

УДК 54.061

АНАЛИЗ ПРОДУКТОВ ОЗОНИРОВАНИЯ СЕРНИСТОЙ НЕФТИ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ УЛЬТРАВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

© 2017 г. А. В. Ставицкая¹, *, М. Л. Константинова², С. Д. Разумовский²,
Р. З. Сафиева¹, В. А. Винокуров¹

¹Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва, Россия

²Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля, Москва, Россия

*E-mail: stavitsko@mail.ru

Поступила в редакцию 17.04.2017 г.

Представлен анализ продуктов озонирования сернистой нефти на молекулярном уровне при помощи масс-спектрометрии ионно-циклотронного резонанса с преобразованием Фурье в комбинации с мягкими методами ионизации образца. Показано, что при подборе условий озонирования существует возможность селективного озонирования гетероатомных соединений содержащих азот, серу, кислород, таких как производные пиррола, сульфиды, дисульфиды и производные тиофена, смолы и асфальтены. Установлено, что при данных условиях озонирование углеводородной частью нефти не протекает.

Ключевые слова: озон, озонирование, сернистая нефть, гетероатомные соединения нефти, сернистые соединения нефти, окислительное обессеривание, масс-спектрометрия ультравысокого разрешения.

DOI: 10.7868/S0028242117060132

В настоящее время, в связи с ухудшением качества нефтяного сырья большое внимание уделяется поиску эффективных способов удаления гетероатомных соединений из нефтяных систем. Одним из перспективных методов удаления сернистых соединений из нефтей и нефтепродуктов является окислительное обессеривание [1]. Большое количество работ посвящено исследованию возможности применения пероксида водорода в качестве окислителя для обессеривания нефтяных фракций [2], дизельного топлива [3–5], модельных смесей нефтяных серосодержащих соединений [5]. Другим окислителям, например, озону, уделено значительно меньше внимания. До сих пор основная область его применения — медицина и очистка воды от загрязнений. Это в первую очередь связано с тем, что озон является одним из сильнейших окислителей, его окислительный потенциал 2.07 эВ. При этом озон считается недостаточно селективным окислителем, а также трудно реагирует с такими соединениями, как дибензотиофен (ДБТ), 4,6-диметилдибензотиофен (4,6-ДМДБТ). Реакционная активность компонентов при использовании озона снижается в ряду: тиофен > бензотиофен ≫ ДБТ > 4,6-ДМДБТ [6]. Тем не менее, ведутся работы по изучению возможности применения озона для обессеривания различных модельных смесей сернистых соединений, в том числе ДБТ, 4,6-ДМДБТ [7] и

нефтяного сырья [8–10]. Также существуют работы по изучению каталитического озонирования индивидуальных соединений, в том числе в водных средах [11], и нефтяных фракций [12]. Озонирование также можно рассматривать как эффективный способ генерации ПАВ из нежелательных компонентов нефти, которые могут быть использованы в качестве деэмульгаторов [13], пенообразующих агентов [14] и других областях промышленности.

В связи со сложным химическим составом нефтяных систем процесс их взаимодействия с озоном сложен и не полностью изучен. Из фундаментальных исследований [15, 16] можно сделать вывод, что наиболее реакционноспособными по отношению к озону компонентами нефти являются фенолы, диалкилсульфиды, меркаптаны. Достаточно высокими скоростями реакции с озоном обладают также полиароматические соединения, например производные нафталина, фенантрена и более конденсированных структур. В процессе озонирования также протекают реакции крекинга боковых заместителей в ароматических углеводородах (УВ) и другие реакции радикального типа [13].

Известно, что состав различных нефтей и нефтепродуктов сильно отличается друг от друга, в том числе, по содержанию и составу сернистых соединений. Поэтому для более эффективного

озонирования нефтяных систем необходим подбор условий проведения процесса, которые зависят как от сырья, так и требований к конечным продуктам.

