

УДК 543.51; 543.544.5.068.7; 543.429.23; 543.612.4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПРИМЕСЕЙ В ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕ МЕТОДАМИ ЯМР И ВЭЖХ-МС/МС ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

М.Н. Усачев[@], аспирант, Ю.А. Ефимова, доцент, Н.К. Зайцев, профессор

Кафедра аналитической химии им. И.П. Алимарина,
Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),
Москва, 119571 Россия

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

В процессе абсорбционной осушки природного газа в используемых растворах абсорбентах накапливаются неизученные органические примеси, которые снижают осушающую способность триэтиленгликоля. Для повышения эффективности функционирования установок осушки природного газа необходимо периодически очищать триэтиленгликоль от накапливающихся загрязнителей. Отсутствие информации о структуре и свойствах этих примесей существенно усложняет процедуру очистки рабочих растворов абсорбента. В работе были установлены структуры соединений, накапливающихся в триэтиленгликоле, методами ЯМР и ВЭЖХ-МС/МС высокого разрешения. Полученные результаты позволят усовершенствовать существующие способы очистки рабочих растворов абсорбента.

Ключевые слова: высокоэффективная жидкостная хроматография, масс-спектрометрия высокого разрешения, ядерный магнитный резонанс, триэтиленгликоль.

DETERMINATION OF THE STRUCTURE OF IMPURITIES IN TRIETHYLENE GLYCOL BY NMR AND HPLC-MS/MS OF HIGH RESOLUTION

M.N. Usachev[@], Yu.A. Efimova, N.K. Zaitsev

Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),
Moscow, 119571 Russia

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

The process of natural gas drying leads to accumulation of unstudied organic impurities in the used absorbent solutions. These impurities reduce the drying capacity of triethylene glycol. In order to increase the effectiveness of installations for drying natural gas it is necessary to purify triethylene glycol from the accumulated impurities. The absence of information on the structure and properties of these impurities considerably complicates the purification of the absorbent solutions. In this study the structures of impurities accumulated in triethylene glycol were determined by NMR and high resolution mass-spectrometry coupled with chromatography (HPLC-MS/MS). The obtained results will enable to improve the existing methods for the purification of the working solutions of the absorbent.

Keywords: high performance liquid chromatography, high resolution mass spectrometry, nuclear magnetic resonance, triethylene glycol.

Введение

В процессе абсорбционной осушки природного газа в гликолевых абсорбентах накапливаются различные примеси, к числу которых относятся легко-

летучие и тяжелолетучие органические соединения, неорганические элементы, реагенты, используемые на предшествующих стадиях переработки сырья и т.д. [1–3]. В ранее проведенных исследованиях было установлено, что образцы абсорбента, обеспечиваю-

щие и не обеспечивающие должную степень осушки сырья, статистически достоверно отличаются друг от друга по содержанию некоторых органических соединений [4, 5]. Предполагается, что данные соединения оказывают мешающее влияние на процесс абсорбции влаги триэтиленгликолем. Для проверки этого предположения необходимо установить структуру выявленных примесей.

В работе провели сравнительный анализ образцов абсорбента, изъятых в различные периоды эксплуатации установки осушки природного газа на Ямбургском месторождении. Были получены ЯМР-и ВЭЖХ-МС/МС-спектры высокого разрешения соединений, накапливающихся в рабочих растворах абсорбента. Исходя из полученных результатов, были определены структуры компонентов, влияющих на абсорбционную способность триэтиленгликоля.

Экспериментальная часть

Анализ образцов методом ВЭЖХ-МС/МС высокого разрешения проводили на жидкостном хроматографе «Dionex Ultimate 3000», совмещенном с гибридным масс-спектрометром высокого разрешения «Q-Exactive» фирмы Thermo Scientific, США. ЯМР-исследования проводили на спектрометре Avance III HD фирмы «Bruker», США.

