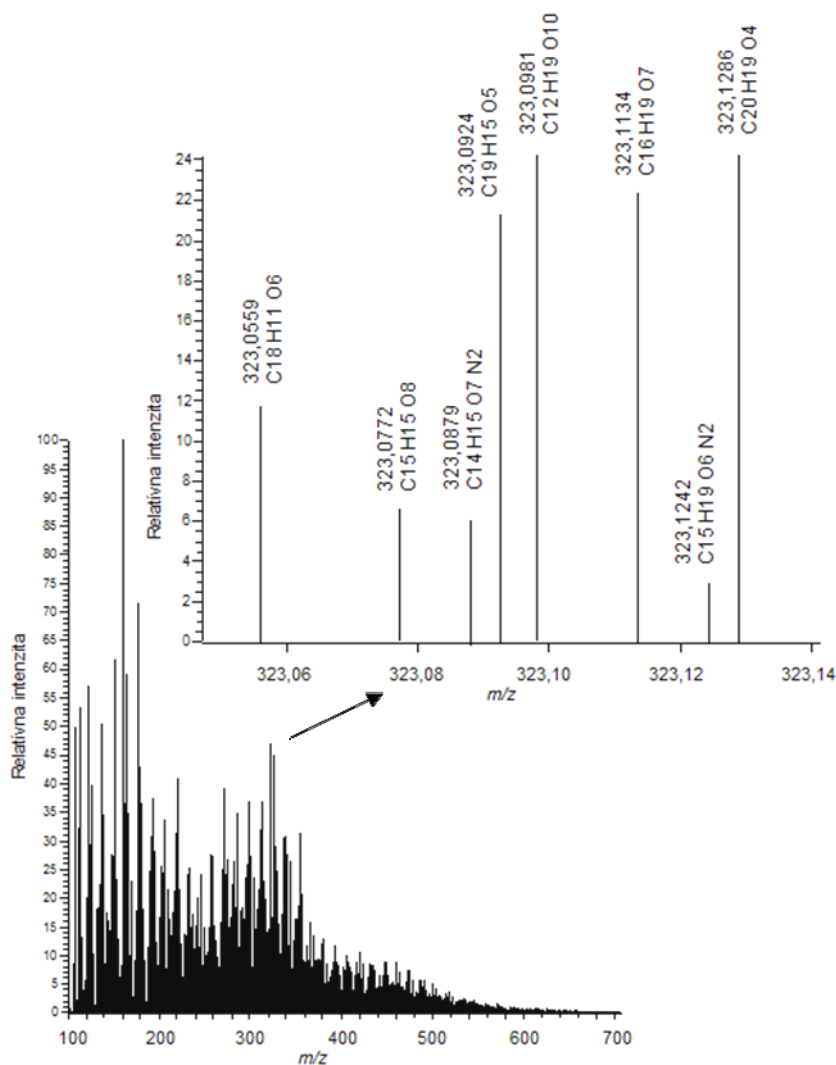
tiež nevyhnutná. V analýze biopalív sa uplatňujú rôzne chromatografické a spektroskopické techniky, avšak detailná identifikácia je obvykle možná len pre nižšie vrúce zložky biopalív, pre ktoré je možné aplikovať metódy plynovej chromatografie s hmotnostno-spektrometrickou detekciou, pričom informácie o štruktúre neprchavých, vysokomolekulárných zložiek sú často len veľmi obmedzené<sup>2,3</sup>.

V analytike ropných frakcií sa v poslednej dekáde pomerne intenzívne uplatňuje petroleomika, ktorá skúma vzťahy medzi chemickým zložením ropných frakcií a ich vlastnosťami a reaktivitou. Ako prví túto metódu použili k štúdiu chemického zloženia ťažších ropných frakcií Marshall a Rodgers<sup>4,5</sup>. V súčasnosti sa petroleomická analýza aplikuje tiež pre štúdium biopalív. Cieľom tejto práce je predstaviť teoretické princípy petroleomiky a možnosti jej aplikácie v analytike ropných palív a biopalív.

### 2. Teoretické základy petroleomiky

Petroleomickou analýzou sa zisťuje chemické zloženie analyzovaných zmesí až na úrovni jednotlivých molekúl. Hlavnou analytickou technikou, ktorá sa využíva v petroleomickej analýze, je vysokorozlišovacia hmotnostná spektrometria (HRMS, z angl. high-resolution mass spectrometry). Táto metóda je založená na meraní molekulových hmotností jednotlivých zložiek komplexných zmesí s presnosťou až na úrovni jednotiek mDa. Moderné vysokorozlišovacie hmotnostné spektrometre sú schopné rozlíšiť ióny s takto nízkym rozdielom molekulovej hmotnosti, čím umožňujú detekovať tisíce zložiek v komplexných zmesiach<sup>6,7</sup>, vid' tiež obr. 1. Z presne stanovených molekulových hmotností jednotlivých zložiek je možné určiť ich sumárne vzorce ( $C_xH_yO_zN_nS_s$ ), keďže každému sumárnemu vzorcu zodpovedá jedinečná presná molekulová hmotnosť. Výsledkom je súbor sumárnych vzorcov prítomných zložiek analyzovanej zmesi, ktoré sú následne rozdelené do rôznych tried podľa hodnoty stupňa nenasýtenosti DBE (z angl. double bond equivalents) a počtu atómov uhlíka, kyslíka, dusíka, síry atď v molekule (vid' kapitola 2.4.), čím je možné získať fingerprint (otlačok prsta) daných vzoriek<sup>4,5,8</sup>.

