

УДК: 543.544; 543.51; 543.544.32; 543.544.5.068.7

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ГХ-МС И ВЭЖХ-МС/МС ДЛЯ АНАЛИЗА ПРИМЕСЕЙ В ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕ, НАКАПЛИВАЮЩИХСЯ В ПРОЦЕССЕ ОСУШКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА

М.Н. Усачев[@], аспирант, Ю.А. Ефимова, доцент, Т.В. Мануйлова, студент

Кафедра аналитической химии им. И.П. Алимарины
МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571, Россия

[@]Автор для переписки, e-mail: maximus021989@mail.ru

Переработка природного газа – сложный динамичный процесс, требующий постоянного мониторинга. Совершенствование и автоматизация отдельных его этапов является ключевой задачей как для повышения качества конечного продукта, так и для снижения его себестоимости. Применение аналитических инструментов к этапам переработки газа необходимо при оптимизации и мониторинге данных процессов. Существующие аналитические методики являются устаревшими, не удовлетворяют требованиям к универсальности, скорости, не подлежат автоматизации. В работе представлены этапы разработки современного комплексного аналитического подхода, предназначенного для анализа примесей в триэтиленгликоле, накапливающихся в процессе осушки природного газа. В основу работы положены методы ВЭЖХ-МС/МС и ГХ-МС, а также методы многопараметрической статистики, используемые при обработке полученных результатов. Разработанный подход отвечает современным требованиям к аналитическим методикам, является экспрессным, и позволяет анализировать одновременно широкий диапазон соединений, отличающихся по физико-химическим свойствам.

Ключевые слова: ВЭЖХ-МС, ГХ-МС, триэтиленгликоль, твердофазная экстракция, многопараметрическая статистика, абсорбционная осушка природного газа.

USING GC-MS AND HPLC-MS/MS FOR ANALYZING IMPURITIES IN TRIETHYLENE GLYCOL ACCUMULATING IN THE PROCESS OF NATURAL GAS DRYING

M.N. Usachev[@], Yu.A. Efimova, T.V. Manuylova

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies,
Moscow, 119571 Russia

[@]Corresponding author e-mail: maximus021989@mail.ru

Natural gas conversion is a complex dynamic process in need of constant monitoring. Improvement and automation of its steps is of great importance for upgrading quality and reducing cost. Conversion optimisation requires application of modern analytical instrumentation. Current analytical technics are time consuming, lack versatility and hardly prone to automation. In this work, development of comprehensive analytical procedure for control of triglycol contaminants accumulating during gas drying step is discussed. This procedure is based on LC-MS/MS, GC-MS and multiparametric statistical analysis. The analytical procedure presented in this work is rapid and allows determining a wide range of triglycol contaminants.

Keywords: HPLC-MS, GC-MS, triethylene glycol, absorption dehydration of natural gas, solid-phase extraction, multivariable statistic.

Введение

Повышение требований к качеству природного газа, поставляемого в магистральные трубопроводы, и желание снизить его себестоимость подталкивают до-

бывающие компании к совершенствованию технологий переработки ископаемого сырья. Комплексное применение методов аналитической химии может сыграть немаловажную роль при решении этой сложной и актуальной задачи.

Переработка газа – высокотехнологичный, много-стадийный и дорогостоящий процесс, осуществляемый производственными комплексами Единой Системы Газоснабжения (ЕСГ). ЕСГ включают в себя: внутрипромысловые газопроводы (ВПП), установки комплексной подготовки газа (УКПГ), газоперерабатывающие заводы (ГПЗ), дожимные компрессорные станции (ДКС) и т.д. Высокая надежность и экономичность ЕСГ обеспечивается только эффективным функционированием каждого из ее элементов как в отдельности, так и во взаимодействии их между собой.

Эффективность функционирования ГПЗ является лимитирующим фактором при повышении рентабельности процесса первичной переработки газового сырья, поэтому необходимо детально изучать и оптимизировать работу каждого из его звеньев.

Одной из характерных особенностей для всех типов месторождений является обильное содержание влаги в добываемом сырье, которую по требованиям стандартов^{[1],[2]} удаляют посредством осушки на блоках ГПЗ.

