

УДК 543.544.054.92 + 622.276.279

С.В.СУХОВЕРХОВ, А.Н.МАРКИН

Использование многофункционального инжектора Optic-3 для установления состава осадков из системы теплоносителя нефтедобывающей платформы

Показано, что использование многофункционального инжектора Optic-3 позволяет устанавливать методом ГЖХ-МС состав таких сложных матриц, как осадки из систем теплоносителей. Описан механизм образования осадка в системах теплоносителей нефтедобывающих платформ.

Ключевые слова: ГЖХ-МС, пиролитическая хромато-масс-спектрометрия, полиэтиленгликоль, полиэтиленоксид, триэтиленгликоль, термодеструкция, Optic-3.

Application of high performance GC injector Optic-3 for examination of deposit composition in the system of heat-transfer agent at oil producing platform. S.V.SUKHOVERKHOV (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok), A.N.MARKIN (Sakhalin Energy Investment Company Ltd., Yuzhno-Sakhalinsk).

It has been shown that application of a high performance GC injector Optic-3 allows us to determine composition of such difficult for analysis samples as deposits in the system of heat-transfer agent using GC-MS method. A mechanism of deposit formation in the systems of heat-transfer agents at oil producing platforms has been described.

Key words: GC-MS, pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry, polyethylene glycol, polyethylene oxide, triethylene glycol, thermal destruction, Optic-3.

При исследовании методом ГЖХ-МС сложных матриц, таких как различные технологические осадки, возникает проблема введения пробы в хроматографическую колонку [1]. В большинстве случаев технологические осадки практически не растворяются ни в одном из органических растворителей. Для анализа подобных образцов обычно используют пиролитическую хромато-масс-спектрометрию [3, 6, 10]. Однако более предпочтительно комбинирование методов термодесорбции и пиролиза с использованием многофункционального инжектора Optic-3 с полностью электронным контролем потоков газов и скоростью подъема температуры до 30 °C/c [15–17].

В настоящее время опубликовано более 110 работ по результатам использования инжекторов Optic, например для анализа сложных смесей синтетических и природных полимеров [9, 11–14, 16] и геологических проб, содержащих углеводороды [17].

Системы теплоносителя газо- и нефтедобывающих платформ обычно заполнены смесью триэтиленгликоля (ТЭГ) с водой и различными антиокислительными и антикоррозионными добавками. При техническом обслуживании систем часто обнаруживают густые резиноподобные осадки черного цвета – предположительно, продукты полимеризации триэтиленгликоля. Для подтверждения этого был использован инжектор Optic-3.

СУХОВЕРХОВ Святослав Валерьевич – кандидат химических наук, заведующий лабораторией (Институт химии ДВО РАН, Владивосток), МАРКИН Андрей Николаевич – кандидат технических наук, начальник отдела (Филиал компании «Сахалин Энерджи Инвестмент Компани Лтд.», Южно-Сахалинск). E-mail: sv28@ich.dvo.ru

Для исследования взяты 2 образца осадка из системы теплоносителя нефтедобывающей платформы (осадки А и Б) и образец смеси ТЭГ с водой из системы теплоносителя нефтедобывающей платформы (раствор ТЭГ).

Термодесорбцию и пиролиз выполняли на инжекторе Optic-3, соединенном с газовым хромато-масс-спектрометром «Shimadzu GCMS QP-2010» («Shimadzu», Япония). Навеску пробы около 0,1 мг помещали в микропробирку и вводили в Optic-3, 10 с выдерживали при 50°C и поднимали температуру до 500°C со скоростью 900 °C/мин, выдерживали 1 мин, делитель потока 1 : 100. Продукты пиролиза разделяли на колонки DB-5ms (длина 30 м, внутренний диаметр 0,32 мм, толщина пленки фазы 0,25 мкм) при программировании температуры от 50 (3 мин) до 320°C, скорость подъема температуры 20 °C/мин, газ-носитель – гелий, 1 мл/мин. Температура интерфейса масс-детектора 280°C, ионного источника 230°C, напряжение на детекторе 1,1 кВ. Идентификацию компонентов в пробе проводили по библиотекам масс-спектров NIST 05 и Wiley 8 программой для идентификации полимеров по масс-спектрам продуктов пиролиза F-Search «All-In-One» Ver. 2.04.

Хроматограммы продуктов пиролиза образцов А и Б очень похожи (рис. 1). На хроматограммах продуктов пиролиза обоих образцов по данным библиотек масс-спектров NIST 05 и Wiley 8 обнаружен ТЭГ – это пик со временем удерживания 9,3 мин, совпадение с библиотечным спектром 97%. Следует отметить, что в осадках А и Б пиролизу подверглась только незначительная часть вещества, основное количество осталось в микропробирках. Это свидетельствует о том, что осадки уже подвергались нагреву выше 500°C.