Высокая химическая активность озона по отношению к различным соединениям нефти ограничивает область его применения в качестве окислителя для обессеривания нефтяных систем. Изучение процесса озонирования также связано с трудностями в связи с протеканием ряда последовательных и параллельных реакций. Ранее процесс озонирования нефтяных систем изучался путем измерения изменений физико-химических характеристик, группового состава, и элементного состава сырья и продуктов озонирования, а также с применением специально разработанных методик хромато-масс-спектрометрии и др. [13].

В данной работе сделана попытка изучения процесса озонирования нефти с высоким содержанием серы. Анализ продуктов озонирования сернистой нефти на молекулярном уровне был выполнен с использованием масс-спектрометрии ионно-циклотронного резонанса с преобразованием Фурье (ИЦР-ФТ-МС), позволяющим анализировать изменения химического состава сложных нефтяных систем на молекулярном уровне [17, 18]. Дальнейшее изучение способов озонирования сернистых и других соединений нефти позволит подобрать оптимальные условия и, возможно, использовать озон в качестве дешевого и доступного окислителя для процессов обессеривания и облагораживания нефтяных систем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Физико-химические характеристики исходной нефти Аюмкинского месторождения (далее исходная нефть) представлены в таблице. Данная нефть является сернистой, утяжеленной, вязкой.

Озонирование. Реакцию проводили в барботажном реакторе, озон получали на установке УОТА-60-01-Медозон (Медозон, Россия). Через раствор исходной нефти (0.1 мл) в CCl_4 (2 мл) пропускали озон-кислородную смесь с концентрацией озона 30 мг/л при скорости подачи газа 100 мл/мин. Полноту связывания озона определяли по изменению оптической плотности потока, выходящего из реактора газа при помощи УФ-детектора ($\lambda = 300$ нм). Для анализа продуктов озонирования нефти методом масс-спектрометрии ультравысокого разрешения выбрана точка, соответствующая 100% полноте связывания озона.

Масс-спектрометрия ионно-циклотронного резонанса. Исследование химического состава исходной нефти и озонированной нефти проводили на масс-спектрометре ионно-циклотронного резонанса (LTQ-FT Ultra, Thermo Scientific).

В работе использовали следующие методы мягкой ионизации образцов: электрораспыление при атмосферном давлении с регистрацией поло-

жительных ИЭР(+) и отрицательных ионов ИЭР(-), фотоионизацию при атмосферном давлении (ФИАД). Для ИЭР-измерений образцы вводили с использованием шприцевого насоса при скорости потока анализируемого вещества 2 мкл/мин, напряжение на капилляре равнялось 3.8 кВ, газовый поток составлял 5 условных единиц. В случае использования ФИАД образец вводили с расходом 20 мкл/мин и испаряли при 240°C со скоростью потока газа в 16 условных единиц. Все измерения проводили после калибровки при помощи стандартных калибровочных смесей, после получения масс-спектров проводили дополнительную калибровку; таким образом погрешность определения массы ионов не превышала 1 ч.н.м. Образцы анализировали в диапазоне масс (m/z) от 200 до 1000 Да. Для анализа образцов использовали толуольные растворы нефтей с концентрацией 250–500 ч.н.м. (ФИАД), либо растворы в смешанном растворителе толуол : метанол с концентрацией 250–500 ч.н.м. (ИЭР).

Анализ данных. Программное обеспечение Xcalibur (Thermo Scientific) использовали для первоначальной обработки полученных спектров. Последующую обработку проводили при помощи пакета Composer (Sierra Analytics, Modesto, CA). Химические формулы соответствовали критериям: число атомов водорода (H) неограниченно, $0 < C \leq 100$, $0 < O < 3$ для исходной нефти, $0 < O < 9$ для озонированной нефти, $0 < N < 3$, $0 < S < 3$, $0 < \Phi N \leq 40$. Полученные соединения были отсортированы по классам ($HC, N_xS_yO_z$) на основании дефекта массы Кендрика (ДМК), вычисляемом по формуле [19]:

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

где НМК – масса Кендрика, округленная до ближайшего значения.