В настоящее время осушка газа осуществляется с использованием двух основных технологий [1, 2]:

- адсорбционная – с использованием твердых адсорбентов влаги (силикагели, цеолиты);
- абсорбционная – с применением жидких погло- тителей влаги (обычно это концентрированные водные растворы гликолей).

Широкое распространение в СССР, а затем и в Российской Федерации получил абсорбционный метод с использованием диэтиленгликоля (ДЭГ) в качестве основного абсорбента, хотя иностранные компании чаще всего используют триэтиленгликоль (ТЭГ). Зарубежные производители объясняют свой выбор большей эффективностью его использования [3].

В абсорбент из природного газа попадает множество примесей: различные углеводороды, хлористый магний, хлористый кальций, карбонаты кальция и натрия, продукты коррозии оборудования, компрессорное масло, продукты осмоления ТЭГ и т.д. [1, 2, 4]. Их накопление оказывает отрицательное влияние на сам процесс поглощения влаги гликолем и на сроки эксплуатации установок осушки газа в целом. Это сказывается на производительности всего комплекса ГПЗ.

Для повышения эффективности использования абсорбента применяют процесс регенерации рабочих растворов ТЭГ. Регенерацию проводят с помощью ректификации при атмосферном давлении или под вакуумом, а также с использованием азеотропных агентов и

отпарного газа [1, 2].

Для контроля процессов регенерации ТЭГ в рабочих установках проводят постоянный мониторинг показателей качества абсорбента, согласно техническим условиям^[3] к их числу относят:

- pH;
- содержание воды;
- общее содержание хлоридов;
- общее содержание железа;
- общее содержание углеводородов;
- общее содержание альдегидов;
- общее содержание органических кислот;
- удельный вес.

Используемые для мониторинга методы контроля качества ТЭГ представлены в нормативных документах 1980-х годов^{[3],[4],[5],[6],[7],[8]}, среди них: титриметрический метод; колориметрический метод. Перечисленные методы узко специфичны, требуют значительных затрат времени на анализ каждого компонента и автоматизации не подлежат. Эти недостатки лишают возможности эффективно и своевременно корректировать работу установки осушки газа, что снижает рентабельность всего процесса газопереработки.

Решение данной проблемы возможно посредством перехода на современные аналитические методы. Это позволит проводить экспрессный, селективный анализ накапливающихся компонентов, независимо от вида и качества перерабатываемого сырья. Однако на сегодняшний день такие методики не используются.

Поэтому актуальной остается задача – разработать комплекс современных аналитических методик, позволяющих отслеживать как можно больше накапливаемых в абсорбенте соединений. Использование этих методик поможет выявить мешающие абсорбции компоненты и усовершенствовать механизмы очистки абсорбента от накопленных примесей в процессе его регенерации.

Так как при осушке ТЭГ контактирует с природным газом и с жидкими углеводородными фракциями, выносимыми с газовым потоком (в случае газоконденсатных месторождений), можно предположить, что состав и природа этих примесей должны быть схожими с примесями, находящимися в газе и в продуктах нефтепереработки.

Газовое сырье и продукты нефтепереработки, как правило, анализируют методом газовой хроматографии с использованием насадочных колонок с неполярными привитыми фазами. Определению подвергают углеводороды C1–C8, бензол, *N*-метиланилин, метил-*трет*-бу-

^[1] ГОСТ 5542-87. Газы горючие природные для промышленного и коммунально-бытового назначения.

^[2] ОСТ 51.40-93. Газы горючие природные, поставляемые и транспортируемые по магистральным газопроводам. Технические условия.

^[3] ТУ 6-01-5-88. Триэтиленгликоль технический. Технические условия.

^[4] ГОСТ 4245-72. Вода питьевая. Методы определения содержания хлоридов.

^[5] ОСТ 10555-75. Реактивы и особо чистые вещества. Колориметрические методы определения содержания примеси железа.

^[6] ГОСТ 14870-77. Продукты химические. Методы определения воды.

^[7] ГОСТ 27184-86. Реактивы. Определение остатка после прокалывания.

^[8] ГОСТ 29131-91. Продукты жидкие химические. Метод измерения цвета в единицах Хазена (платино-кобальтовая шкала).