Анализ хроматограмм продуктов пиролиза осадков А и Б программой для идентификации полимеров по масс-спектрам продуктов пиролиза F-Search «All-In-One» показал, что это полимеры со структурой, подобной полиэтиленоксиду (ПЭО). Совпадение масс-спектра продуктов пиролиза образца осадка А с библиотечным масс-спектром ПЭО составляет 63%, а для образца осадка Б – 73% (рис. 2). Различия в масс-спектрах продуктов пиролиза осадков А и Б от библиотечного объясняются тем, что полимер содержит фрагменты, отличающиеся от звеньев ПЭО, так как полимер подвергался температурному воздействию, изменившему его структуру.

Интенсивность сигнала, ПС

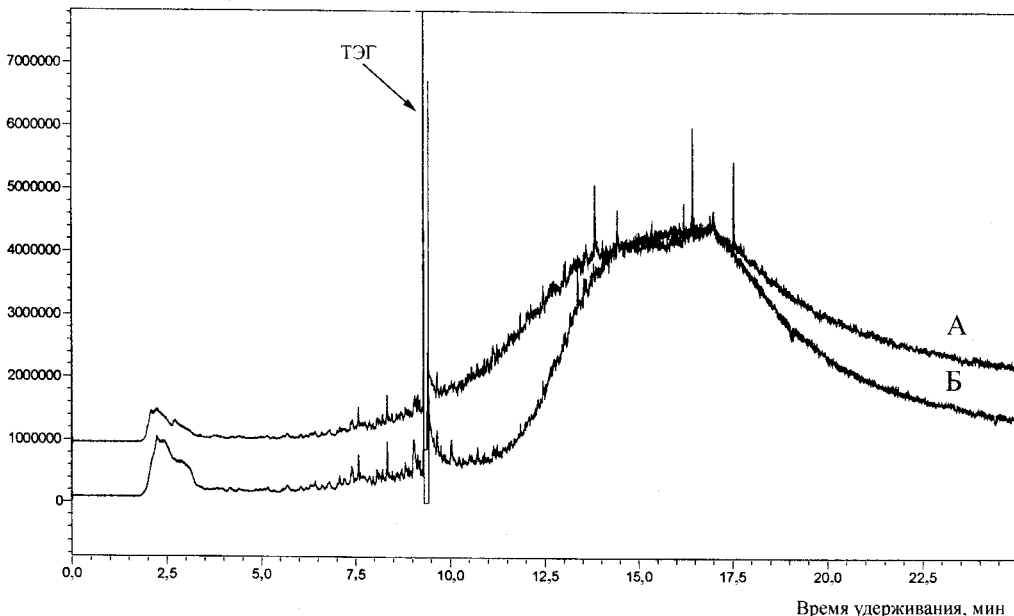


Рис. 1. Хроматограммы продуктов пиролиза осадков А и Б

Методом хромато-масс-спектрометрии с использованием многофункционального инжектора Optic-3 исследован образец раствора ТЭГ из системы теплоносителя нефтедобывающей платформы. Температура инжектора Optic-3 250°C, делитель потока 1 : 100, объем вводимой пробы 1 мкл. Условия хроматографического разделения описаны выше. На хроматограмме образца раствора ТЭГ обнаружено 7 основных компонентов (рис. 3), которые идентифицированы по библиотекам масс-спектров NIST 05 и Wiley 8. Все соединения, обнаруженные в растворе ТЭГ, образовались в результате термодеструкции ТЭГ и свободнорадикальных реакций в системе.

Для понимания механизма образования осадка в системе теплоносителя необходимо учитывать химические свойства ТЭГ и полиэтиленгликоля (ПЭГ).

Интенсивность, %

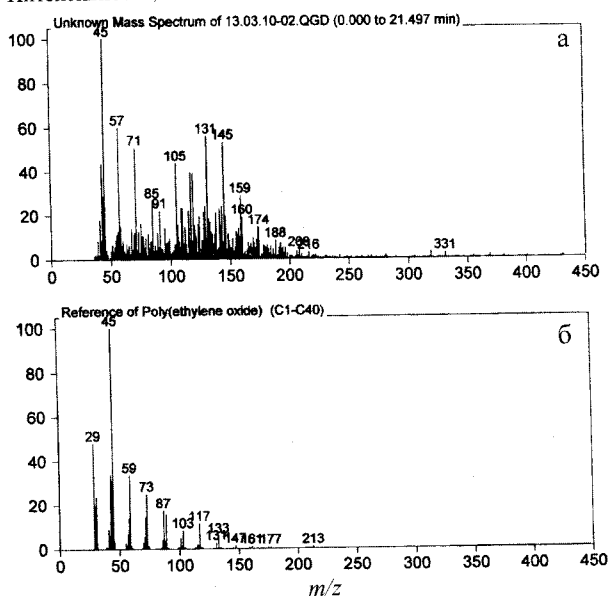


Рис. 2. Масс-спектры продуктов пиролиза осадка Б (а) и ПЭО из библиотеки F-Search «All-In-One» (б)