Каждый класс соединений был поделен на типы, основываясь на степени протонодефицита, косвенно характеризующей ароматичность. Степень протонодефицита выражалась через эквивалент двойных связей или фактическую ненасыщенность (ΦN) [20]:

$\Phi N = c - h/2 + n/2 + 1$, где c число атомов углерода; h – число атомов водорода; n – число атомов азота.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ниже представлены результаты анализа химического состава продуктов озонирования сернистой нефти на молекулярном уровне с целью подбора условий проведения процесса окислительного обессеривания с использованием озона. По результатам ранее проведенных исследований по изучению процесса озонирования различных нефтей, в качестве оптимума была выбрана точка, соответствующая 100% полноте связывания озона (рис. 1). В данный момент времени, скорость реак-

ции компонентов нефти с озоном максимальна, а количество поглощенного озона составило 3 мг на 1 мл нефти. Резкое снижение полноты связывания озона после выбранного времени озонирования указывает на то, что большая часть реакционноспособных соединений прореагировала.

В работах [21, 22] была описана методика анализа сернистых соединений нефти до и после озонирования при помощи масс-спектрометрии ультравысокого разрешения. На примере легкой нефти с высоким содержанием общей серы было показано, что в процессе озонирования образуются соединения семи новых серосодержащих классов S_xO_y , где $x = 1-2$, $y = 1-8$. Также было показано, что уже на ранних стадиях озонирования, в реакцию с озоном вступают углеводороды нефти. В результате образуются классы соединений O_x , где $x = 1-6$, т.е. соединения с 1-6 атомами кислорода в молекуле. Далее будет показано, что в точке оптимума протекание побочных реакции резко сокращается.

Все данные по химическому составу исходной нефти и продуктов ее озонирования получены при помощи масс-спектрометрии ультравысокого разрешения в сочетании с различными методами мягкой ионизации образцов (ИЭР, ФИАД). Ионизацией образцов электрораспылением с регистрацией положительных ионов ИЭР(+) были получены данные по составу пиридиновых оснований нефти и их гибридные соединения ($N_xS_yO_z$), а также сульфоксидов различного состава. Ионизацией образцов электрораспылением с регистрацией отрицательных ионов ИЭР(-) были получены данные по составу компонентов нефти кислого характера (фенолы, карбоновые кислоты, сульфокислоты). Фотоионизация образцов при атмосферном давлении (ФИАД) была использована для получения данных по химическому составу углеводородной части нефти (НС-класс), малополярных сернистых соединений, таких как диалкилсульфиды, дисульфиды, производные тиофена.

В результате анализа исходной нефти тремя различными методами ионизации получен 21 класс соединений, содержащих серу, азот и кислород. Обобщенный состав гетероатомных соединений исходной нефти показан на рис. 2. В состав нефти входят: 1. нефтяные пиридиновые основания с одним (N1-класс, 838 пиков) и двумя (N2-класс, 481 пик) атомами азота в молекуле), а также гибридные соединения производных пиридина (N1S1-класс, 450 пиков; N1O1-класс, 379 пиков; N1S1O1-класс, 488 пиков); 2. производные пиррола с одним (N1-класс, 508 пиков) и двумя (N2-класс, 430 пиков) атомами азота в молекуле, а также гибридные соединения пиррола (N1S1-класс, 230 пиков); 3. сернистые соединения (нефтяные сульфиды, тиофаны, производные тиофена, бензотиофена, дибензотиофена, дибензонафтатиофена) с одним (S1-класс,