Vysokorozlišovacou spektrometriou je teda možné získať informácie o komplexných zmesiach až na úrovni jednotlivých molekúl. Okrem presnej molekulovej hmotnosti a sumárneho vzorca je možné pre každú z tisícov detekovaných zložiek získať tiež čiastočné štruktúrne informácie a to na základe stupňa nenasýtenosti, ktorý sa vypočíta podľa rovnice (*I*); stupeň nenasýtenosti udáva počet kruhov a dvojité väzby v molekule a umožňuje tak určiť, prípadne odhadnúť, či sa jedná o štruktúru nasýtenú, nenasýtenú, aromatickú, príp. počet aromatických



Obr. 1. APCI-MS spektrum bio-oleja z pyrolýzy dreva (negatívny mód ionizácie – tj. látky detekované ako  $[M - H]^-$  ióny, hmotnostný spektrometer Orbitrap Velos)

jadier, počet násobných väzieb v postranných reťazcoch atď. Zároveň táto metóda umožňuje analyzovať aj neprchavé, vysokomolekulárne látky, ktorých štruktúra je často neznáma, keďže ich nemožno analyzovať konvenčnými metódami (napr. GC-MS)<sup>2,8</sup>.

$$\text{DBE} (\text{C}_c\text{H}_h\text{N}_n\text{O}_o\text{S}_s) = c - (h/2) + (n/2) + 1 \quad (1)$$

Petroleomická analýza je v súčasnosti rozšírená nielen pre charakterizáciu palív z ropy, ale aj pre niektoré potenciálne biopalivá, najčastejšie bio-oleje z pyrolýzy biomasy. V anglosaskej literatúre sa niekedy pre takýto druh charakterizácie bio-olejov používa označenie „bio-oilomics“. V tejto práci však budeme ďalej používať označenie petroleomika, resp. petroleomická analýza tak pre palivá z ropy ako aj biopalivá, a to vzhľadom na to, že sa v oboch prípadoch jedná v princípe o rovnakú metódu.

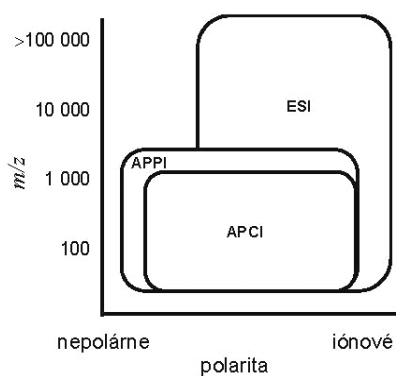
## 2.1. Ionizačné techniky

V petroleomickej analýze sa využívajú výhradne tzv. mäkké ionizačné techniky. Pri ionizácii mäkkou ionizačnou technikou získava ionizovaná molekula relatívne malé množstvo energie a primárne tak dochádza k tvorbe intenzívnych molekulových ( $M^{\bullet+}$  alebo  $M^{+\bullet}$ ) alebo pseudomolekulových iónov ( $[M - H]^+$ ,  $[M + H]^+$ ). Zachováva sa tak informácia o molekulovej hmotnosti analyzovaných látok a pri vhodne zvolených podmienkach ionizácie navyše nedochádza k nežiaducej fragmentácii, ktorá by významne komplikovala interpretáciu výsledkov. Prítomná zložka je obvykle identifikovaná na základe prítomnosti príslušného molekulového alebo pseudomolekulového iónu, prípadne ich kombinácie, tj. jedna látka je v spektre

reprezentovaná jedným, prípadne dvomi píkmi (iónmi) v závislosti od použitej ionizačnej techniky (píky izotopických iónov je možné pomocou vhodného softwaru účinne identifikovať a odfiltrovať). Pre detekovaný ión zložky sa stanoví presná molekulová hmotnosť a vypočíta sa príslušný sumárny vzorec, tak ako bolo popísané v predošlej kapitole<sup>8</sup>.

Medzi najpoužívanejšie ionizačné techniky v petroleomickej analýze patria: ionizácia v elektrospreji (ESI), chemická ionizácia za atmosférického tlaku (APCI), fotoionizácia za atmosférického tlaku (APPI) a ionizácia laserovou desorpciou (LDI). Hlavným nedostatkom petroleomickej analýzy pri štúdiu komplexných zmesí je to, že rôzne zložky komplexných zmesí majú obvykle pre určitú ionizačnú techniku rôznu odozvu (rôzne ionizačné výťažky); tj. neexistuje univerzálna ionizačná technika, ktorá by (i) bola dostatočne mäkká, aby úplne potlačila nežiadúcu fragmentáciu, (ii) umožnila ionizáciu všetkých prítomných zlúčenín bez ohľadu na ich fyzikálno-chemické vlastnosti a (iii) mala rovnakú odozvu na všetky prítomné zlúčeniny. Voľba ionizačnej techniky závisí teda od vlastností analyzovanej zmesi, viď obr. 2. V niektorých prípadoch sa za účelom získania úplnejšej informácie volí kombinácia rôznych, vzájomne sa dopĺňajúcich ionizačných techník<sup>2,8,9</sup>.

Ionizácia v elektrospreji (ESI) je jednou z najmäkších ionizačných techník, tj. nedochádza ku žiadnej, prípadne len k veľmi malej fragmentácii. Patrí k tzv. API technikám (z angl. atmospheric pressure ionization), k ionizácii teda dochádza za atmosférického tlaku. Táto ionizačná technika je využiteľná pre stredne až silno polárne látky s  $m/z$  až do viac než 100 000 (viď obr. 2), ale obvykle neumožňuje detekovať látky nepolárne či slabo polárne. Zároveň je vhodná i pre tepelne nestabilné látky. V závislosti od módu ionizácie (pozitívny alebo negatívny) sú v hmotnostnom spektre obvykle prítomné pseudomolekulové ióny



Obr. 2. **Aplikačný rozsah vybraných ionizačných techník**<sup>9</sup>; So súhlasom držiteľa autorských práv prevzaté a upravené z cit.<sup>9</sup>. Copyright 2015. American Chemical Society.

$[M - H]^-$  alebo  $[M + H]^+$ . V pozitívnom móde ionizácie sú typické adukty molekulového iónu, najčastejšie  $[M + Na]^+$  (cit.<sup>2</sup>).

Chemická ionizácia za atmosférického tlaku (APCI) je použiteľná pre stredne polárne až polárne látky s  $m/z$  do asi 1000 Da. Umožňuje analyzovať menej polárne látky než ESI, nie však látky nepolárne (uhľovodíky). V hmotnostnom spektre môžu byť prítomné molekulové i pseudomolekulové ióny prítomných zlúčenín<sup>2</sup>.

