

УДК 543.51

## АНАЛИЗ ПРОДУКТОВ ОЗОНИРОВАНИЯ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ НЕФТИ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ УЛЬТРАВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

© 2016 г. А. В. Ставицкая<sup>1</sup>, М. Л. Константинова<sup>2</sup>, Р. З. Сафиева<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва

<sup>2</sup>Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля, Москва

<sup>3</sup>Национальный минерально-сырьевой университет “Горный”, Санкт-Петербург

E-mail: stavitsko@mail.ru, safieva@mail.ru

Поступила в редакцию 24.06.2015 г.

Описана возможность использования масс-спектрометрии ультравысокого разрешения для анализа серосодержащих компонентов нефти до и после озонирования. Анализ химического состава нефти до и после озонирования проводили при помощи масс-спектрометра ионно-циклотронного резонанса с преобразованием Фурье в комбинации с мягкими методами ионизации образца: фотоионизации при атмосферном давлении, электрораспыления с регистрацией положительных и отрицательных ионов. В статье приводятся основные закономерности изменения состава сернистых компонентов нефти в процессе озонирования на основании масс-спектров ультравысокого разрешения.

**Ключевые слова:** окисление нефти, озон, озонирование нефти, гетероатомные соединения нефти, сероорганические соединения нефти, масс-спектрометрия ионно-циклотронного резонанса.

DOI: 10.7868/S0028242116020143

Озонирование – процесс, сильно влияющий на химический состав нефти. Продукты озонирования нефти насчитывают тысячи соединений, анализ которых на молекулярном уровне стал возможен с появлением масс-спектрометрии ультравысокого разрешения, в том числе, ионно-циклотронного магнитного резонанса с преобразованиями Фурье (МС-ИЦР ПФ).

В последние десятилетия активно развивается область анализа нефтяных систем различного состава с использованием МС-ИЦР ПФ в комбинации с методами ионизации при атмосферном давлении [1–5]. Данный метод анализа позволяет одновременно идентифицировать тысячи индивидуальных соединений, входящих в состав нефтяной системы. Основное внимание уделяется изучению гетероатомных соединений нефти, так как именно они оказывают негативное влияние на качество нефтепродуктов, служат источниками вредных выбросов (оксиды серы и азота), образующихся в процессе сгорания, являются ядами для катализаторов, применяемых в нефтепереработке, а также вызывают коррозию аппаратуры (карбоновые кислоты, соединения серы). В тоже время гетероатомные соединения нефти – потенциальный источник полезных продуктов, которые могут найти самостоятельное применение в промышленности. Сульфоксиды и сульфоны, образующиеся при окислении нефтяных сульфидов, являются хорошими ПАВ для ме-

таллургической промышленности, а сульфокислоты, продукты глубокого окисления сернистых соединений нефти, обладают хорошими пенообразующими свойствами.

Окислительное обессеривание нефтяного сырья, в том числе, озоном, может стать хорошим дополнением к процессам гидрообессеривания [6], а также позволит использовать получившиеся в процессе окисления ценные химические соединения [7].

Известно, что процесс озонирования нефти включает в себя ряд последовательных и параллельных реакций электрофильного присоединения озона к соединениям нефти [8]. Константы скорости озонирования некоторых органических соединений, входящих в состав нефти, представлены для индивидуальных веществ в работе [9]: наиболее реакционноспособными являются диалкилсульфиды ( $K = 1.5 \times 10^3 - 1.9 \times 10^3$  л моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>), полиароматические соединения ( $K = 4 \times 10^2$  л моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>) и фенолы ( $n \times 10^2 - n \times 10^3$  л моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>).

В настоящей работе показана возможность использования МС-ИЦР ПФ в качестве метода изучения химического состава сероорганических соединений нефти (меркаптанов, сульфидов, тиофенов) до и после озонирования. Метод может стать эффективным способом изучения взаимодействия соединений нефти с озоном и регулирования процесса. Недостатком метода является не-

возможность установления точной структуры соединений без использования дополнительных опций, а также лишь полуколичественное определение концентраций исследуемых соединений.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Озонирование.** Растворенную в гексане нефть с известными характеристиками (таблица) подвергали озонированию при 20°C в течение 3, 7 и 18 мин по методике [9].