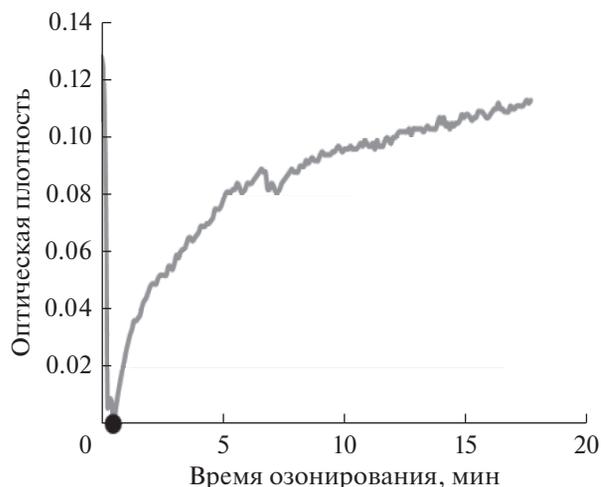


Рис. 1. Кинетическая кривая поглощения озона нефтью Аюмкинского месторождения. Маркером обозначена точка отбора пробы, соответствующая оптимальному времени озонирования.

732 пика) и двумя (S2-класс, 290 пиков) атомами серы в молекуле; 4. фенолы и карбоновые кислоты (O1-класс, 483 пика; O2-класс, 734 пиков; O3-класс, 152 пика, O4-класс, 223 пика); 5. сульфоксиды (S1O1-класс, 162 пика; S1O2-класс, 313 пиков; S2O2-класс, 188 пиков), часть из которых, видимо, образовалась в процессе ионизации, и сульфокислоты (S1O3-класс, 256 пиков; S1O4-класс, 347 пиков); 6. гибридные соединения (N1O1-класс, 408 пиков, N1O2-класс, 638 пиков, N1O4-класс, 167 пиков).

Масс-спектры углеводородной части нефти, полученной при помощи ФИАД, а также спектр всех классов соединений, полученных при помощи ИЭР(-), показаны на рис. 3. Масс-спектры нефти до и после озонирования, полученные при помощи ФИАД и ИЭР(-), иллюстрируют те изменения, которым подвергается сернистая нефть после озонирования. Неполярная часть нефти в основном представлена классом УВ (НС-класс), ее состав практически не изменяется при выбранных условиях озонирования, количество наблюдаемых пиков в исходной нефти составляло 660, а после озонирования — 684 пика (рис. 3). Наиболее существенные изменения в составе нефти становятся заметны при ионизации образца методом ИЭР(-) (рис. 2), практически все новые пики в масс-спектре принадлежат сернистым продуктам озонирования нефти.

Количество наблюдаемых пиков в составе O_x классов после озонирования сократилось, что также свидетельствует о том, что УВ нефти не вступили в реакцию с озоном (рис. 3). Снижение популяции пиков N_x -классов на рис. 3 обусловлено озонированием производных пиррола. По результатам экспериментов можно сказать, что производные пиррола являются реакционноспо-

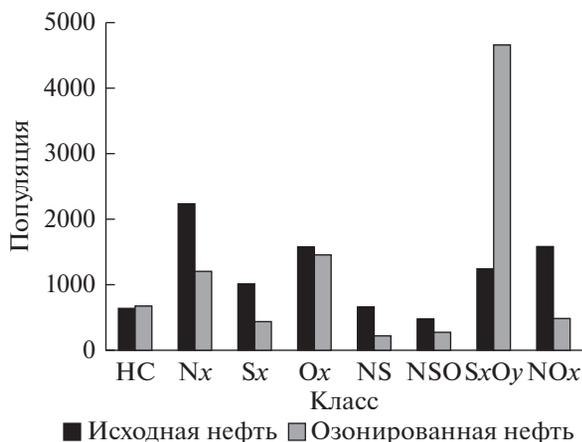


Рис. 2. Зависимость количества наблюдаемых пиков в масс-спектрах нефти до и после озонирования от класса соединений. Классы соединений получены при помощи различных методов ионизации ИЭР(+), ИЭР(-), ФИАД.

способными соединениями, они полностью исчезают из спектра на самых ранних стадиях процесса озонирования. Реакция озона с пирролами, вероятнее всего, протекает с расщеплением пиррольного цикла и выделением азота в виде газов, так как в случае протекания реакции по атому азота, соединения, полученные в результате, должны были бы быть зафиксированы в масс-спектре. Пиридиновые основания на данной стадии процесса с озоном не реагируют и сохраняются в нефти практически без изменений.