тиловый эфир, *n*-нонан, *трет*-пентанол, спирты C1–C4, а также определяют их суммарные групповые составы [5]. Детектирование при анализах проводят с помощью пламенно-ионизационных детекторов (ПИД), которые характеризуются достаточной чувствительностью, просты в обслуживании, но обладают низкой селективностью.

Помимо газовой хроматографии, нефтепродукты анализируют методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на содержание тяжелолетучих углеводородов, таких как полициклические ароматические углеводороды (ПАУ – бензапирен, дибензантрацен, фенантрен, хризен, пцен, тетрабензонафталин и т.д.) [6, 7]. При этом используют обращенно-фазовые колонки с привитыми фазами (C8, C18) и различные растворители (вода, ацетонитрил, метанол, изопропанол, гексан и т.д.). Для детектирования используют спектрофотометры, диодно-матричные детекторы, флуоресцентные детекторы и tandemные масс-спектрометры.

Более эффективным подходом при анализе природного газа и нефтепродуктов является метод, основанный на использовании капиллярной газовой хроматографии, совмещенной с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС) [6, 8]. Использование капиллярных колонок позволяет добиваться большей эффективности разделения компонентов, высокой чувствительности и воспроизводимости анализа. Применение масс-спектрометрического детектирования характеризуется возможностью проводить идентификацию компонентов по коммерческим библиотекам масс-спектров.

Однако наиболее перспективным при анализе нефтепродуктов и газового сырья считается комплексный подход, основанный на использовании нескольких методов одновременно. Углеводородный состав определяют методами капиллярной газовой и высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с МС-детектированием (МСД), что позволяет анализировать как летучие низкокипящие, так и нелетучие высококипящие органические соединения [9].

Таким образом, ввиду большого многообразия отличающихся по своей природе и свойствам компонентов, способных накапливаться в рабочих растворах абсорбента газа, нами был выбран комплексный подход, основанный на совместном применении методов ГХ-МС, ВЭЖХ-МС, что позволит установить наиболее широкий спектр загрязнений, накапливаемых в ТЭГ: легколетучие органические соединения (низкомолекулярные углеводороды, спирты, альдегиды, ароматические соединения и др.), нелетучие органические соединения (высокомолекулярные углеводороды, продукты осмоления ТЭГ, ПАУ и др.).

Экспериментальная часть

Объектами анализа были образцы ТЭГ в виде водных растворов с концентрацией 0.01%, не задействованные в производственном процессе и изъятые из

установки осушки газа с предприятия ООО «Ямбург-газдобыча» после нескольких производственных циклов, включающих огневую регенерацию абсорбента.

Анализ легколетучих углеводородов проводили на газовом хроматографе с квадрупольным масс-спектрометрическим детектором Agilent 7890 A, оснащенном капиллярной колонкой Agilent HP 5 ms длиной 30 м, внутренним диаметром 0.25 мм, толщиной привитой фазы 0.1 мм. Газ-носитель – гелий. Скорость потока газа-носителя 2 мл/мин, изменение температуры колонки 40–270°C со скоростью 10°C/мин. Температура испарителя 260°C, температура детектора 290°C. Режим детектирования: МСД-сканирование полного ионного тока в диапазоне от 50 до 700 а.е.м. Время полного анализа 80 мин.

Твердофазную экстракцию осуществляли на обращенно-фазовых картриджах Isolute с привитой фазой C8 и емкостью сорбента 10 мг. Процедуру твердофазной экстракции имеющихся образцов ТЭГ проводили по следующей схеме: последовательно кондиционировали картриджи 1 мл дихлорметана и 1 мл деионизированной воды, затем наносили 1 мл анализируемого образца, отмывали 2 мл деионизированной воды, элюировали 1 мл дихлорметана. В хроматограф вводили 1 мкл полученного экстракта.

Анализ тяжелолетучих примесей проводили на жидкостном хроматографе LC-20 с гибридным масс-спектрометром IT-TOF Shimadzu, оснащенным обращенно-фазовой колонкой Hypersil Gold aQ с внутренним диаметром 2.1 мм, длиной 100 мм и диаметром частиц сорбента 1.9 мкм фирмы Thermo Scientific. В качестве подвижной фазы (ПФ) использовали 0.1% раствор муравьиной кислоты в воде (ПФ А) и смеси ацетонитрил–изопропиловый спирт в соотношении (70:30) (ПФ В). Условия анализа и градиент изменения состава подвижной фазы представлены в таблице.