В работе использовали установку для получения деионизированной воды NANOPure, фирмы

«Thermo Scientific», США; вакуумный концентратор «Concentrator Plus» фирмы «Eppendorf»; колонку аналитическую Hypersil Gold aQ длиной 100 мм, внутренним диаметром 2.1 мм, диаметром частиц сорбента 1.9 мкм, фирмы «Thermo Scientific», США; картриджи для твердофазной экстракции «Discovery DSC-18» с привитой фазой C18 и емкостью сорбента 500 мг, производства компании «Supelco», США; ацетонитрил для градиентной ВЭЖХ производства компании Merck, Германия; муравьиную кислоту 98% производства компании «Panreac», Испания; растворитель диметилсульфоксид- d_6 , степень дейтерированности 99.9%, фирмы «Cambridge Isotope Laboratories», США.

Для проведения исследований из блока огневой регенерации установки осушки природного газа компании ООО «Ямбурггаздобыча» были отобраны два регенерированных образца абсорбента в моменты соответствия и несоответствия температуры точки росы (ТТР) осушенного сырья нормативным требованиям по содержанию влаги^[1].

Анализ образцов ТЭГ методом ВЭЖХ-МС/МС

Подготовку образцов абсорбента для анализа ВЭЖХ-МС/МС осуществляли в соответствии с [4].

Условия хроматографического анализа и масс-спектрометрического детектирования представлены в табл. 1.

Таблица 1. Условия ВЭЖХ-МС/МС-анализа

Параметры хроматографического разделения			
Режим эюлирования – градиентный	Время	Содержание ПФ А, % (0.1% раствор муравьиной кислоты в воде)	Содержание ПФ В, % (0.1% раствор муравьиной кислоты в ацетонитриле)
	0.00	100	0
	1.00	100	0
	10.00	5	95
	13.00	5	95
	13.01	100	0
Скорость потока ПФ	0.35 мл/мин		
Время анализа	17 мин		
Объем вводимой пробы	1 мкл		
Параметры масс-спектрометрического детектирования			
Способ ионизации	Электростатическое распыление		
Режим детектирования	Регистрация положительно /отрицательно заряженных ионов		
Режим регистрации родительских ионов	По полному ионному току в диапазоне 100–900 Да		
	Разрешение 70000		
Режим регистрации дочерних ионов	По полному ионному току в диапазоне 50–900 Да		
	Разрешение 17000		
	Диапазон энергий фрагментации соударительной ячейки 15–70 эВ		

^[1]ОСТ 51.40-93 Отраслевой стандарт. Газы горючие природные, поставляемые и транспортируемые по магистральным газопроводам. Технические условия.

В образцах абсорбента при режиме регистрации отрицательно заряженных ионов не наблюдалось четко выраженных пиков соединений, однако в образце, изъятном из установки при недостаточной степени осушки сырья, отмечено существенное по-

вышение фона по полному ионному току в диапазоне времен удерживания 1–5 мин (рис. 1).

Подобный результат можно объяснить повышенным содержанием во втором образце органических примесей, имеющих в своей структуре карбоксильную