Интенсивность сигнала, ГИС

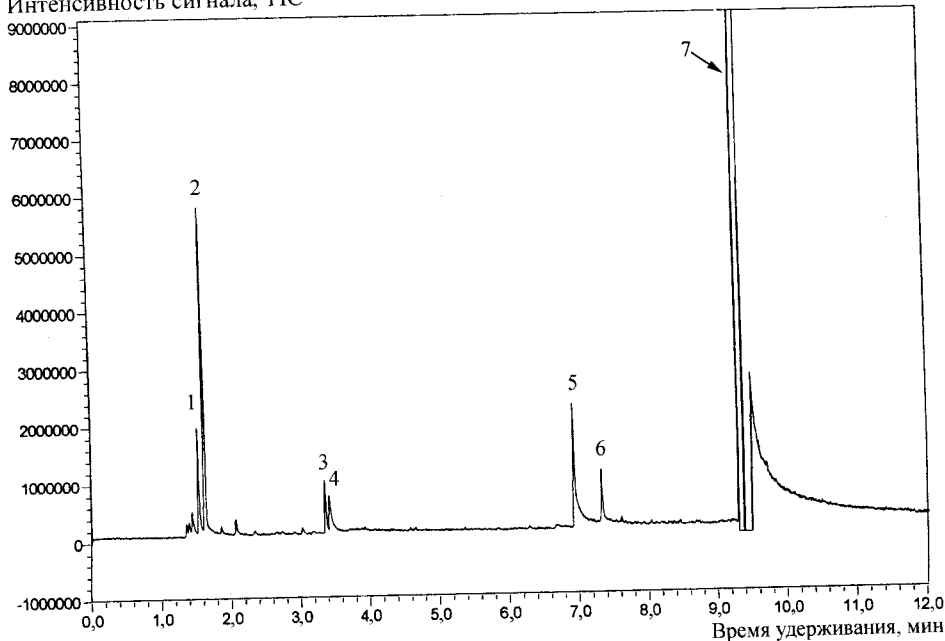


Рис. 3. Хроматограмма раствора ТЭГ. 1 – этанол (время удерживания 1,52 мин); 2 – изопропанол (1,61 мин); 3 – 1,4-диоксан (3,35 мин), продукт конденсации МЭГ; 4 – этиловый эфир МЭГ (3,42 мин); 5 – ДЭГ (6,93 мин); 6 – этиловый эфир ДЭГ (7,32 мин); 7 – ТЭГ (9,32 мин)

Из химических свойств ТЭГ следует отметить следующие: при нагревании водных растворов ТЭГ до 200–300°C происходит гидролиз с образованием диэтиленгликоля (ДЭГ) и моноэтиленгликоля (МЭГ). В щелочной среде при температуре выше 160 °С происходит полимеризация ТЭГ с образованием ПЭГ [2]. ТЭГ способен к автоокислению – цепной свободнорадикальной реакции, при которой на промежуточной стадии образуются пероксиды и гидропероксиды. Особенно быстро реакции автоокисления ТЭГ протекают в присутствии кислорода из воздуха и при повышении температуры. ТЭГ и продукты его автоокисления способны под воздействием температуры образовывать разветвленные полиэтиленгликоли, макроциклические полиэферы и различные продукты их сополимеризации [4, 5, 7].

ПЭГ в зависимости от молекулярной массы – это вязкие жидкости, воскообразные вещества или кристаллические термопластичные полимеры. Традиционно так называют полимеры с молекулярной массой $\leq 20\ 000$ Да, а термин «полиэтиленоксид» применяют к высокомолекулярным полимерам [2, 8]. ПЭГ и ПЭО подвержены термической деструкции при температурах выше 310°C. При нагревании до 345°C в первые 30 мин ПЭО теряет половину первоначальной массы [4]. Наличие кислорода в главной цепи полимера значительно увеличивает скорость термодеструкции ПЭГ. Термодеструкция ПЭГ протекает по свободнорадикальному механизму и способствует образованию различных макроциклических полиэфиров, разветвлений в главной цепи ПЭГ и сшивке цепей ПЭГ между собой [5].