Для контролирования полноты связывания озона, озон-кислородную смесь, отходящую от реактора, и часть озон-кислородной смеси, выходящей из генератора озона, направляли в колориметр с УФ-детектором, действие которого основано на поглощении озоном излучения с длиной волны 300–340 нм. Начальную концентрацию озона сравнивали с концентрацией озона, выходящего из реактора, по данной разности определяли количество прореагировавшего озона.

**Масс-спектрометрия.** Масс-спектрометрия ультравысокого разрешения была использована для анализа химического состава сероорганических соединений нефти до и после озонирования. Все измерения проводили на масс-спектрометре ФП ИЦР (LTQ-FT Ultra, Thermo Scientific). Фотоионизация при атмосферном давлении (ФИАД), ионизация электрораспылением с регистрацией отрицательных (ИЭР (-)) и положительных ионов (ИЭР(+)) выбраны в качестве методов мягкой ионизации [10]. Измерения проводили в интервале  $m/z$  200–1200 Да. Масс-спектры соединений нефти, зарегистрированные с использованием мягких методов ионизации, практически не содержат фрагментных ионов. В комбинации с высокой разрешающей способностью (>750000 на  $m/z$  400) прибора одновременно можно получить сведения о более чем 10000 соединений, находящихся в нефти [11].

Для проведения измерений с использованием ФИАД были использованы толуольные растворы образцов нефтей с концентрацией 250 ppm как до, так и после озонирования. Для проведения измерений при помощи ИЭР все образцы растворяли в смеси толуол : метанол (30 : 70) до концентраций:

- ИЭР(-): 500 ppm – нефть до озонирования, 250 ppm – нефть после озонирования;
- ИЭР(+): 250 ppm нефть до и после озонирования.

Масс-спектры были откалиброваны смесью с соединениями, имеющими массы 322.04812, 622.02896 и 922.00980 Да. Итоговая ошибка измерения точной массы ионов составила  $\pm 1.5$  ppm.

**Анализ данных.** Программное обеспечение Xcalibur (Thermo Scientific) использовали для первоначальной обработки полученных спектров. Последующая обработка проводилась при помощи пакета Composer (Sierra Analytics, Modesto, CA). Химические формулы соответствовали критериям:

Физико-химические характеристики исследуемой нефти

Плотность, кг/м <sup>3</sup>	778.2
Кинематическая вязкость, мм <sup>2</sup> /с	2.32
Массовое содержание, мас. %	
Сера	0.76
Смолы силикагелей	3
Асфальтены	0.01
Парафины	1.2

число атомов водорода (H) неограниченно,  $0 < C < 100$ ,  $0 < O < 3$  для исходной нефти,  $0 < O < 9$  для озонированной нефти,  $0 < N < 3$ ,  $0 < S < 3$ ,  $0 < DBE < 40$ . Полученные соединения были отсортированы по классам на основании дефекта массы Кендрика (ДМК), вычисляемом по формуле [12]:

$$\text{ДМК} = (\text{НМК} - \text{масса IUPAC} \times (14.00000/14.01565)) \times 1000,$$

где НМК – масса Кендрика, округленная до ближайшего значения.

Каждый класс соединений был поделен на типы, основываясь на степени протондефицита, косвенно характеризующей ароматичность. Степень протондефицита выражалась через эквивалент двойных связей (DBE) [11]:

$$\text{DBE} = c - h/2 + n/2 + 1,$$

где  $c$  число атомов углерода;  $h$  – число атомов водорода;  $n$  – число атомов азота.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным анализа химического состава озонируемой нефти (рис. 1) можно судить о процессах, происходящих на различных стадиях реакции.