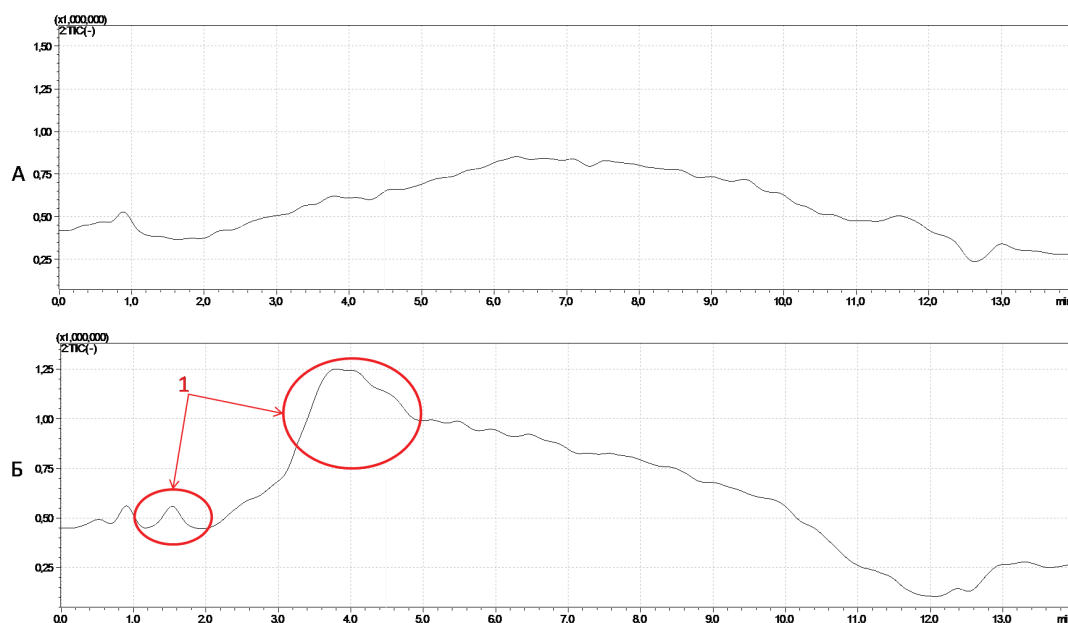


Рис. 1. Хроматограммы проанализированных образцов абсорбента по полному ионному току при регистрации отрицательно заряженных ионов:

А – образец триэтиленгликоля, изъятый из установки при должной степени осушки газа;
Б – образец триэтиленгликоля, изъятый из установки при недостаточной степени осушки газа
(1 – области повышенного фона в образце Б).

группу $-\text{COOH}$, так как подобные соединения плохо удерживаются на обращенно-фазовой хроматографической колонке и при ионизации в источнике масс-спектрометра образуют, как правило, отрицательно заряженные ионы [6–9].

При регистрации положительно заряженных ионов в образцах абсорбента обнаружены интенсивные пики двух типов соединений:

1 группа – соединения, которые присутствуют в каждом из предоставленных образцов;

2 группа – соединения, содержащиеся только во втором образце абсорбента, изъятном из установки при недостаточной степени осушки сырья.

На рис. 2 представлены хроматограммы проанализированных образцов абсорбента при регистрации положительно заряженных ионов.

Из рис. 2 видно существенное различие образцов по содержанию соединений второй группы. Как отмечалось в исследованиях [4, 5], эти соединения предположительно оказывают влияние как на физико-химические свойства триэтиленгликоля, так и на его абсорбционную способность.

По точным массам положительно заряженных ионов соединений первой и второй группы были рассчитаны брутто-формулы. Исходя из рассчитанных брут-

то-формул было установлено, что в состав примесей входят следующие элементы: С, Н, О, N.

Для дальнейшего изучения свойств соединений проанализировали дочерние спектры родительских ионов, полученные при различной энергии фрагментации в соударительной ячейке.

На рис. 3 представлены типичные масс-спектры второго порядка некоторых соединений первой группы, полученные при фрагментации в соударительной ячейке с энергией 20 эВ.

Из рис. 3 видно, что при фрагментации соединений первой группы с энергией соударительной ячейки 20 эВ, в масс-спектрах второго порядка наблюдаются остатки родительских ионов, а также множество фрагментов с разницей, соответствующей отщеплению функциональных групп $-\text{OH}$, $=\text{CH}-\text{CH}_2-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$ и т.д. Это указывает на алифатическую природу соединений с неравномерным распределением электронных плотностей. Подобная фрагментация родительских ионов характерна для алифатических соединений, содержащих различные функциональные группы и кратные связи [6–9].

На рис. 4 представлены типичные масс-спектры второго порядка некоторых соединений второй группы, полученные при фрагментации в соударительной ячейке с энергией 55 эВ.