Fotoionizácia za atmosférického tlaku (APPI) umožňuje detekovať slabo polárne až polárne látky s  $m/z$  do asi 1500 Da. Spoľahlivo ionizuje predovšetkých aromatických zlúčeniny, nie je však vhodná pre nearomatické uhľovodíky. Prítomné zlúčeniny môžu byť zvyčajne detekované podľa molekulového a pseudomolekulového iónu<sup>2</sup>.

Ionizácia laserovou desorpciou (LDI) je využiteľná pre neprchavé, slabo až stredne polárne látky, ktoré sú schopné absorbovať aplikované laserové žiarenie (obvykle látky nenasytené alebo obsahujúce heteroatómy)<sup>2</sup>.

## 2.2. Rozlíšenie a presnosť stanovenia molekulovej hmotnosti

Vysokorozlišovacie hmotnostné spektrometre sa vyznačujú veľmi dobrým rozlíšením a veľmi dobrou presnosťou stanovenia  $m/z$  a umožňujú tak na základe presne zmeranej molekulovej hmotnosti priradiť píkom v hmotnostnom spektre správne sumárne vzorce.

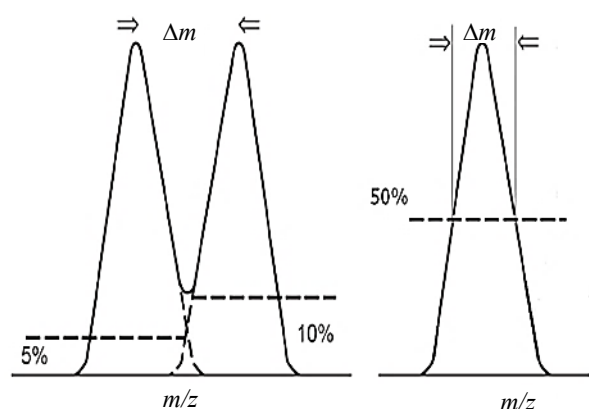
Rozlíšenie (angl. mass resolution) v hmotnostnej spektrometrii je definované ako podiel hmotnosti iónu ( $m$ ) a rozdielu hmotností ( $\Delta m$ ), viď rovnica (2). Rozlíšenie ovplyvňuje ostrosť píku, tj. čím vyššie rozlíšenie, tým väčšia schopnosť rozlíšiť dva blízke píky. U hmotnostných spektrometrov sa ich schopnosť rozlíšiť dva blízke píky označuje ako rozlišovacia schopnosť (angl. mass resolving power). Existujú dve rôzne definície rozlíšenia (rozlišovacej schopnosti), ktoré sa líšia spôsobom, ako je definované  $\Delta m$ : (i) definícia založená na šírke jedného píku a (ii) definícia založená na prekryve dvoch píkov, viď obr. 3. V prvom prípade sa určuje šírka píku v jeho určitej výške (napr. v 5, 10 alebo 50 %). Najčastejšie sa určuje šírka píku v polovici (tj. v 50 %) jeho výšky a takáto definícia sa označuje skratkou FWHM (z angl. full width at half maximum). Definícia založená na prekryve dvoch píkov určuje  $\Delta m$  ako rozdiel hmotnosti iónov, ktorých píky sú rovnako vysoké, majú jednotkový náboj a prekrývajú sa z 10 % (cit.<sup>8,11,12</sup>).

$$R = m/\Delta m \quad (2)$$

kde  $R$  je rozlíšenie,  $m$  hmotnosť iónu a  $\Delta m$  viď obr. 3.

Presnosť stanovenia  $m/z$  (angl. mass accuracy) udáva rozdiel medzi skutočnou a nameranou hodnotou  $m/z$ , tj. určuje chybu stanovenia  $m/z$ . Dostatočne dobrá presnosť stanovenia  $m/z$  umožňuje správne priradenie sumárnych

$$\text{Presnosť stanovenia } m/z \text{ (ppm)} = \frac{m/z \text{ (skutočné)} - m/z \text{ (namerané)}}{m/z \text{ (skutočné)}} \cdot 10^6 \quad (3)$$



Obr. 3. Dve rôzne merania rozlíšenia v hmotnostnej spektrometrii: vľavo podľa prekrývku dvoch píkav a vpravo podľa šírky jedného píku (FWHM)<sup>1</sup>

vzorcov píkom v spektre komplexnej zmesi, čo vyplýva z obr. 4. Presnosť stanovenia  $m/z$  je tým väčšia, čím sú jednotlivé píky ostrejšie a lepšie rozdelené, t.j. stúpa s rastúcou rozlišovacou schopnosťou hmotnostných spektrometrov<sup>11,12</sup>, vid' tiež tab. I.

### 2.3. Priradenie sumárnych vzorcov na základe merania presnej molekulovej hmotnosti

Z obr. 4 plynie, že s rastúcim  $m/z$  stúpa tiež počet možných sumárnych vzorcov (kombinácií) pre dané  $m/z$ , a to tým viac, čím viac rôznych heteroatómov analyzovaná zmes obsahuje. Správne priradiť sumárne vzorce jednotlivým píkom v hmotnostnom spektre komplexnej zmesi len na základe samotného merania presnej molekulovej hmotnosti je preto možné len pre píky s  $m/z$  do ~300. Naopak pre  $m/z > 300$  je správne priradenie sumárnych vzorcov zložité aj v prípade využitia sofistikovaných vysokorozlišovacích hmotnostných spektrometrov a vyžaduje sa preto špecifické spracovanie dát.

$$\text{Kendrickova hmotnosť} = \text{hmotnosť podľa IUPAC} \times (14,00000/14,01565) \quad (4a)$$

$$\text{Kendrickova hmotnosť (CH}_2\text{)} = 14,01565 \times (14,00000/14,01565) \quad (4b)$$