**Фотоионизация при атмосферном давлении (ФИАД).** ФИАД использовали для идентификации малополярных серосодержащих соединений

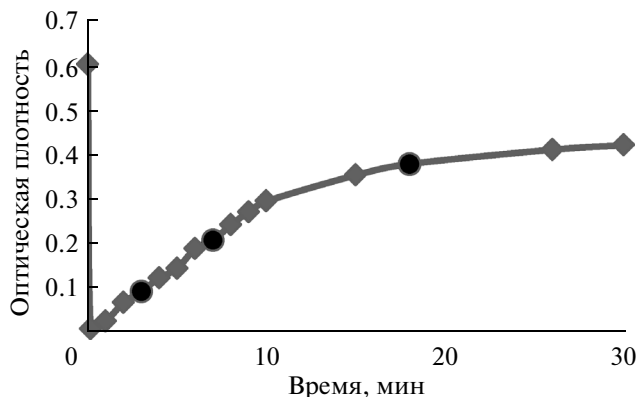


Рис. 1. Кривая поглощения озона исследуемой нефтью. Кружки соответствуют точкам отбора проб.

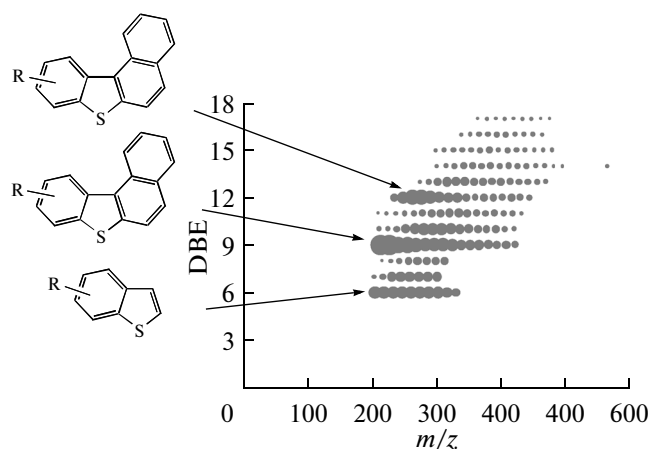


Рис. 2. Распределение соединений S-класса по интенсивности в зависимости от DBE нефти до озонирования. Спектр получен при помощи ФИАД.

(тиофены, бензотиофены (БТ), дибензотиофены (ДБТ), дибензонафтадиофены (ДБНТ) и др.).

На рис. 2 отображен S-класс соединений, обнаруженный в нефти до озонирования в количестве 155 индивидуальных брутто-формул с молекулярной массой от 202 до 566 Да, DBE от 6 до 17 и числом атомов углерода в молекуле от 13 до 40. Найдено, что в зависимости от DBE интенсивность сигналов в масс-спектре дискретно изменяется: наиболее выраженные DBE = 6, 9, 12, следующие по интенсивности DBE = 7, 10. DBE = 6 соответствует гомологам БТ, DBE = 9 соответствует гомологам ДБТ, а DBE = 12 соответствует гомологам ДБНТ, соединения с DBE = 7 – гомологам БТ с дополнительным нафтеновым циклом, соединения DBE = 10 – гомологам ДБТ с дополнительным нафтеновым циклом. Поскольку мы предполагаем, что эффективность ионизации указанных соединений близка, соотношение интенсивностей соответствующих пиков ионов позволяет отметить, что концентрация гомологов ДБТ в образце нефти выше, чем остальных соединений данного класса.

На рис. 3 представлены сравнительные диаграммы соединений S-класса для образцов нефти до и после озонирования. Видно, что после 3 мин озонирования количество брутто-формул в S-классе снижается. Из спектра исчезают соединения с DBE = 6–8. Это свидетельствует о том, что в первую очередь с озоном реагируют гомологи бензотиофена и его производные с 12 нафтеновыми циклами. Также в спектре не идентифицированы соединения с DBE = 16, 17, то есть полиароматические соединения, которые также активно взаимодействуют с озоном. После 7 мин озонирования популяция класса сокращается до 74 брутто-формул с DBE 914. Максимальное количество в образце после 7 мин озонирования наблюдается для соединений с DBE = 9, т.е. дибензотиофены, которые, видимо, являются наиболее устойчивыми к озонированию среди тиофеновых соединений. Следует отметить, что в образце нефти после 18 мин озонирования S-класс соединений отсутствует, что свидетельствует о его полном разложении озоном.