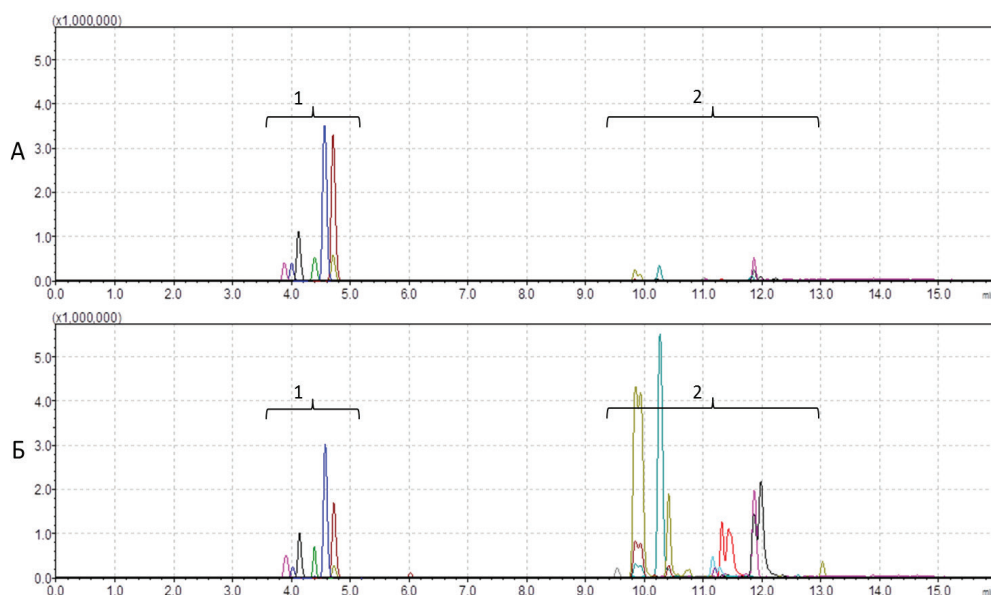


Рис. 2. Хроматограммы проанализированных образцов абсорбента по выделенным ионам при регистрации положительно заряженных ионов:

- А – образец триэтиленгликоля, изъятый из установки при должной степени осушки газа;
 Б – образец триэтиленгликоля, изъятый из установки при недостаточной степени осушки газа
 (1 – группа соединений, которые присутствуют в каждом из образцов;
 2 – группа соединений, которые присутствуют только в образце Б).

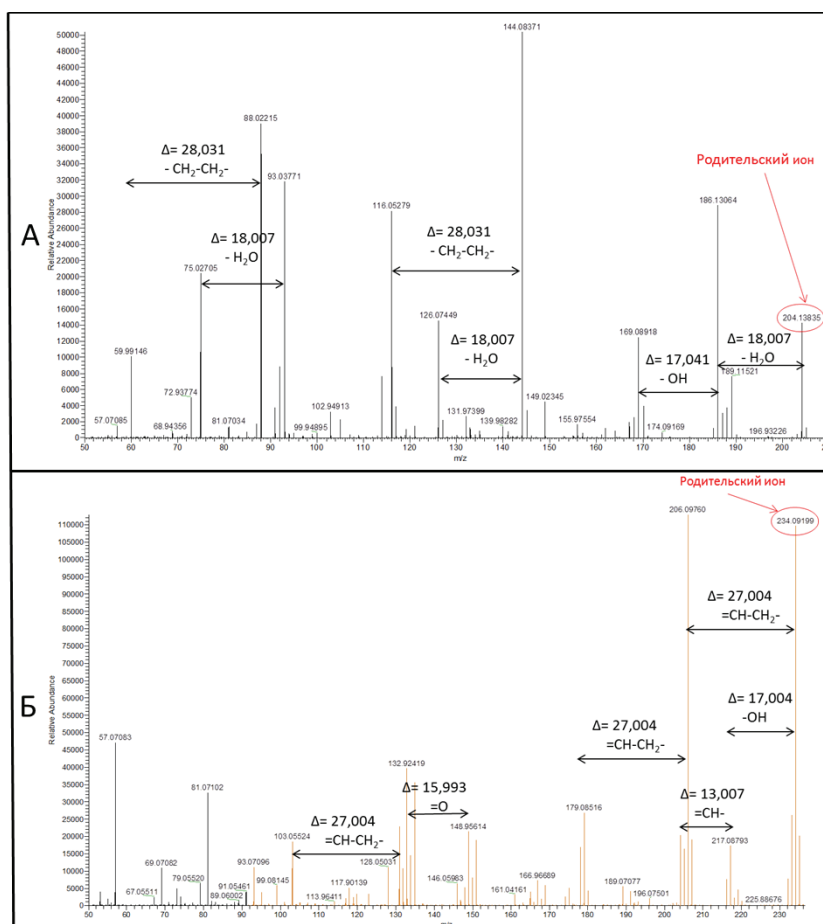


Рис. 3. Характерные дочерние масс-спектры соединений первой группы при энергии фрагментации 20 эВ:

- А – Масс-спектр второго порядка соединения первой группы с $m/z=204.1383$ Да;
 Б – Масс-спектр второго порядка соединения первой группы с $m/z=234.0919$ Да.