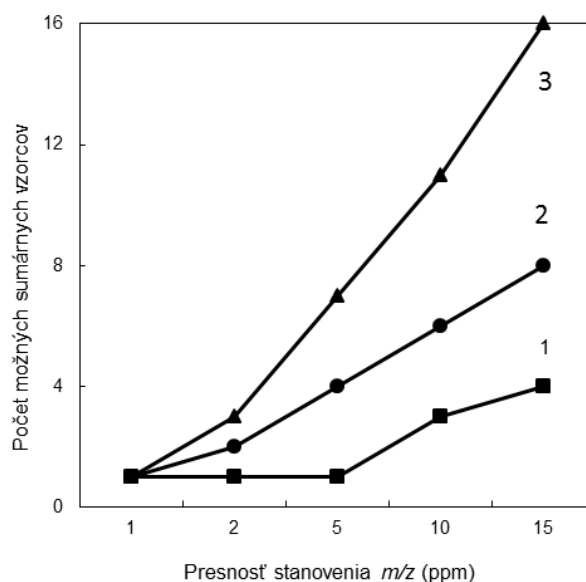
#### Tabuľka I

Prehľad vybraných parametrov u rôznych hmotnostných spektrometrov<sup>2</sup>

Hmotnostný spektrometer	Maximálne rozlíšenie ( $m/z$ 400)	Presnosť stanovenia $m/z$
TOF	do 100 000	<3 ppm
Orbitrap	do 240 000	1–3 ppm
FT-ICR	>1 000 000	<0,5 ppm

$$\text{Kendrickov hmotnostný rozdiel} = \text{nominálna Kendrickova hmotnosť} - \text{Kendrickova hmotnosť} \quad (4c)$$

Pri analýze ropných frakcií alebo biopalív sa k tomuto účelu využíva tzv. Kendrickova hmotnostná analýza. Táto analýza je založená na skutočnosti, že v hmotnostných spektrách ropných frakcií alebo biopalív nameraných vysokorozlišovacími hmotnostnými spektrometrami sú obvykle viditeľné homologické série látok. Členy jednej takejto série majú v molekule rovnaký počet heteroatómov ( $N_nO_oS_s$ ) a rovnaké DBE, no líšia sa počtom atómov uhlíka (homologický príspevok  $\text{CH}_2$ , t.j. 14,01565 Da), vid' obr. 5. Členy rôznych sérií sa teda medzi sebou navzájom líšia počtom heteroatómov v molekule a hodnotou DBE. Kendrick<sup>13</sup> navrhol vlastnú hmotnostnú škálu (angl. Kendrick mass scale), v ktorej je hmotnosť  $\text{CH}_2$  definíčne stanovená na 14,00000 (vid' rovnica (4a) a (4b)). Kendrick zároveň definoval veličinu Kendrickov hmotnostný rozdiel (angl. Kendrick mass defect) ako rozdiel nominálnej (celočíslovej) Kendrickovej hmotnosti a Kendrickovej hmotnosti (vid' rovnica (4c)). Z obr. 5 a tab. II vyplýva, že členy homologických sérií s daným  $N_nO_oS_s$  a DBE, ktoré sa líšia stupňom alkylácie (počtom uhlíkových atómov), majú prakticky rovnaký Kendrickov hmotnostný rozdiel (odchýlka obvykle  $\pm 0,001$ ). Tento fakt sa využíva pri priradzovaní sumárnych vzorcov na základe merania pres-

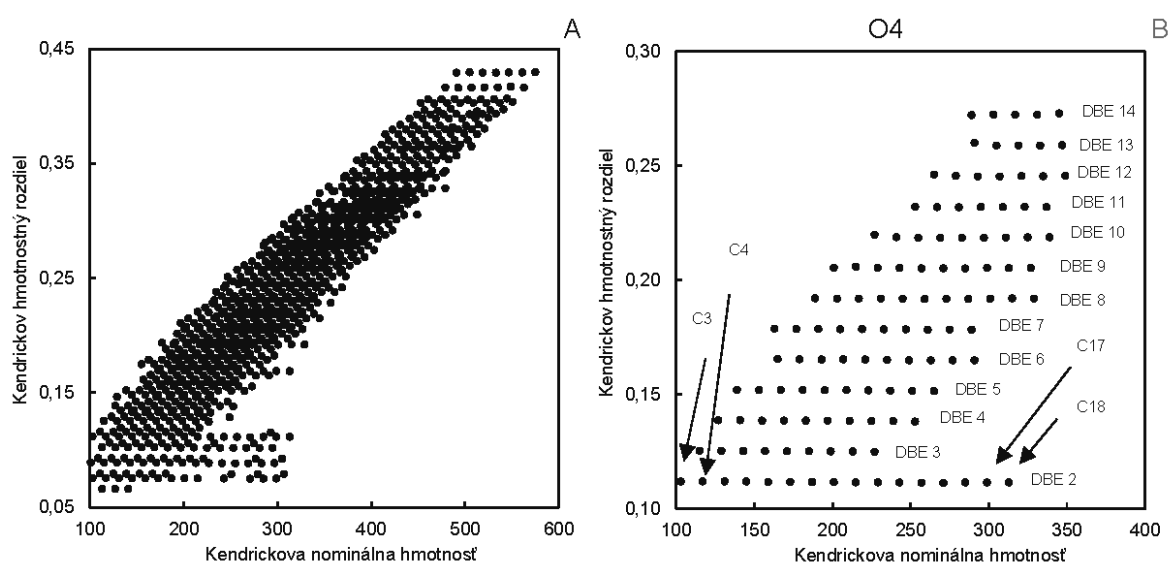


Obr. 4. Závislosť medzi počtom možných sumárnych vzorcov pri obmedzení  $\text{C}_{0.35}\text{H}_{0.60}\text{N}_{0.5}\text{O}_{0.20}$  na presnosti stanovenia  $m/z$  pre tri rôzne hodnoty  $m/z$  (~200, ~350 a ~500), (APCI-MS analýza bio-oleja z pyrolýzy dreva, negatívny mód ionizácie, hmotnostný spektrometer Orbitrap Velos). 1:  $m/z = 199,0611$ , 2:  $m/z = 349,1081$ , 3:  $m/z = 499,1761$ . (So súhlasom držiteľa autorských práv prevzaté a upravené z cit.<sup>8</sup>. Copyright 2017. American Chemical Society)