Ионизация электрораспылением с регистрацией положительных ионов (ИЭР(+)) используется для анализа соединений основного характера, например пиридиновых оснований [13, 14] и сульфоксидов [15].

На рис. 4 показаны  $S_xO_y$ -классы соединений, обнаруженные в нефти до и после 3 мин озонирования. Большое количество брутто-формул в нефти до озонирования относится к SO-классу: более 600 с молекулярной массой от 201 до 973 Да с DBE = 118. Интенсивность сигналов в пределах класса падает от DBE = 118, также как и популяция брутто-формул в пределах одного DBE. Второй по популяции O2S-класс насчитывает порядка 400 индивидуальных брутто-формул с молекулярной массой от 266 до 1190 Да, DBE = 116 и может включать в себя гибридные соединения, в которых второй атом кислорода относится к любой из возможных групп (OH, =O, –O–). В O2S2-классе

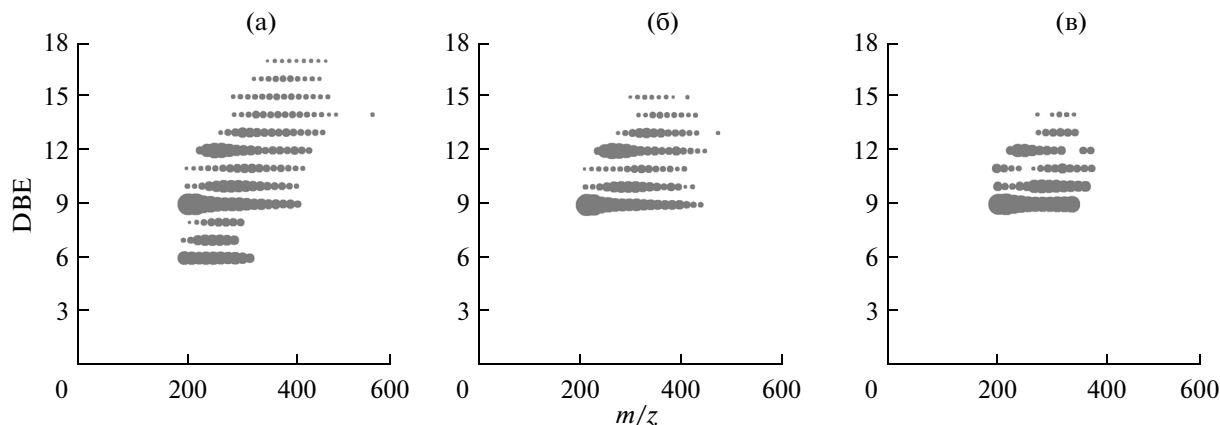


Рис. 3. Сравнительные диаграммы S-класса для нефти после озонирования. Время озонирования: (а) 0 мин, (б) 3 мин, (в) 7 мин. Спектры получены при помощи ФИАД.

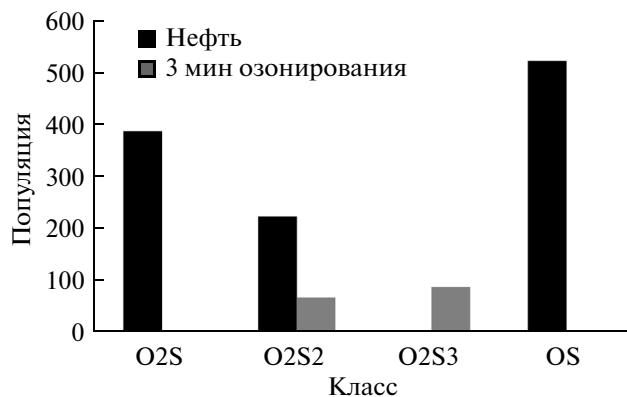


Рис. 4. Зависимость популяции  $S_xO_y$ -классов от степени озонирования. Данные получены при помощи ИЭР(+).