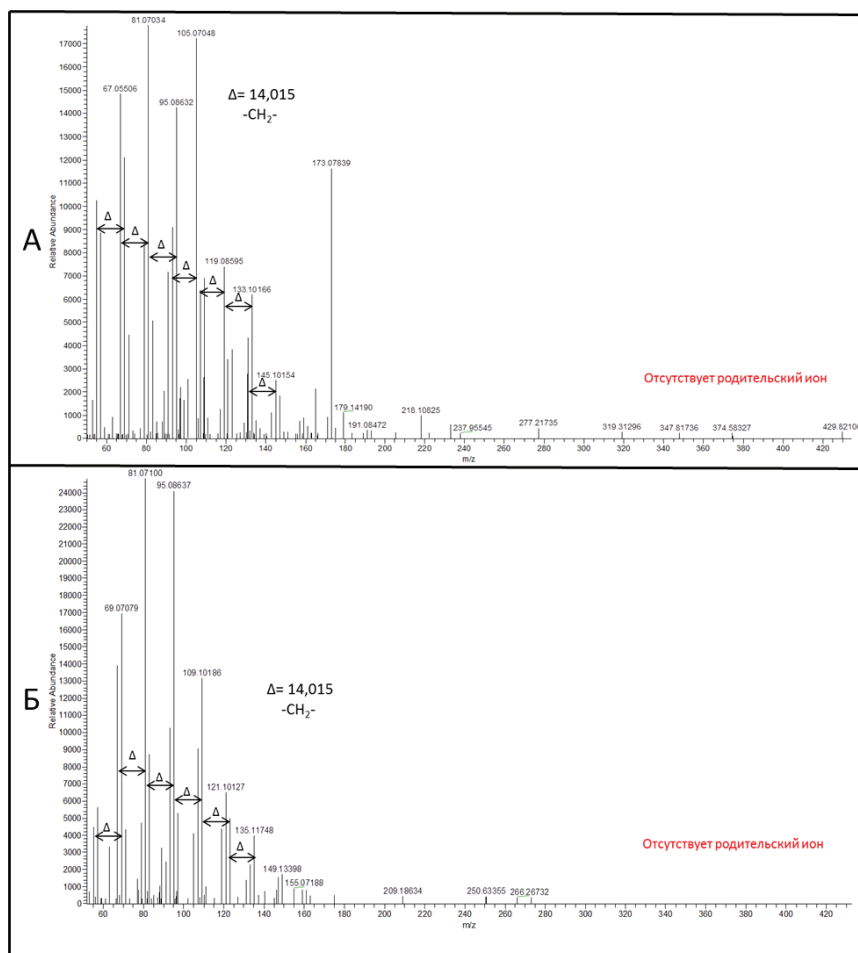


Рис. 4. Характерные дочерние масс-спектры соединений второй группы при энергии фрагментации 55 эВ:
 А – Масс-спектр второго порядка соединения второй группы с $m/z=427.2466$ Да;
 Б – Масс-спектр второго порядка соединения второй группы с $m/z=435.3561$ Да.

Из рис. 4 видно, что при фрагментации соединений второй группы с энергией соударительной ячейки 55 эВ, в масс-спектрах второго порядка не остаются родительских ионов. Вместо этого наблюдается множество осколочных фрагментов, отличающихся друг от друга на функциональную группу $-\text{CH}_2-$, что характерно при фрагментации ненасыщенных циклических соединений [6–9]. Поскольку m/z родительских ионов находится в диапазоне 350–400 Да, то можно утверждать, что в каждое из соединений состоит из нескольких связанных между собой ненасыщенных циклов.

Стоит отметить, что в структуры соединений второго типа должны входить функциональные группы, такие как $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$. Данные функциональные группы легко присоединяют протоны, образуя положительно заряженные ионы в источнике масс-спектрометра [6–9]. Без указанных групп регистрация полициклических соединений была бы невозможна при ионизации посредством электростатического распыления.

Обобщенные аналитические характеристики соединений первой и второй групп, полученные мето-

дом ВЭЖХ-МС/МС высокого разрешения, представлены в табл. 2.