На рис. 4 приведены диаграммы распределения компонентов сернистых соединений Sx-классов в нефти до и после озонирования по интенсивности в зависимости от ФН и молекулярной массы, полученные при использовании ФИАД. Видно, что S2-класс полностью исчезает из спектра нефти, а количество наблюдаемых пиков S1-класса сократилось на 35.5%. Вероятнее всего из нефти исчезли наиболее реакционные соединения – сульфиды ($\text{ФН} > 2$), а также производные тиофена ($\text{ФН} = 3-5$). К сожалению, по данным масс-спектров мы не можем судить об изменении концентрации соединений различных классов до и после озонирования, т.е. точно оценить концентрацию окисленных и не вступивших в реакцию сернистых соединений. Тем не менее, по интенсивности пиков в пределах одного класса до и после озонирования, например S1-класса, косвенно можно судить об изменении в концентрации. После озонирования наибольшей интенсивностью обладает гомологический ряд дибензотиофена ($\text{ФН} = 9$), в то время как в исходной нефти это были гомологи бензотиофена ($\text{ФН} = 6$). Можно предположить, что уже на ранних стадиях процесса бензотиофены вступают в реакции с озоном. Стоит отметить, что бензотиофены считаются наиболее трудноудаляемыми при обработке нефтяных систем пероксидом водорода [23].

На рис. 5 представлены градиентные карты распределения сернистых соединений нефти до и после озонирования по классам (в зависимости от метода ионизации образца), количеству наблюдаемых брутто-формул в гомологических рядах и интенсивности популяции в зависимости от ФН. По оси абсцисс на диаграммах отложены классы,

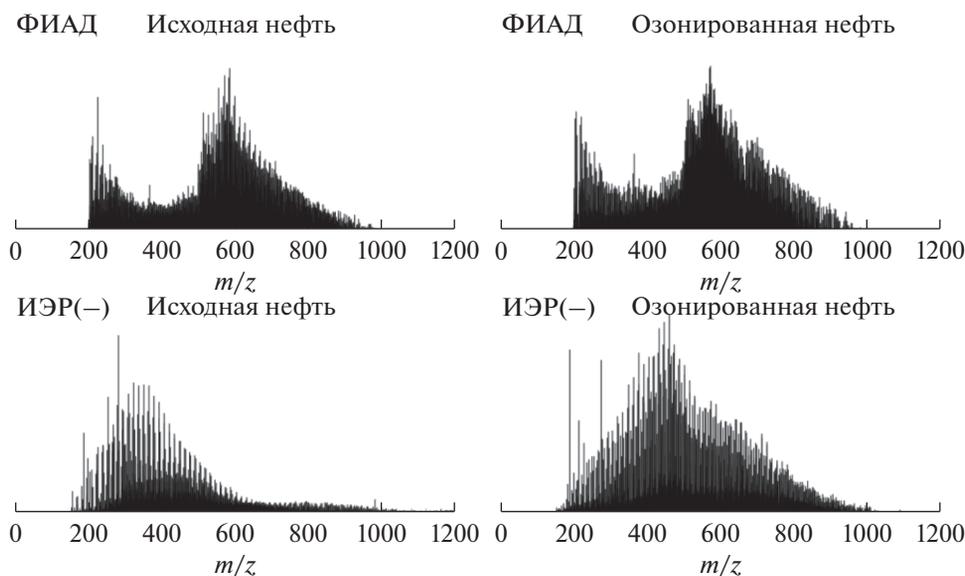


Рис. 3. Внешний вид масс-спектров нефти до и после озонирования, полученных при помощи ФИАД и ИЭР(-). ФИАД – неполярная часть нефти, представленная в основном углеводородами (НС-класс); ИЭР(-) – часть нефти, представленная соединениями, способными к отщеплению протона.