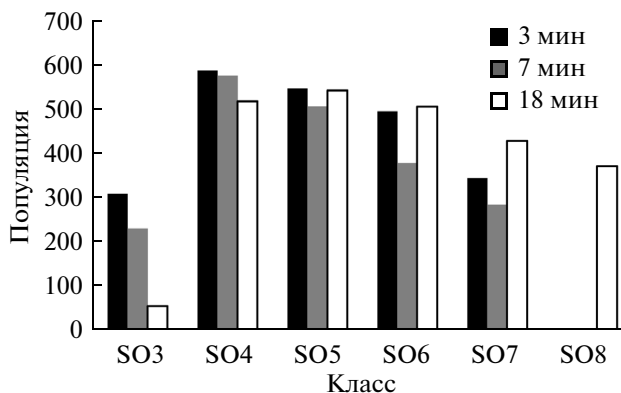


Рис. 5. Зависимость популяции  $S_xO_y$ -классов от степени озонирования. Данные получены при помощи ИЭР(-).

количество идентифицированных брутто-формул более 200, молекулярная масса соединений изменяется в пределах от 333 до 1158 Да, DBE = 110, интенсивность соединений класса снижается от DBE = 110 в такой же закономерности, что и для классов SO и O2S. Через 3 мин озонирования сульфоксидные соединения практически полностью реагируют с озоном с образованием сульфонов и исчезают из спектра ИЭР(+). Не успевает полностью прореагировать O2S2-класс, который при присоединении атома кислорода к одному из атомов серы образует соединения O3S2-класса. Впоследствии, и эти соединения, содержащие сульфоксидную серу, реагируют с озоном, так как в образце нефти после 7 мин озонирования подобных классов соединений не обнаружено. Данные, полученные из масс-спектра с использованием ФИАД, подтверждают отсутствие в продуктах озонирования нефти сульфоксидов уже после первых минут озонирования.

Ионизация электрораспылением с регистрацией отрицательных тонов ИЭР(-) является хорошим методом идентификации соединений кислого характера (карбоновые кислоты, фенолы, меркаптаны, сульфокислоты), а также нейтральных соединений (производные пиррола), т.е. соединений склонных к отщеплению протона [16–18].

В спектре исходной нефти, полученном при помощи ИЭР(-), присутствуют соединения S-класса, т.е. класса меркаптановой серы, популяция которого составляет 560 идентифицированных пиков. Класс представлен соединениями с молекулярной массой от 211 до 997 Да, DBE от 4 до 24, числом атомов углерода в молекуле от 14 до 71. После озонирования S-класс исчезает из масс-спектра, полученного при помощи ИЭР(-), что свидетельствует об активном взаимодействии с озоном меркаптановой серы.

ИЭР(-) также показывает, что уже после первых минут озонирования в нефтяной смеси резко возросло количество окисленных сернистых со-

единений кислого характера (рис. 5). В системе появились новые классы соединений: SO3, SO4, SO5, SO6 и SO7-классы (рис. 6). SO3-класс включает в себя более 300 индивидуальных брутто-формул, с молекулярной массой от 203 до 711 Да, DBE от 0 до 10. Наиболее интенсивные пики в данном классе принадлежат соединениям с DBE = 1 и массами от 429 до 513 Да, т.е. предположительно сульфокислотам с одним нафтеновым циклом. Также интенсивными являются пики с DBE = 4 и массами от 311 до 493 Да, т.е. сульфокислоты с одним ароматическим кольцом. SO4-класс насчитывает порядка 600 брутто-формул с молекулярной массой от 201 до 939 Да, DBE от 0 до 13 и числом атомов углерода в молекуле от 8 до 61, DBE = 5 – наиболее интенсивное в классе. Для соединений SO4-класса с DBE = 5 можно предположить, что они являются соединениями с бензольным кольцом, карбоксильной и сульфогруппой.