Таким образом, на основании результатов, полученных методом ВЭЖХ-МС/МС, можно утверждать, что в образце абсорбента, изъятom из установки осушки природного газа в момент несоответствия ТТР осушенного сырья нормативным требованиям^[1], содержатся полициклические ненасыщенные соединения, имеющие в своей структуре функциональные группы $-\text{OH}$ и $-\text{NH}_2$.

Анализ образцов ТЭГ методом ЯМР

Для подтверждения результатов, полученных методом ВЭЖХ-МС/МС, получили ^1H -ЯМР-спектры соединений, содержащихся в образцах абсорбента. Для этого с помощью метода твердофазной экстракции сконцентрировали и очистили от триэтиленгликоля обнаруженные примеси следующим образом: последовательно кондиционировали картридж 1 мл дихлорметана и 1 мл деионизированной воды, затем наносили 3 мл образца ТЭГ и промывали сорбент 3 мл деионизированной воды. Целевую фракцию примесей смывали 2 мл дихлорметана и собирали в вials

Таблица 2. Аналитические характеристики соединений первой и второй групп

Характеристики	Соединения первой группы	Соединения второй группы
Времена удерживания	2–5 мин	9–14 мин
m/z родительских ионов	150–350 Да	350–500 Да
Элементы, входящие в структуру соединений	C, H, O, N	C, H, O, N
Энергия соударительной ячейки, при которой протекает фрагментация родительских ионов	20 эВ	выше 50 эВ
Характер фрагментации	Фрагментация протекает частично, в спектрах дочерних ионов наблюдаются родительские ионы	Фрагментация протекает полностью, в спектрах дочерних ионов родительских ионов не наблюдается
Фрагменты, присутствующие в спектрах дочерних ионов	Получены посредством отщепления различных функциональных групп: -OH, =CH-CH ₂ -, -C≡C- и т.д.	Получены посредством отщепления только фрагментов -CH ₂

емкостью 2.5 мл. Собранную аликвоту упаривали досуха на вакуумном концентраторе при 60°C и 2000 об/мин. Сконцентрированный образец перерастворяли в 0.6 мл дейтерированного ДМСО- d_6 .

Условия для проведения ^1H -ЯМР анализа представлены в табл. 3.

На рис. 5 представлены ^1H -ЯМР-спектры проанализированных образцов абсорбента.

Таблица 3. Условия регистрации спектров ядерного магнитного резонанса

Параметр	Показатель
Температура образца	298 К
Частота сканирования	600 МГц
Время накопления сигнала	5 мин