Для выявления соединений, накапливающихся в абсорбенте в процессе осушки природного газа, было приготовлено пять параллельных проб из имеющихся образцов абсорбента методом твердофазной экстракции. Каждая проба была дважды проанализирована в условиях, представленных в таблице.

Полученные данные обрабатывали методами многопараметрической статистики с использованием программного обеспечения Progenesis CoMet.

Результаты и их обсуждение

С помощью ГХ/МС были проанализированы водные растворы образцов ТЭГ с концентрацией 0.01%, не задействованные в производственном процессе и изъятые из установки осушки газа после нескольких производственных циклов соответственно. Хроматограммы были полностью идентичны, на них присутствует лишь четкий пик ТЭГ, однако не обнаруживаются пики примесей (см. рис. 1).

Условия анализа образцов ТЭГ

Параметр	Значение		
	Время, мин	ПФ А, %	ПФ В, %
Режим хроматографирования – градиентный	0.00	100	0
	1.00	100	0
	12.00	5	95
	17.00	5	95
	17.01	100	0
Скорость потока ПФ	0.3 мл/мин		
Время анализа	20 мин		
Объем вводимой пробы	1 мкл		
Режим детектирования МСД	Scan m/z 100–800 Da		
Разрешение МСД	10000		

Для выявления содержащихся в имеющихся образцах ТЭГ примесей проводили твердофазную экстракцию на обращенно-фазовых картриджах Isolute с привитой фазой C8 и анализировали эти образцы также с помощью ГХ/МС.

На рис. 2 представлены полученные хроматограммы образцов ТЭГ до и после использования в производственном цикле осушки газа, соответственно.

На хроматограмме образца ТЭГ до запуска в производственный процесс обнаруживается отчетливый пик триэтиленгликоля, а также пики соединений, идентифицированных с помощью библиотеки масс-спектров (рис. 2а). В число идентифицированных соединений входят предельные и непредельные алканы, циклические, полициклические и ароматические соединения. Их суммарное содержание не превышает 1%, что соответствует требованиям к качеству абсорбента по ТУ^[3].

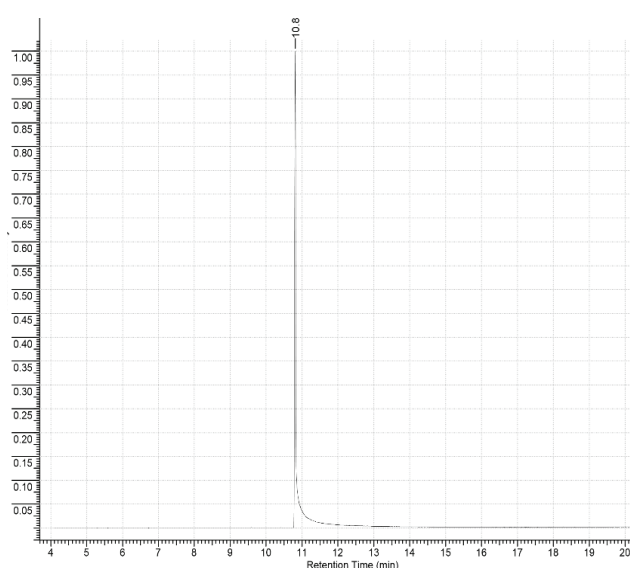
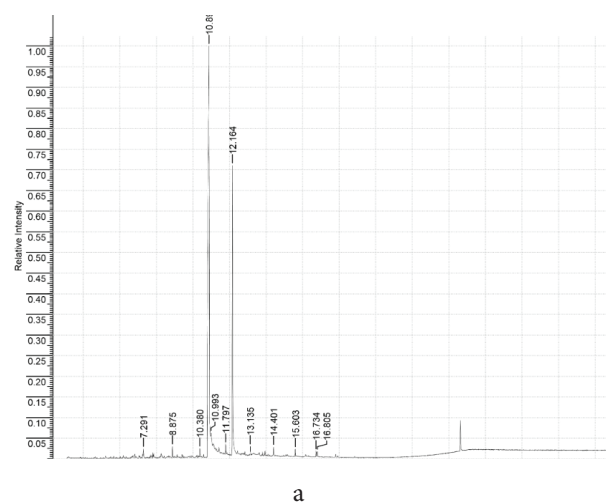


Рис. 1. Хроматограмма образца водного раствора ТЭГ, изъятого из установки осушки газа после нескольких производственных циклов.