Определение структуры соединения классов SOx (x = 48) затруднительно, поэтому далее не приводим предположения относительно строения соединения классов SO5 – SO7.

В составе нефти после 3 мин озонирования обнаружены соединения SO5-класса, в состав которого входит более 500 брутто-формул с молекулярной массой от 200 до 919 Да, DBE = 0–14, числом атомов углерода в молекуле от 7 до 58. SO6-класс содержит 496 брутто-формул с молекулярной массой от 228 до 961 Да, DBE = 114 и количеством атомов углерода в молекуле от 8 до 60. SO7-класс содержит более 400 брутто-формул с молекулярной массой от 313 до 929 Да, DBE = 313 с числом атомов углерода в молекуле от 13 до 57. Все эти соединения являются кислотами, т.е. содержат в составе либо COOH, либо SO<sub>3</sub>H, также в составе могут присутствовать OH-группы, способные к депротонированию.

Таким образом, соединения – продукты озонирования сернистых компонентов нефти, т.е. сульфоны, сульфоксиды, сульфокислоты и их производные, продукты глубокого окисления

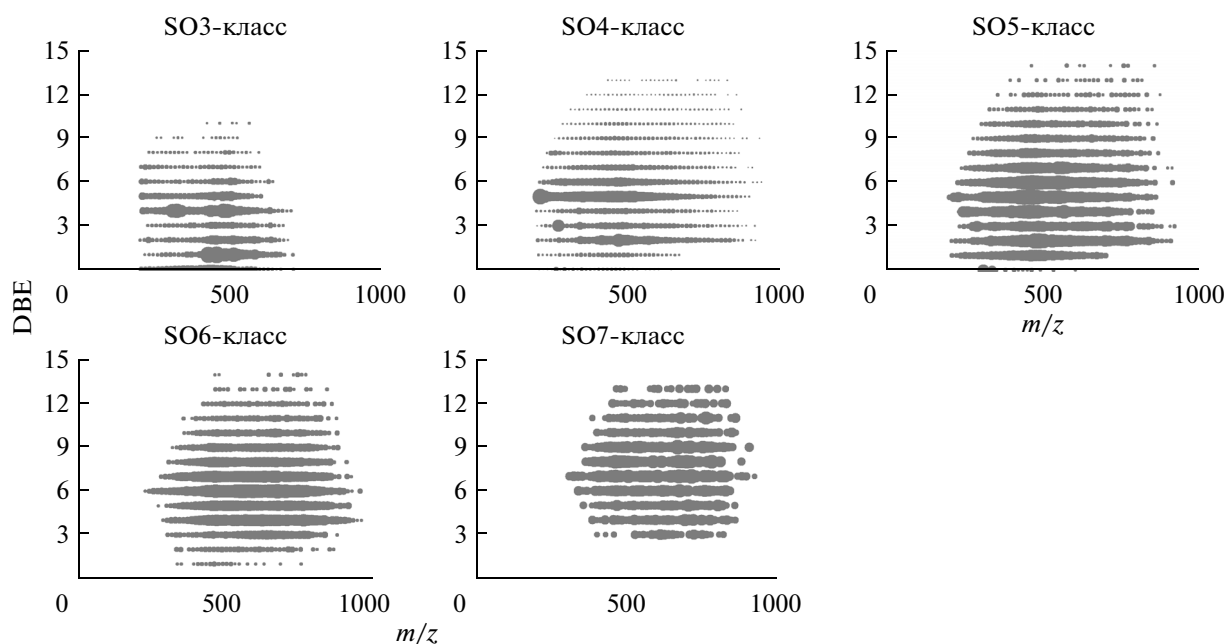


Рис. 6. Состав SO<sub>x</sub>-классов (x = 37) соединений в нефти после 3 мин озонирования. Спектры получены при помощи ИЭР(–).