Tabuľka II  
Kendrickov hmotnostný rozdiel pre vybrané O4 zlúčeniny s DBE 2<sup>a</sup>

Vzorec	DBE	$m/z$ (exp.) <sup>b</sup>	Kendrickova hmotnosť	Kendrickova nominálna hmotnosť	Kendrickov hmotnostný rozdiel
C7H12O4	2	159,0660	158,8884	159	0,1116
C8H14O4	2	173,0816	172,8883	173	0,1117
C9H16O4	2	187,0973	186,8884	187	0,1116
C10H18O4	2	201,1130	200,8884	201	0,1116

<sup>a</sup> vid' obr. 5B, <sup>b</sup> látky detekované ako  $[M - H]^-$  ióny



Obr. 5. Diagram znázorňujúci výsledky Kendrickovej hmotnostnej analýzy (ESI-MS analýza bio-oleja z pyrolýzy dreva, negatívny móď ionizácie, hmotnostný spektrometer Orbitrap Velos) (A). Diagram znázorňujúci výsledky Kendrickovej hmotnostnej analýzy pre O4 zlúčeniny (dáta „extrahované“ z obr. 5A), (B) (So súhlasom držiteľa autorských práv prevzaté a upravené z cit.<sup>8</sup>. Copyright 2017. American Chemical Society)

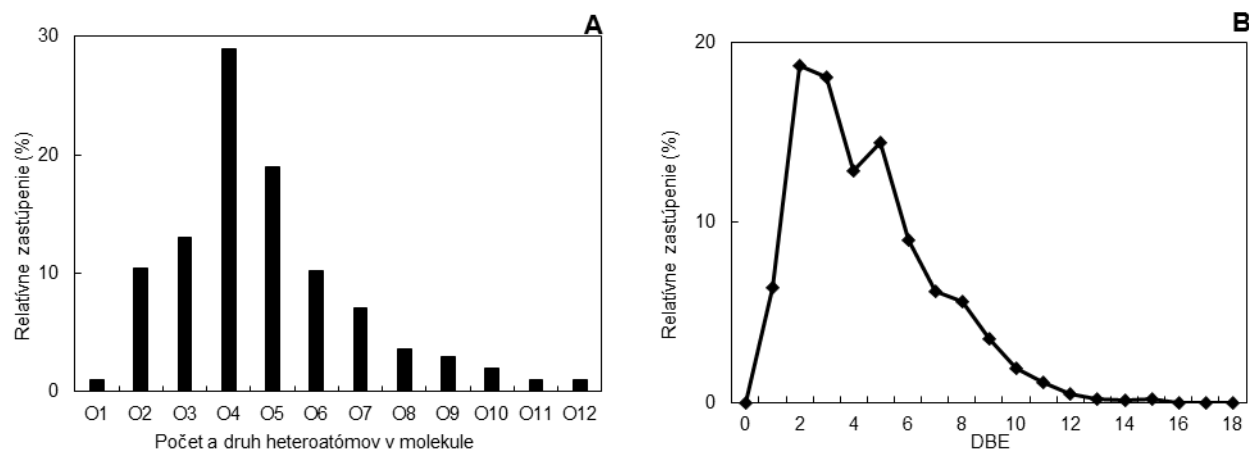
nej molekulovej hmotnosti. Prevedie sa Kendrickova hmotnostná analýza, pri ktorej sa namerané hodnoty  $m/z$  prepočítajú na Kendrickovu hmotnosť a identifikujú sa Kendrickove homologické série, tj. série s rovnakým Kendrickovým hmotnostným rozdielom. Ako už bolo vysvetlené, nižším členom takýchto sérií je možno sumárny vzorec priradiť spoľahlivo na základe samotného merania presnej molekulovej hmotnosti a na základe sumárnych vzorcov priradených nižším členom sa extrapoláciou priradia správne sumárne vzorce aj vyšším členom sérií<sup>4,5</sup>.

#### 2.4. Prezentácia petroleomických dát

Pri petroleomickej analýze sú vysokorozlišovacou hmotnostnou spektrometriou jednotlivým píkom v spektre analyzovanej zmesi priradené jedinečné sumárne vzorce.

Výsledkom je teda súbor stoviek alebo tisícov rôznych sumárnych vzorcov. Aby bolo možné získané výsledky interpretovať a získať tak o zmesi požadované informácie, je tieto výsledky potrebné vhodne prezentovať.

Prezentácia petroleomických dát je založená na skutočnosti, že z každého sumárneho vzorca je možné získať o danej molekule tri nezávislé informácie: počet heteroatómov v molekule (napr.  $N_nO_nS_n$ ), stupeň nenasýtenosti (DBE) a počet uhlíkových atómov (stupeň alkylácie). Medzi základné spôsoby grafickej prezentácie petroleomických dát teda patria: (i) zobrazenie relatívneho zastúpenia jednotlivých heteroatomárných tried, (ii) zobrazenie relatívneho zastúpenia látok s rôznym DBE a (iii) zobrazenie detekovaných látok v diagramoch, kde sa pre každú heteroatomárnu triedu zvlášť vynášajú zástupcovia danej triedy ako body, pričom na osi y sa vynáša pre každý bod (látku)



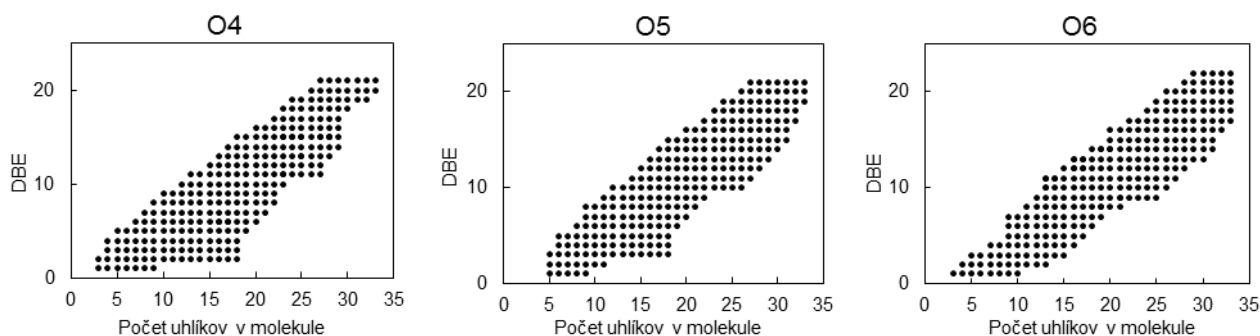
Obr. 6. Zastúpenie jednotlivých heteroatomárných tried (A) a DBE distribúcia (B), (ESI-MS analýza, negatívny mód ionizácie, hmotnostný spektrometer Orbitrap Velos). So súhlasom držiteľa autorských práv prevzaté a upravené z cit.<sup>9</sup>. Copyright 2015. American Chemical Society

DBE a na osi  $x$  počet atómov uhlíka<sup>4,5</sup>, vid' tiež obr. 6 a 7.