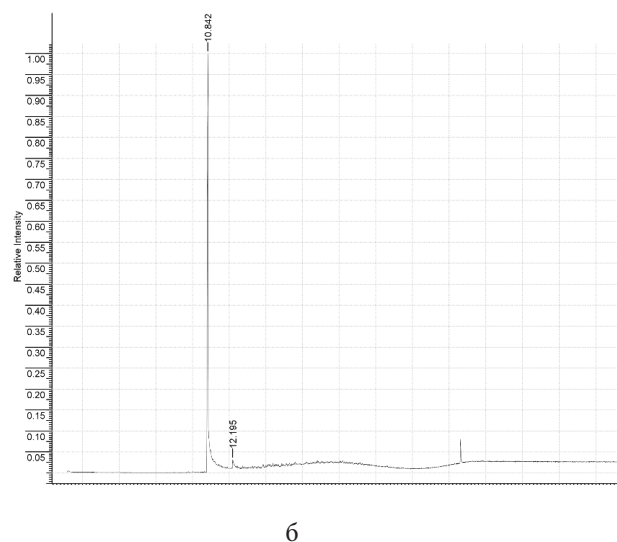


Рис. 2. Хроматограммы образцов растворов ТЭГ после твердофазной экстракции: до запуска в производственный цикл (а) и изъятого из производственного процесса (б).

На хроматограмме образца ТЭГ, изъятых из производственного цикла, отчетливо виден пик триэтиленгликоля, а также повышенный фон в области высоких температур, что характерно при содержании в пробе легколетучих, плохо хроматографирующихся смолистых соединений (рис. 2б). Четких пиков в данной области не наблюдается, поэтому затруднена процедура их идентификации по имеющимся библиотекам баз данных.

Для выявления соединений, накапливающихся в абсорбенте в процессе осушки природного газа, было приготовлено пять параллельных проб из имеющихся образцов абсорбента методом твердофазной экстракции. Каждая проба была дважды проанализирована в условиях, представленных в таблице. Выявили 113 соединений, накапливающихся в имеющихся образцах абсорбента.

При обработке полученных данных методами многопараметрической статистики установили, что каждое из обнаруженных соединений можно отнести, в зависимости от содержания в образцах, к одной из трех условных групп:

1 группа – 8 соединений, которые содержатся в каждом из образцов ТЭГ в соизмеримом количестве;

2 группа – 13 соединений, которые содержатся во всех образцах абсорбента, но их содержание после запуска в производственный процесс снижается от 2 до 10 раз;

3 группа – 92 соединения, которые не содержались в исходном образце абсорбента, но появились в абсорбенте, изъятых из производственного цикла.

На рис. 3 и 4 представлены зависимости распределения содержания соединений этих трех групп в образцах ТЭГ до запуска в производственный про-