Основываясь на химических свойствах ТЭГ и ПЭГ, а также данных анализа состава осадков и раствора ТЭГ, можно предположить механизм образования осадка в системе теплоносителей нефтедобывающей платформы. При нагревании теплоносителя выше 160°C происходила свободнорадикальная деструкция ТЭГ с образованием этанола, этилового эфира МЭГ, ДЭГ и этилового эфира ДЭГ. Параллельно проходила цепная реакция полимеризации ТЭГ и образование ПЭГ. Продукты деструкции ТЭГ также способствовали полимеризации. Условия в системе поддерживали образование разветвленных молекул ПЭГ. Продукты полимеризации ТЭГ оседали на стенках системы теплоносителя. Если места оседания ПЭГ подвергались перегреву до 500°C, то начиналась термодеструкция ПЭГ. На первом этапе цепи ПЭГ сшивались между собой, создавая различные макроциклические полиэферы. При дальнейшем нагревании начиналось полукоксование ПЭГ. В результате на стенках остался осадок, представляющий собой сложную смесь ПЭГ и продуктов его полукоксования. В зависимости от температуры и длительности нагревания осадок представлял собой грязеподобную или резиноподобную массу черного цвета. Растворимые продукты полукоксования ПЭГ и окрашивали теплоноситель (раствор ТЭГ) в бурый цвет.

Таким образом, многофункциональный инжектор Optic-3 можно использовать для установления состава таких сложных матриц, как осадки из систем теплоносителей нефтедобывающих платформ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Высокоэффективная газовая хроматография: пер. с англ. / под ред. К.Хайвера. М.: Мир, 1993. 288 с.
2. Дымент О.Н., Казанский К.С., Мирошников А.М. Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена. М.: Химия, 1976. 376 с.
3. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2003. 493 с.
4. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1968. 536 с.
5. Тугов И.И., Костыркина Г.И. Химия и физика полимеров. М.: Химия, 1989. 432 с.
6. Хмельницкий Р.А., Лукашенко И.М., Бродский Е.С. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1980. 279 с.
7. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. М.: Высш. шк., 1981. 656 с.

8. Энциклопедия полимеров. Т. 2. М.: Химия, 1974. С. 427-432.
9. De Koning S., Kaal E., Janssen H.-G. et al. Characterization of olive oil volatiles by multi-step direct thermal desorption-comprehensive gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry using a programmed temperature vaporizing injector // J. Chromatogr. A. 2008. Vol. 1186. P. 228-235.
10. F-Search «All-In-One». Mass Spectral Libraries for Polymers and Additives, and Search Software. Koriyama: Frontier Laboratories Ltd., 2008. 61 p.
11. Kaal E., Janssen H.-G. Extending the molecular application range of gas chromatography // J. Chromatogr. A. 2008. Vol. 1184. P. 43-60.
12. Kaal E., de Koning S., Brudin S. et al. Fully automated system for the gas chromatographic characterization of polar biopolymers based on thermally assisted hydrolysis and methylation // J. Chromatogr. A. 2008. Vol. 1201. P. 169-175.
13. Kaal E., Kurano M., Geibler M. et al. Hyphenation of aqueous liquid chromatography to pyrolysis-gas chromatography and mass spectrometry for the comprehensive characterization of water-soluble polymers // J. Chromatogr. A. 2008. Vol. 1186. P. 222-227.
14. Kaal E., Alkema G., Kurano M. et al. On-line size exclusion chromatography-pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry for copolymer characterization and additive analysis // J. Chromatogr. A. 2007. Vol. 1143. P. 182-189.
15. Optic-3. High Performance GC Injector. Eindhoven: ATAS GL International B.V., 2007. 105 p.
16. Van Lieshout M., Hetem M., Cramers C. et al. Characterization of polymers by multi-step thermal desorption / Programmed Pyrolysis Gas Chromatography Using a High Temperature PTV Injector // J. High Resolut. Chromatogr. 1996. Vol. 19. P. 193-199.
17. Van Lieshout M., Janssen H.-G., Cramers C. et al. Programmed-temperature vaporizer injector as a new analytical tool for combined thermal desorption-pyrolysis of solid sample. Application to geochemical analysis // J. Chromatogr. A. 1997. Vol. 764. P. 73-84.

Новые книги

Дальневосточное отделение Российской академии наук / гл. ред. академик В.И.Сергиенко; отв. за выпуск чл.-корр. РАН Ю.Н.Кульчин.

Владивосток: Дальнаука, 2010. – 208 с. – ISBN 978-5-8044-1130-6.

Президиум ДВО РАН

690990, Владивосток, ул. Светланская, 50

Fax: (4232)22-87-50, E-mail: dvo@hq.febras.ru

Книга выпущена в свет в честь 40-летия организации ДВО РАН (ДВНЦ АН СССР) и отражает современное состояние академической науки на Дальнем Востоке России. Приводятся достижения институтов ДВО РАН за последние 10 лет, характеризующие роль Отделения в развитии региона, его промышленности, а также социальной сферы.