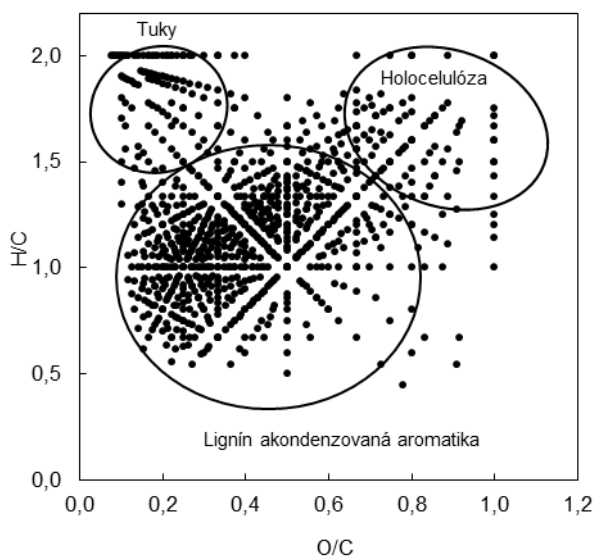
V prvom prípade sa zložky analyzovanej zmesi rozdelia do jednotlivých tried podľa počtu heteroatómov v molekule (napr. O<sub>1</sub>–O<sub>10</sub>, N<sub>1</sub>O<sub>1</sub>–N<sub>1</sub>O<sub>5</sub>). Relatívne zastúpenie sa získa ako podiel sumy intenzít všetkých členov určitej triedy ku celkovej intenzite. Na rovnakom princípe je založené aj zobrazenie relatívneho zastúpenia látok s rôznym DBE; toto zobrazenie poskytuje informáciu o nenasýtenosti analyzovanej vzorky. Tretí typ zobrazenia (DBE vs. počet uhlíkov v molekule) umožňuje zobrazit' všetky detekované zlúčeniny v priestorovo úspornej forme. Tento diagram sa obvykle prezentuje pre každú heteroatomárnú triedu zvlášť, vid' obr. 7. Podobne ako v prípade Kendrickovho diagramu sú detekované zlúčeniny zobrazené ako body a tvoria horizontálne a vertikálne série. Členy jednej horizontálnej série majú v molekule rovnaký počet heteroatómov a rovnaké DBE, no líšia sa počtom uhlíkových atómov, tj. rozdiel v  $m/z$  medzi členmi jednej série je

približne 14 (CH<sub>2</sub>); vo vertikálnych sériách je rozdiel v DBE členov rovný 1. Pre každý bod je zároveň možné na základe znalosti počtu uhlíkových atómov, heteroatómov a DBE späť doložiť sumárny vzorec.

K ďalším spôsobom prezentácie petroleomických dát patria Kendrickove diagramy, ktoré už boli diskutované v podkapitole 2.3., a Van Krevelenove diagramy. Vo Van Krevelenových diagramoch sa pre každú látku s prideleným jedinečným sumárnym vzorcom (C<sub>c</sub>H<sub>h</sub>O<sub>o</sub>N<sub>n</sub>S<sub>s</sub>) vynáša podiel O/C (prípadne N/C) na osi  $x$  a podiel H/C na osi  $y$ , tj. každá látka (sumárny vzorec) je v diagrame reprezentovaná jedným bodom. Zároveň látky s podobnými chemickými vlastnosťami bývajú obvykle sústredené v určitých oblastiach diagramu. Napríklad v bio-olejoch z biomasy sú obvykle rozoznateľné nasledovné oblasti: deriváty lignínu O/C ~0,2–0,8 a H/C ~0,6–1,4; kondenzovaná aromaticita O/C ~0,0–0,6 a H/C ~0,3–0,8; deriváty holocelulózy (celulózy a hemicelulózy) O/C



Obr. 7. DBE vs. počet uhlíkov v molekule pre O4–O6 zložky bio-oleja detekované pri ESI-MS a APCI-MS analýze bio-oleja z pyrolýzy dreva (negatívny mód ionizácie, hmotnostný spektrometer Orbitrap Velos). So súhlasom držiteľa autorských práv prevzaté a upravené z cit.<sup>9</sup>. Copyright 2015. American Chemical Society



Obr. 8. Van Krevelenov diagram pre bio-olej z pyrolýzy dreva (ESI-MS analýza, negatívny mód ionizácie, hmotnostný spektrometer Orbitrap Velos)<sup>8</sup>

~0,7–1,1 a H/C ~1,0–1,8; tuky O/C ~0,0–0,3 a H/C ~1,2–2,0 (cit.<sup>14,15</sup>), viď tiež obr. 8.