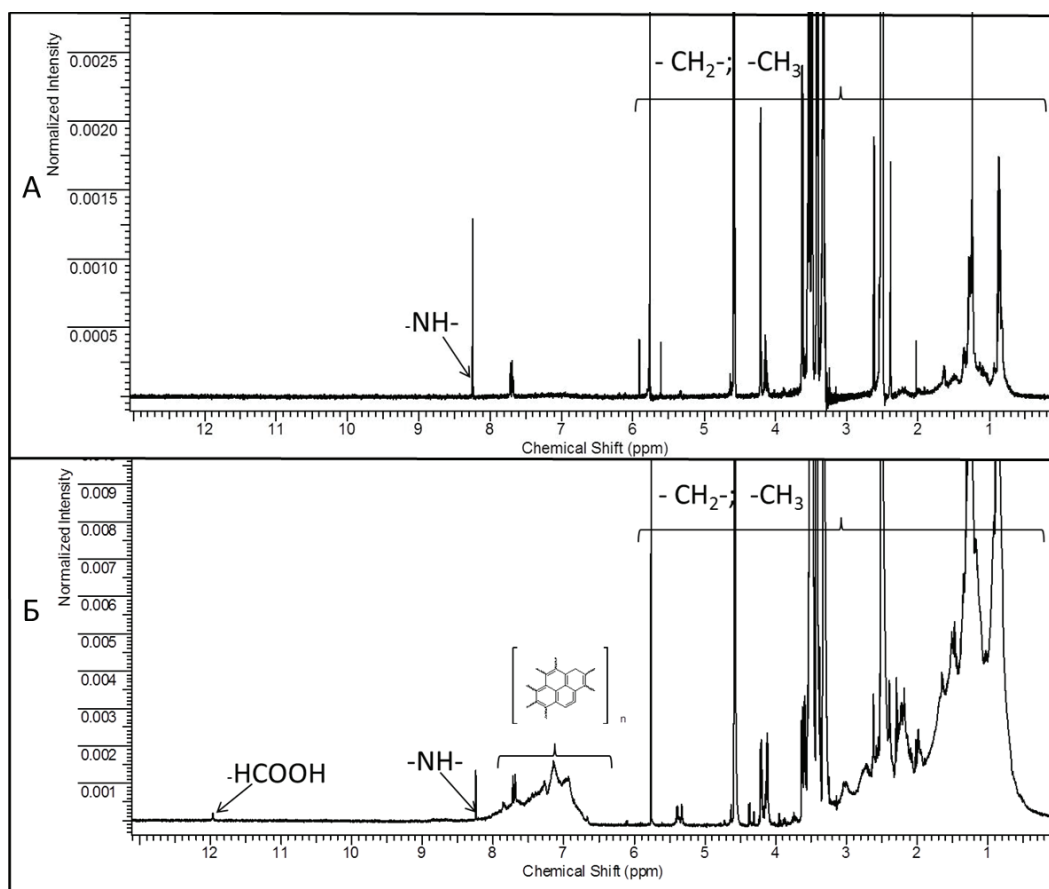


Рис. 5. ^1H -ЯМР-спектры примесей, накапливающихся в рабочих растворах абсорбента:
А – образец триэтиленгликоля, изъятый из установки при должной степени осушки газа;
Б – образец триэтиленгликоля, изъятый из установки при недостаточной степени осушки газа.

Из рис. 5 видно, что в отличие от первого образца абсорбента, во втором образце, изъятom из установки при недостаточной степени осушки газа, наблюдается повышенное содержание соединений алифатического ряда, имеющих эквивалентные группы $-(CH_2)_n-CH_3$; $-CH_3$. Помимо этого, во втором образце содержится большое количество полициклических ароматических соединений и следовые количества органических примесей, имеющих в своей структуре карбоксильную группу $-COOH$.

Уширенные сигналы в ЯМР-спектрах свидетельствуют о большом разнообразии схожих по структуре соединений и о возможном протекании динамических процессов между ними.

Выводы

В данном исследовании методами ВЭЖХ-МС/МС высокого разрешения и методом ЯМР были изучены образцы рабочих растворов абсорбентов, обеспечивающих и необеспечивающих должную степень осушки природного газа. При обработке результатов было установлено, что:

1) в каждом из образцов содержится сопоставимое количество алифатических примесей, имеющих

в своей структуре функциональные группы $-OH$, $=CH-CH_2-$, $-C\equiv C-$ и т.д.;

2) в образце абсорбента, изъятom из установки осушки газа при недостаточной степени осушки сырья помимо алифатических соединений содержится большое количество полициклических ненасыщенных примесей, имеющих в своей структуре гидроксид- и аминogруппы, а также следовые количества органических соединений, имеющих карбоксильные группы $-COOH$.

Поскольку результаты двух используемых методов сходятся, то можно утверждать, что к числу примесей, оказывающих отрицательное влияние на абсорбционную способность триэтиленгликоля, относятся, главным образом, полициклические ненасыщенные соединения, содержащие в своей структуре гидроксид- и аминogруппы.

Данное заключение не противоречит ранее проведенным исследованиям [10–12], что подтверждает адекватность полученных результатов и указывает на целесообразность использования описанного подхода для мониторинга за ухудшением качества триэтиленгликоля в установках осушки природного газа в течение производственного процесса.