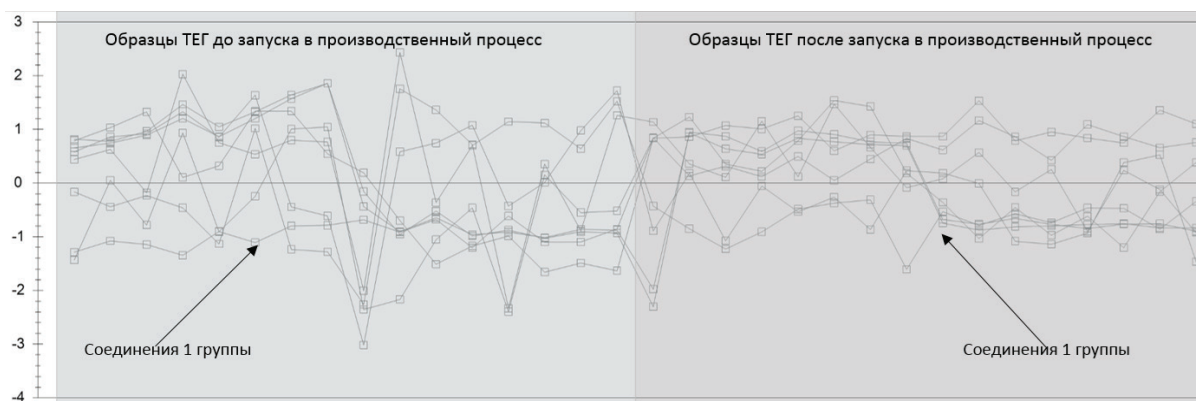


Рис. 3. Распределение содержания соединений 1 группы в образцах ТЭГ.

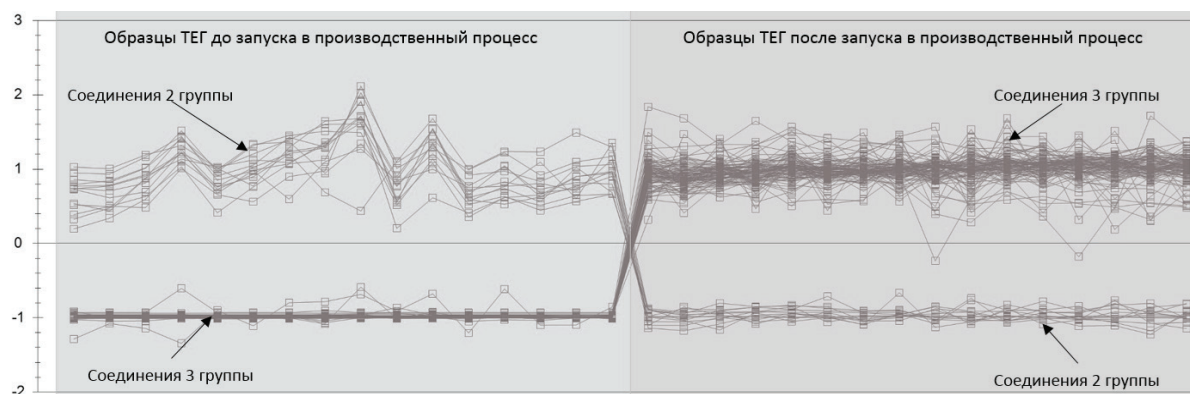


Рис. 4. Распределение содержания соединений 2 и 3 групп в образцах ТЭГ.

Видно, что содержание соединений 1 группы в образцах ТЭГ до запуска в производственный процесс и после изъятия из него соизмеримы (рис. 3); содержание соединений 2 группы в ТЭГ значительно снижается после запуска в производственный процесс, а содержание соединений 3 группы значительно возрастает (рис. 4).

Для каждого из соединений были получены МС/МС-спектры высокого разрешения при различных энергиях фрагментации родительских ионов. Из ана-

лиза полученных МС/МС-спектров установили:

1) Для родительских ионов первой и второй групп соединений, m/z которых находятся в диапазоне от 179 до 400 Да, характерна фрагментация при средних значениях энергии соударения в ионной ловушке (15–30 эВ). Массы основных фрагментных ионов составляют 89.0587; 133.0985; 51.7001; 121.0281; 110.4629 Да, что полностью совпадает с дочерними ионами молекулы ТЭГ при таких же напряжениях в ионной ловушке. Это дает основание полагать, что

к числу первых двух групп соединений относятся близкородственные производные молекулы ТЭГ, образующиеся, очевидно, при хранении или при производстве абсорбента.

2) Для родительских ионов третьей группы соединений, m/z которых находятся в диапазоне от 200 до 700 Да, характерна фрагментация при более высоких значениях энергии в ионной ловушке (40–75 эВ). Среди дочерних фрагментов этих ионов отсутствуют совпадения с дочерними ионами молекулы ТЭГ. На основании этого предположили, что к числу соединений третьей группы относятся соединения другой природы, с более устойчивыми внутримолекулярными связями.