## 2.5. Využitie petroleomiky pri analýze ropných frakcií a biopalív

### Analýza ropných frakcií

Petroleomická analýza predstavuje účinnú metódu, ktorá umožňuje pochopenie komplexných zmesí na úrovni jednotlivých molekúl. Marshall a Rodgers<sup>4,5</sup> predpokladali, že dostatočne úplná charakterizácia komplexných zmesí na molekulárnej úrovni môže umožniť predpovedať vlastnosti a správanie takýchto zmesí v priebehu ich ďalšieho spracovania. Ako už bolo povedané, petroleomická analýza bola vyvinutá primárne (ako vyplýva aj z názvu) pre štúdium chemického zloženia ropných frakcií. Pozornosť bola venovaná predovšetkým ťažším ropným frakciám, kde boli sledované hlavne zložky obsahujúce heteroatómy (N, S a O). Celkovo boli v rôznych ťažších ropných frakciách detekované desaťtisíce zložiek so zložením  $^{12}\text{C}_c\text{H}_h\text{O}_o\text{N}_n\text{S}_s$  (cit.<sup>4,5,16–20</sup>). Znalosť štruktúry týchto zložiek je veľmi dôležitá, keďže môžu spôsobovať niektoré nežiaduce vlastnosti ropných frakcií, napr. deaktiváciu katalyzátorov pri katalytickom spracovaní, korózne problémy, nestabilitu pri dlhodobom skladovaní atď.<sup>19</sup>. Medzi ďalšie možnosti uplatnenia petroleomiky v analýze ropných frakcií patria napr. štúdium destilačného profilu a distribúcie molekulových hmotností zložiek, identifikácia kyslých a zásaditých zložiek, štúdium účinnosti katalytickej hydrogenačnej rafinácie, štúdium korozívnych vlastností, štúdium štruktúry aromatických uhlíkov<sup>4,5,15–19</sup>.

### Analýza biopalív

Petroleomická analýza bola využitá tiež k štúdiu chemického zloženia potenciálnych biopalív. Najčastejšie sa jednalo o štúdium bio-olejov z pyrolýzy biomasy<sup>21–33</sup>, ďalšie aplikácie zahŕňali štúdium bio-olejov z hydrotermálneho skvapalňovania<sup>34,35</sup> a polokoksu z pyrolýzy alebo splyňovania biomasy<sup>36</sup>.

Ako prví petroleomickú analýzu pri štúdiu bio-olejov z pyrolýzy biomasy využili začiatkom súčasnej dekády Smith a spol., ktorým sa podarilo identifikovať 134 neprchavých látok v bio-oleji z borovicového dreva<sup>21</sup>. Odvtedy našla petroleomická analýza v analytike bio-olejov pomerne široké uplatnenie zahŕňajúce štúdium chemického zloženia na základe detekovaných sumárnych vzorcov<sup>21–23</sup>, štúdium štruktúrnych rozdielov medzi bio-olejmi rôzneho pôvodu<sup>24–27</sup>, štúdium mechanizmu pyrolýzneho procesu<sup>28</sup>, štúdium mechanizmu starnutia bio-olejov<sup>29</sup>, štúdium účinnosti hydrogenačnej rafinácie bio-olejov<sup>30,31</sup>, štúdium štruktúry dusíkatých látok v bio-olejoch<sup>32,33</sup> atď. Celkovo sa podarilo v bio-olejoch detekovať tisíce rôznych menej prchavých a neprchavých zložiek pochádzajúcich z dekompozície celulózy, hemicelulózy a lignínu. Rozsah molekulových hmotností týchto zložiek sa obvykle pohyboval v rozmedzí ~100–800 Da. Výsledky z HRMS naznačujú, že zložky bio-olejov z pyrolýzy lignocelulózovej biomasy môžu obsahovať do ~55 uhlíkov a do ~18 kyslíkov v molekule a ich DBE sa pohybuje do ~30, a to v závislosti na druhu pyrolyzovanej biomasy a experimentálnych podmienkach pyrolýzy. Petroleomickú analýzu možno vhodne skombinovať s GC, prípadne GC × GC metódami a získať tak komplexné informácie o štruktúre bio-olejov.

## 3. Záver

V tejto práci boli prezentované teoretické základy a možnosti využitia petroleomickej analýzy, ktorá je založená na využití vysokorozlišovacej hmotnostnej spektrometrie, pre analýzu ťažších ropných frakcií a potenciálnych biopalív. Petroleomická analýza má v analýze palív a biopalív široké uplatnenie, ktoré zahŕňa štúdium chemického zloženia analyzovaných zmesí založené na detekcii sumárnych vzorcov prítomných zložiek, štúdium distribúcie molekulových hmotností zložiek, štúdium korozívnych vlastností, štúdium účinnosti katalytickej hydrogenačnej rafinácie, štúdium štruktúrnych rozdielov medzi ropnými frakciami rôzneho geografického pôvodu, prípadne štúdium štruktúry potenciálnych biopalív pripravených z rôznych surovín, prípadne za rôznych experimentálnych podmienok atď. Okrem presných molekulových hmotností zložiek a ich sumárnych vzorcov sa zároveň na základe stupňa nenасыtenosti získava čiastočná informácia o štruktúre každej z tisícov detekovaných neprchavých, vysokomolekulárnych zložiek; takúto informáciu neposkytuje žiadna iná analytická metóda. Naopak medzi nevýhody tejto metódy patrí veľmi zložitá kvantifikácia a neschopnosť rozlíšiť izoméne štruktúry. Táto metóda

taktiež neumožňuje detekovať prchavé látky. Pre komplexnú charakterizáciu zmesi sa preto vyžaduje kombinácia petroleomickej analýzy s inými analytickými metódami.

*Práca bola financovaná Ministerstvom školstva, mládeže a športu ČR z účelovej podpory pre dlhodobý koncepčný rozvoj výskumné organizácie IČ 60461373.*

#### Zoznam použitých skratiek a symbolov

APCI	chemická ionizácia za atmosférického tlaku
API	ionizácia za atmosférického tlaku
APPI	fotoionizácia za atmosférického tlaku
Da	Dalton
DBE	stupeň nenasýtenosti
ESI	ionizácia v elektrospreji
FT-ICR	iónová cyklotronová rezonancia s Fourierovou transformáciou
FWHM	šírka piky v polovici maxima
GC × GC	úplná dvojrozmerná plynová chromatografia
H/C	pomer zastúpenia vodíka a uhlíka
HRMS	vysokorozlišovacia hmotnostná spektrometria
LDI	ionizácia desorpciou laserom
<i>m/z</i>	podiel hmotnosti a náboja iónu
O/C	pomer zastúpenia kyslíka a uhlíka
TOF	analýzátor doby letu