Список литературы:

1. Вяхирев Р.И., Гриценко А.И., Тер-Саркисов Р.М. Разработка и эксплуатация газовых месторождений. М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2002. 800 с.
2. Бекиров Т.М., Ланчаков Г.А. Технология обработки газа и конденсата. М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 1999. 596 с.
3. Жданова Н.В., Халиф А.Л. Осушка углеводородных газов. М.: Химия, 1984. 200 с.
4. Усачев М.Н., Ефимова Ю.А., Мануйлова Т.В. // Тонкие химические технологии. 2015. Т. 10. № 4. С. 64–69.
5. Усачев М.Н., Ефимова Ю.А., Зайцев Н.К. // НефтеГазоХимия. 2015. № 4. С. 35–39.
6. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2003. 345 с.
7. Экман Р., Зильберинг Е., Вестман-Бринкмальм Э., Край А. Масс-спектрометрия: аппаратура, толкование и положения. М.: Техносфера, 2013. 368 с.
8. Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И. Масс-спектрометрия органических соединений. М.: Химия, 1986. 312 с.
9. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия для анализа объектов окружающей среды. М.: Техносфера, 2013. 632 с.
10. Елистратов А.В. // Подготовка, переработка и использование газа. 1997. № 2. С. 26–35.
11. Елистратов А.В., Тимашев А.П., Туревский Е.Н., Борисов А.В. Термическая стабильность глико-

References:

1. Vyakhirev R.I., Gritsenko A.I., Ter-Sarkisov R.M. Razrabotka i ekspluatatsiya gazovykh mestorozhdeniy [Development and Exploitation of Gas Fields]. M.: Nedra-Biznestsentr Publ., 2002. 800 p. (in Russ.)
2. Bekirov T.M., Lanchakov G.A. Tekhnologiya obrabotki gaza i kondensata [The Methods for Gas and Condensate Processing]. M.: Nedra-Biznestsentr Publ., 1999. 596 p. (in Russ.)
3. Zhdanova N.V., Khalif A.L. Osushka uglevodorodnykh gazov [Drying hydrocarbon gases]. M.: Khimiya Publ., 1984. 200 p. (in Russ.)
4. Usachev M.N., Efimova Yu.A., Manuylova T.V. // Tonkie khimicheskie tekhnologii (Fine Chemicals Technologies). 2015. № 1. P. 64–69. (in Russ.)
5. Usachev M.N., Efimova Yu.A., Zaytsev N.K. // NefteGazoKhimiya (Oil & Gas Chemistry). 2015. № 4. P. 35–39. (in Russ.)
6. Lebedev A.T. Mass-spektrometriya v organicheskoy khimii [Mass spectrometry in organic chemistry]. M.: Binom. Laboratoriya znaniy Publ., 2003. 345 p. (in Russ.)
7. Ekman R., Zil'bering E., Vestman-Brinkmal'm E., Kray A. Mass Spectrometry: Instrumentation, interpretation, and applications. A Jon Wiley & Sons Inc., 2009. 383 p. (Russ. ed.: Ekman R., Zil'bering E., Vestman-Brinkmal'm E., Kray A. Mass-spektrometriya: apparatura, tolkovanie i polozheniya. M.: Tekhnosfera Publ., 2013. 368 p.).
8. Vul'fson N.S., Zaikin V.G., Mikaya A.I. Mass-

лей // Подготовка и переработка газа и газового конденсата. М.: ИРЦ Газпром, 1998. 31 с.

12. Барков И.И., Шаронов К.Г., Рожнов А.М. [и др.] // Химия и технология топлив и масел. 1976. № 9. С. 35–36.

spektrometriya organicheskikh soedineniy [Mass spectrometry of organic compounds]. М.: Khimiya Publ., 1986. 312 p. (in Russ.)

9. Lebedev A.T. Mass-spektrometriya dlya analiza ob"ektov okruzhayushchey sredy [Mass spectrometry for the analysis of environmental objects]. М.: Tekhnosfera Publ., 2013. 632 p. (in Russ.)

10. Elistratov A.V. // Podgotovka, pererabotka i ispol'zovanie gaza (Preparation, Processing and Using of Gas]. 1997. № 2. P. 26–35. (in Russ.)

11. Elistratov A.V., Timashev A.P., Turevskiy E.N., Borisov A.V. Thermal stability of glycols // Podgotovka i pererabotka gaza i gazovogo kondensata [Preparation and processing of gas and gas condensate]. М.: IRTs Gazprom Publ., 1998. 31 p. (in Russ.)

12. Barkov I.I., Sharonov K.G., Rozhnov A.M. // Khimiya i tekhnologiya topliv i masel (Chemistry and Technology of Fuels and Oils). 1976. № 9. P. 35–36. (in Russ.)