Выводы

Разработаны методика анализа легколетучих углеводородов в образцах триэтиленгликоля, используемых при осушке природного газа, с помощью ГХ-МС и методика высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием второго порядка (ВЭЖХ-МС/МС) для анализа высококипящих соединений, анализ которых невозможен методом ГХ-МС. Показано, что применение метода твердофазной экстракции на обращенно-фазовых картриджах с привитой фазой C8 существенно увеличивает чувствительность данных методик.

Проанализированы образцы ТЭГ до запуска в производственный процесс и изъятые из него через несколько производственных циклов. Установлено, что применяемый на производстве способ регенерации абсорбента позволяет очищать ТЭГ от легколетучих компонентов, однако не избавляет от тяжело-летучих примесей.

Методами многопараметрической статистики выявлены три группы соединений, содержание которых в рабочих растворах абсорбента после запуска в производственный цикл остается неизменным, уменьшается или возрастает.

Сопоставлены дочерние ионы обнаруженных соединений с дочерними ионами триэтиленгликоля. Установлено, что первая и вторая группы соединений относятся к производным молекулы триэтиленгликоля; примеси третьей группы представляют отдельные классы соединений.

Список литературы:

1. Жданова Н.В., Халиф А.Л. Осушка углеводородных газов. М.: Химия, 1984. 200 с.

2. Вяхирев Р.И., Гриценко А.И., Тер-Саркисов Р.М. Разработка и эксплуатация газовых месторождений. М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2002. 800 с.

3. Рогалев М.С. // Известия вузов. Нефть и газ. 2012. Т. 96. № 6. С. 99–104.

4. Федорец А.А., Иванов А.В., Бакин П.Ю., Даутов Т.Р. // Известия вузов. Нефть и газ. 2012. Т. 96. № 6. С. 81–84.

5. Астахов А. // Аналитика. 2013. Т. 10. № 3. С. 48–52.

6. Сониясси Р., Сандра П., Шлетт К. Анализ воды: органические микропримеси. СПб.: Тега, 2000. 249 с.

7. Садек П. Растворители для ВЭЖХ. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2010. 704 с.

8. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2003. 345 с.

9. Колодяжный А.В., Ковальчук Т.Н., Коровин Ю.В., Антонович В.П. // Нефтехимия. 2006. Т. 1 № 2. С. 90–104.

References:

1. Zhdanova N.V., Khalif A.L. Osushka uglevodorodnykh gazov (Drying of hydrocarbon gases). M.: Khimiya, 1984. 200 p. (in Russ.).

2. Vyakhirev R.I., Gritsenko A.I., Ter-Sarkisov R.M. Razrabotka i ekspluatatsiya gazovykh mestorozhdeniy (Development and exploitation of gas fields). M.: ООО «Nedra-Biznescentr», 2002. 800 p. (in Russ.).

3. Rogalev M.S. // Izvestiya vuzov. Neft' i gaz (Proceedings of the Universities. Oil and Gas). 2012. V. 96. № 6. P. 99–104. (in Russ.).

4. Fedorets A.A., Ivanov A.V., Bakin P.Yu., Dautov T.R. // Izvestiya vuzov. Neft' i gaz (Proceedings of the Universities. Oil and Gas.). 2012. V. 96. № 6. P. 81–84. (in Russ.).

5. Astakhov A. // Analitika (Analytics). 2013. V. 10. № 3. P. 48–52. (in Russ.).

6. Soniyassi R., Sandra P., Shlett K. Analiz vody: organicheskie mikroprimesi (Analysis of water: Organic trace). SPb.: Teza, 2000. 249 p. (in Russ.).

7. Sadek P. Rastvoriteli dlya VEZhKh (Solvents for HPLC). M.: Binom. Laboratoriya znaniy, 2010. 704 p. (in Russ.).

8. Lebedev A.T. Mass-spektrometriya v organicheskoy khimii (Mass spectrometry in organic chemistry). M.: Binom. Laboratoriya znaniy, 2003. 345 p. (in Russ.).

9. Kolodyazhnyy A.V., Koval'chuk T.N., Korovin Yu.V., Antonovich V.P. // Neftekhimiya (Petrochemistry). 2006. V. 1 № 2. P. 90–104. (in Russ.).