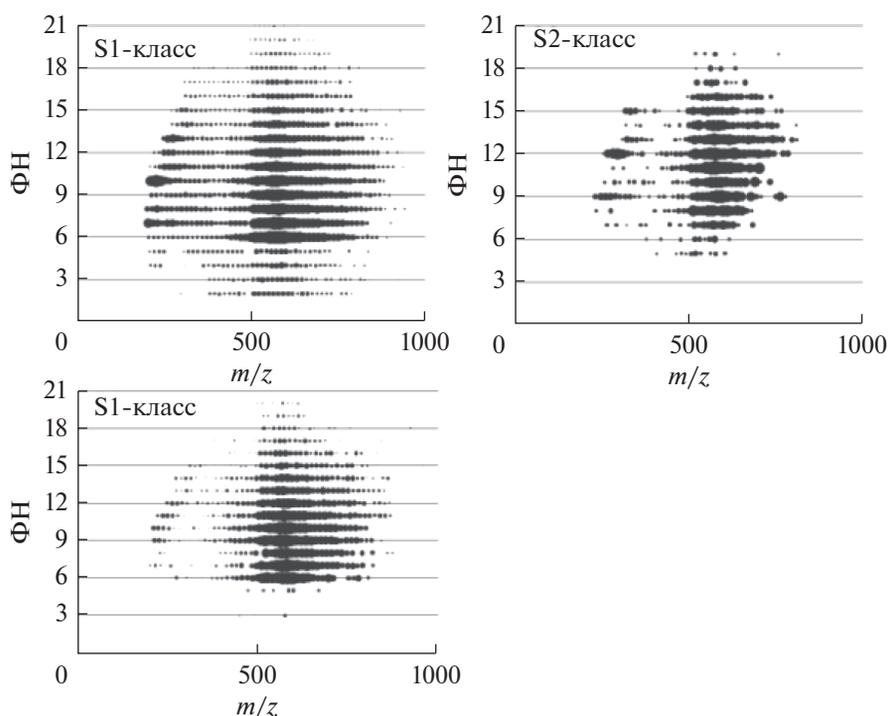


Рис. 4. Состав S1-2-классов соединений в нефти до и после озонирования, полученные при помощи ФИАД. (верхний левый) S1-класс в исходной нефти, (верхний правый) S2-класс в исходной нефти, (нижний левый) S1-класс в нефти после озонирования.

по оси ординат ФН, цветовая шкала характеризует количество наблюдаемых брутто-формул (от 0 до >54) в составе каждого из классов соединений. Видно, что значительно увеличивается число сульфоксидов S1-2O1-3 (ФИАД, ИЭР (+)), в состав этих классов также могут входить сульфоны. Наибольшее число продуктов озонирования сернистых соединений относится к соединениям кислото характера S1-2O3-6 (ИЭР(-)), наиболее интенсивный класс среди подобных соединений – класс сульфокислот (SO4-класс) с ФН от 0 до 20. В исходной нефти также идентифицированы классы SO3, SO4. Интересно отметить, что состав SO3-класса существенно не изменяется при озонировании как исследуемой сернистой нефти, так и ряда других нефтей. Также стоит отметить, что при анализе нефти при помощи ИЭР в режиме регистрации положительных ионов не наблюдается регистрация классов $S_xO > 3$, что подтверждает предположение о том, что соединения, наблюдаемые в режиме регистрации отрицательных ионов, являются сульфокислотами, а не другими кислородсодержащими соединениями. После озонирования происходит частичное сокращение количества высокомолекулярных соединений нефти NS-, NOS-классов, при этом большая часть прореагировавших соединений относятся к соединениям с $14 > \text{ФН} > 18$ для NOS-класса и $7 > \text{ФН} > 16$ для NS-класса.

После озонирования происходит частичное сокращение количества высокомолекулярных соединений нефти NS-, NOS-классов, при этом большая часть прореагировавших соединений относятся к соединениям с $14 > \text{ФН} > 18$ для NOS-класса и $7 > \text{ФН} > 16$ для NS-класса.