#### LITERATÚRA

- Chudoba J., Šebor G.: Chem. Listy 102, 969 (2008).
- Stoš M., Kubička D., Chudoba J., Pospíšil M.: Energy Fuels 28, 385 (2014).
- Kanaujia P. K., Sharma Y., Agrawal U., Garg M.: Trends Anal. Chem. 42, 125 (2013).
- Marshall A. G., Rodgers R. P.: Acc. Chem. Res. 37, 53 (2004).
- Marshall A. G., Rodgers R. P.: Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 105, 18090 (2008).
- Hughey C. A., Rodgers R. P., Marshall A. G.: Anal. Chem. 74, 4145 (2002).
- Xian F., Hendrickson C. L., Marshall A. G.: Anal. Chem. 84, 708 (2012).
- Stoš M., Chudoba J., Kubička D., Blažek J., Pospíšil M.: Energy Fuels, DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b00826, v tisku.
- Stoš M., Chudoba J., Kubička D., Pospíšil M.: Energy Fuels 29, 3233 (2015).
- Holčapek M., Jirásko R., Lísa M.: J. Chromatogr. A 1217, 3908 (2010).
- Gross J. H.: *Mass spectrometry: a textbook*. Springer Science & Business Media, Berlin 2006.
- Hart-Smith G., Blanksby S. J.: Mass Analysis, v kniže: *Mass Spectrometry in Polymer Chemistry* (Barner-Kowollik C., Gruending T., Falkenhagen J., Weidner S., ed.), kap. 1. Wiley-VCH, Weinheim 2012.
- Kendrick E.: Anal. Chem. 35, 2146 (1963).
- Cheng T., Han Y., Zhang Y., Xu C.: Fuel 172, 49 (2016).
- Podgorski D. C., Hamdan R., McKenna A. M., Nyadong L., Rodgers R. P., Marshall A. G., Cooper W. T.: Anal. Chem. 84, 1281 (2012).
- Qian K., Rodgers R. P., Hendrickson C. L., Emmett M. R., Marshall A. G.: Energy Fuels 15, 492 (2001).
- Mullins O. C., Sheu E. Y., Hammami A., Marshall A. G.: *Asphaltenes, heavy oils, and petroleomics*. Springer Science & Business Media, New York 2007.
- Hsu C. S., Hendrickson C. L., Rodgers R. P., McKenna A. M., Marshall A. G.: J. Mass Spectrom. 46, 337 (2011).
- Rodgers R. P., Schaub T. M., Marshall A. G.: Anal. Chem. 77, 20 A (2005).
- Corilo Y. E., Vaz B. G., Simas R. C., Lopes Nascimento H. D., Klitzke C. F., Pereira R. C., Bastos W. L., Santos Neto E. V., Rodgers R. P., Eberlin M. N.: Anal. Chem. 82, 3990 (2010).
- Smith E. A., Lee Y. J.: Energy Fuels 24, 5190 (2010).
- Smith E. A., Park S., Klein A. T., Lee Y. J.: Energy Fuels 26, 3796 (2012).
- Liu Y., Shi Q., Zhang Y., He Y., Chung K. H., Zhao S., Xu C.: Energy Fuels 26, 4532 (2012).
- Jarvis J. M., McKenna A. M., Hilten R. N., Das K., Rodgers R. P., Marshall A. G.: Energy Fuels 26, 3810 (2012).
- Jarvis J. M., Page-Dumroese D. S., Anderson N. M., Corilo Y., Rodgers R. P.: Energy Fuels 28, 6438 (2014).
- Abdelnur P. V., Vaz B. G., Rocha J. D., de Almeida M. B., Teixeira M. A. G., Pereira R. C.: Energy Fuels 27, 6646 (2013).
- Tessarolo N. S., Silva R. C., Vanini G., Pinho A., Romão W., de Castro E. V., Azevedo D. A.: Microchem. J. 117, 68 (2014).
- Bai X., Kim K. H., Brown R. C., Dalluge E., Hutchinson C., Lee Y. J., Dalluge D.: Fuel 128, 170 (2014).
- Smith E. A., Thompson C., Lee Y. J.: Bull. Korean Chem. Soc. 35, 811 (2014).
- Olcese R., Carré V., Aubriet F. d. r., Dufour A.: Energy Fuels 27, 2135 (2013).
- Bi Y., Wang G., Shi Q., Xu C., Gao J.: Energy Fuels 28, 2571 (2014).
- Cole D. P., Smith E. A., Dalluge D., Wilson D. M., Heaton E. A., Brown R. C., Lee Y. J.: Fuel 111, 718 (2013).
- Santos J. M., dos Santos L. O., Silva F. F., Eberlin M. N., Wisniewski Jr A.: BioEnergy Res. 8, 1938 (2015).
- Chiaberge S., Leonardis I., Fiorani T., Cesti P., Reale S., Angelis F. D.: Energy Fuels 28, 2019 (2014).
- Leonardis I., Chiaberge S., Fiorani T., Spera S., Battistel E., Bosetti A., Cesti P., Reale S., De Angelis F.: ChemSusChem 6, 160 (2013).
- Cole D. P., Smith E. A., Lee Y. J.: Energy Fuels 26, 3803 (2012).



**M. Staš<sup>a</sup> and J. Chudoba<sup>b</sup>** (<sup>a</sup> *Department of Petroleum Technology and Alternative Fuels,* <sup>b</sup> *Central Laboratories, University of Chemistry and Technology Prague*):  
**Petroleomics: Theoretical Background and Applications to Characterize Petroleum Fractions and Biofuels**

The knowledge of the chemical composition of petroleum-derived fuels or biofuels is very important in order to fully use their potential. In the recent years, petroleomic

characterization has been applied for petroleum fractions and biofuels. In petroleomic studies, high-resolution mass spectrometry has typically been used as the main analytical tool. The most sophisticated high-resolution mass spectrometers allow for resolving and detecting of thousands of compounds in complex samples. This work reviews the principles of petroleomics and presents its possible applications for the chemical characterization of petroleum fuels and biofuels.