сернистых соединений, могут быть проанализированы на молекулярном уровне при помощи масс-спектрометрии ультравысокого разрешения. С помощью МС-ИЦР ПФ в комбинации с различными методами ионизации можно наблюдать основные закономерности процесса. Например, при помощи ФИАД показано, какие из соединений тиофенового ряда первыми вступают в реакцию озонирования, а какие соединения наиболее устойчивы по отношению к озону. При помощи ИЭР(+) показано, что сульфоксиды исходной нефти уже после первых минут озонирования полностью превращаются. ИЭР(–) позволяет наблюдать накопление продуктов озонирования сернистых соединений кислого характера, после 3 мин озонирования в спектре обнаружено более 2000 новых брутто-формул.

Применение метода МС-ИЦР ПФ может значительно упростить анализ сложных нефтяных смесей до и после окисления (озонирования) и стать эффективным методом контроля и регулирования технологических процессов окислительного обессеривания нефти и нефтепродуктов, а также использования при производстве полезных веществ, в том числе, ПАВ, из гетероатомных соединений нефти.

Авторы выражают благодарность профессору В. Шрадеру за помощь в работе над статьей.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект №15-17-00017).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gaspar A., Zellermann E., Lababidi S., Reece J., Schrader W. // *Energy Fuels*. 2012. № 26. С. 3481.
2. Panda S.K., Andersson J.T., Schrader W. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009. Т. 48. № 10. С. 1788.
3. Fernandez-Lima F.A., Becker C., McKenna A.M., Rodgers R.P., Marshall A.G., Russell D.H. // *Anal. Chem.* 2009. Т. 81. № 24. С. 9941.
4. Qian K., Rodgers R.P., Hendrickson C.L., Emmett M.R., Marshall A.G. // *Energy Fuels*. 2001. Т. 15. № 2. С. 492.
5. Klein G.C., Rodgers R.P., Marshall A.G. // *Fuel*. 2006. Т. 85. № 14–15. С. 2071.
6. Пат. 3341448 США. 1967.
7. Campos-Martin J., Capel-Sanchez M., Perez-Presas P., Fierro J. // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2010. Т. 85. № 7. С. 879.
8. Камьянов В.Д., Лебедев А.К., Сивирлов П.П. Озонолиз нефтяного сырья. Т.: МГН “Раско”. 1997. с. 257.
9. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. М: Наука. 1974. с. 322.
10. Hoffmann E., Stroobant V. *Mass Spectrometry: Principles and Applications*. John Wiley & Sons. 2007. с. 502.
11. Marshall A.G., Rodgers R.P. // *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2008. Т. 105. № 47. С. 18090.
12. Hughey C.A., Hendrickson C.L., Rodgers R.P., Marshall A.G., Qian K. // *Anal. Chem.* 2001. Т. 73. № 19. С. 4676.
13. Li X., Zhu J., Wu B. // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2014. Т. 35. № 1. С. 165.
14. Yingrong L., Wei W., Yuxia H.Q.Z., Jinghui D., Songbai T. // *Scientific Research*. 2012. Т. 14. № 2. С. 18.
15. Liu P., Xu C., Shi Q., Pan N., Zhang Y., Zhao S., Chung K.H. // *Anal. Chem.* 2010. Т. 82. № 15. С. 6601.
16. Hughey C.A., Rodgers R.P., Marshall A.G., Walters C.C., Qian K., Mankiewicz P. // *Org. Geochem.* 2004. Т. 35. № 7. С. 863.
17. Wang L., He C., Zhang Y., Zhao S., Chung K.H., Xu C., Hsu C.S., Shi Q. // *Energy Fuels*. 2013. Т. 27. № 8. С. 4555.
18. Liao Y., Shi Q., Hsu C.S., Pan Y., Zhang Y. // *Org. Geochem.* 2012. Т. 47. С. 51.