Таблица 1. Физико-химические характеристики нефти Аюмкинского месторождения

Показатель	Нефть
Плотность, кг/м ³	868
Кинематическая вязкость, мм ² /с, 20°C	18.63
Массовое содержание, мас. %:	
сера	1.27
смолы	14.6
асфальтены	1.6
парафины	5

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен анализ состава продуктов озонирования сернистой нефти на молекулярном уровне. В результате начальной стадии озонирования в нефти образуются новые классы соединений сульфоксиды, сульфоны (S1-2O1-3-классы, 940 пиков), а также сульфокислоты (S1-2O3-6-классы, 2868 пиков). Установлено также, что на начальной стадии озонирования нефти полностью реагируют производные пиррола с одним (N1-класс, 508 пиков) и двумя (N2-класс, 430 пиков) атомами азота в молекуле. Показано, что подбор оптимального времени озонирования позволяет избежать протекания побочных реак-

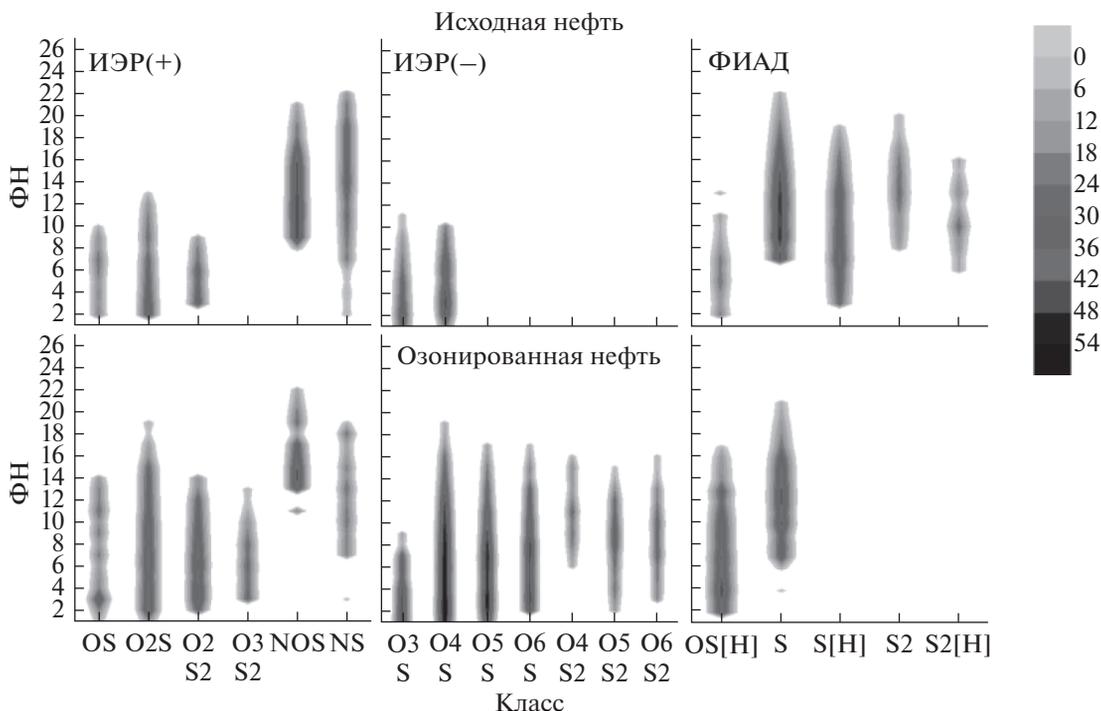


Рис. 5. Градиентные карты распределения сернистых компонентов нефти до и после озонирования по классам, количеству наблюдаемых пиков и степени фактической ненасыщенности, полученные при помощи разных способов ионизации образца (ИЭР(-), ИЭР(+), ФИАД).

ций озона с углеводородной частью нефти, а также оптимизировать расход озона.

Исследования проводились в рамках ФЦП “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2014–2020 годы” при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект 14.577.21.0235, уникальный идентификатор ПНИЭР RFMEFI57716X0235).

Авторы выражают благодарность профессору В. Шрадеру за возможность проведения исследований в лаборатории масс-спектрометрии в Институте Макса Планка по изучению угля, Германия, Мюльхайм-ан-дер-Рур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ставицкая А.В. // Диссер. ... на соискание степени канд. техн. наук. РГУ нефти и газа. М., 2015.
2. Li J., Yang L.N., Shen J. // *Pet. Sci. Technol.* 2011. V. 29. № 3. P. 247.
3. García-Gutiérrez J.L., Fuentes G.A., Hernández-Terán M.E., Murrieta F., Navarrete J., Jiménez-Cruz F. // *Appl. Catal. Gen.* 2006. V. 305. № 1. P. 15.
4. García-Gutiérrez J.L., Fuentes G.A., Hernández-Terán M.E., García P., Murrieta-Guevara F., Jiménez-Cruz F. // *Appl. Catal. Gen.* 2008. V. 334. № 1–2. P. 366.
5. Jiang X., Li H., Zhu W., He L., Shu H., Lu J. // *Fuel.* 2008. V. 88. № 3. P. 431.
6. Ma C., Dai B., Liu P., Zhou N., Shi A., Ban L., Chen H. // *J. Ind. Eng. Chem.* 2014. V. 20. № 5. P. 2769.
7. Kasprzyk-Hordern B., Ziótek M. // *Appl. Catal. B Environ.* 2003. V. 46. P. 639.
8. Лихтерова Н.М., Лунин В.В., Торховский В.Н., Сазонов Д.С., Васильева Е.С., Кириллова О.И. // *Химия и технология топлив и масел.* 2006. № 4. С. 18.
9. Cha. Z. // PhD Thesis. 2009. P. 39.
10. Тараканов Г. В., Казаков А. А. // *Вестник Астраханского гос. технического университета.* 2011. № 2. С. 65.
11. Turkey O., Inan H., Dimoglo A. // *Separation and Purification Technology.* 2014. V. 134. P. 110.
12. Акопян А.В. // Дис. ... канд. хим. наук. Москва, МГУ, 2015.
13. Камьянов В.Д., Лебедев А.К., Свирилов П.П. *Озонолиз нефтяного сырья*, МГН “Раско.” Томск. 1997. с. 257.
14. Ставицкая А.В., Константинова М.Л., Разумовский С.Д., Сафиева Р.З., Заиков Г.Е. // *Вестник Казанского Технологического Университета.* 2013. Т. 16. № 22.
15. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. *Озон и его реакции с органическими соединениями.* М.: Наука. 1974. с. 322.
16. Bailey P. S. // *Chem. Rev.* 1958. V. 58. № 5. P. 925–1010.
17. Gaspar A., Zellermann E., Lababidi S., Reece J., Schrader W. // *Energy Fuels.* 2012. № 26. P. 3481.
18. Guilherme M.M.M., Dalmacio P. // *Fuel.* 2014. V. 115. P. 190.
19. Marshall A.G., Hendrickson C.L., Jackson G.S. // *Mass Spectrom. Rev.* 1998. V. 17. № 1. P. 1.
20. Hughey C.A., Hendrickson C.L., Rodgers R.P., Marshall A.G., Qian K. // *Anal. Chem.* 2001. V. 73. № 19. P. 4676.
21. Stavitskaya A.V., Konstantinova M.L., Safieva R.Z. // *Petrol. Chemistry.* 2016. V. 56 № 7. P. 623.
22. Ставицкая А.В., Сафиева Р.З. // *Труды РГУ.* 2015. Т. 279. № 2. С. 117.
23. Otsuki S., Nonaka T., Takashima N., Qian W., Ishihara A., Imai T., Kabe T. // *Energy Fuels.* 2000. V. 14. № 6. P. 1232.