



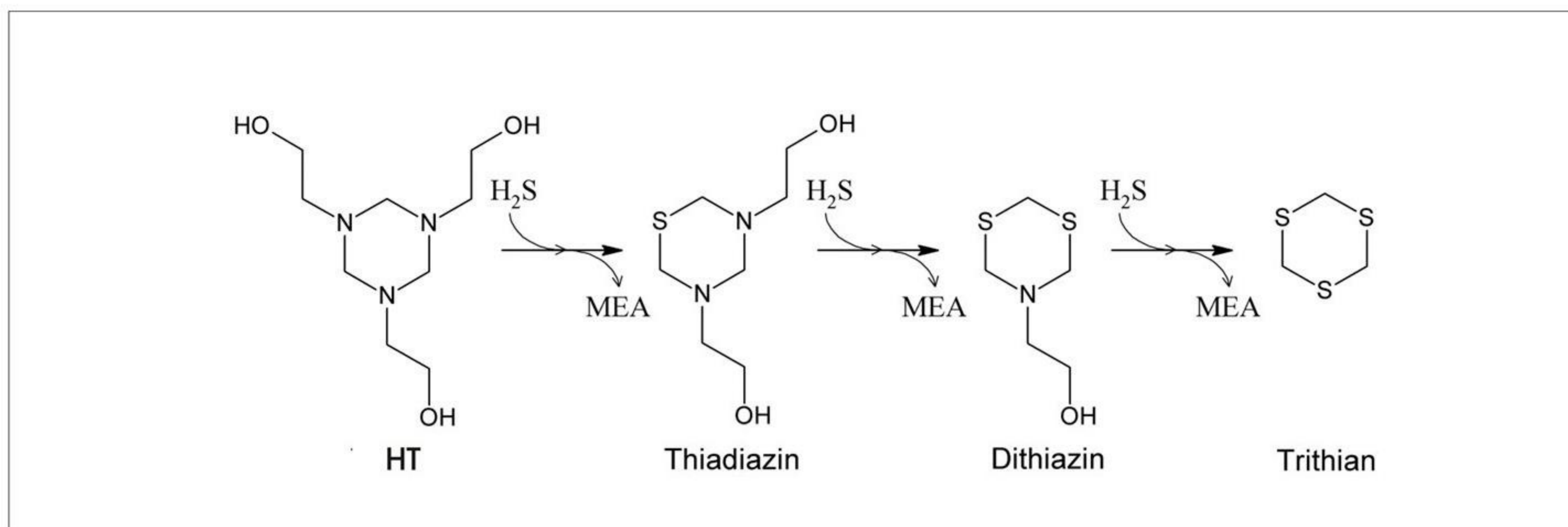
Detektivarbejde med massespektrometri i olie/gas-sektoren

En fortælling om hvordan elektropray-ioniseringsmassespektrometri blev anvendt til at undersøge en kompleks reaktion i olie/gas-industrien, hvorved der blev opnået en dybere indsigt i reaktionsmekanismen og produktannelsen.

Af Henrik Tækker Madsen og Erik G. Søgaard,
Sektion for Kemiteknologi, Institut for Kemi, Miljø og
Bioteknologi, Aalborg Universitet Esbjerg

I forbindelse med produktionen af naturgas er det ofte nødvendigt at fjerne svovlbrinte (H_2S), både set fra et arbejdsmiljømæssigt perspektiv, da H_2S er særdeles ildelugtende og giftigt, samt fra et produktionsøkonomisk perspektiv, da H_2S er korrosiv og derfor slider på rørsystemer og andet materiel.

Den metode der oftest anvendes i den danske olieindustri er brugen af triaziner. Triaziner er opbygget af en seksleddet ring bestående af tre carbon- og tre nitrogenatomer, hvor der på nitrogenatomerne er bundet en sidegruppe¹. Ved at modificere sidegrupperne kan egenskaberne for triazinen styres. F.eks. kan vandopløseligheden justeres ved at vælge mere eller mindre polære sidegrupper. Anvendelsen af triaziner skyldes bl.a., at de grundet deres tertiære nitrogenatomer er selektive overfor svovlbrinte, samt at deres reaktionsprodukter beskytter mod



Figur 1. Den nuværende model for reaktionen mellem svovlbrinte og triazinen samt dennes reaktionsprodukter. Det sidste trin i reaktionen fra dithiazin til trithian er ikke blevet observeret i laboratoriet.

korrosion og har en lav toksicitet. Af triazinerne er en af de mest anvendte 1,3,5-tri-(2-hydroxyethyl)-hexahydro-s-triazin, ofte kaldet hydroxyethyl-triazin (HT).

Det eksisterende reaktionssystem

Reaktionen mellem svovlbrinte og HT er et klassisk eksempel på en S_N2-reaktion. I dette tilfælde initieres reaktionen af en syre/base-reaktion mellem H₂S og triazinen, hvor et nitrogenatom protoneres, hvilket forskyder fordelingen af elektroner

fra de omkringliggende atomer, så de to carbonatomer kan blive angrebsspunkter for hydrogensulfidionen. Det resulterer i en åbning af ringstrukturen, som vil genetableres ved at et monoethanolamin-molekyle fraspaltes, hvorved et svovlatom er blevet inkorporeret i ringen. Reaktionsprodukterne for reaktionen kaldes thiadiazin, dithiazin og trithian, alt afhængig af om de har en, to eller tre svovlatomer i ringen, men i tidligere forsøg har man fundet, at reaktionen stopper ved dannelsen af dithiazinen [1,2].

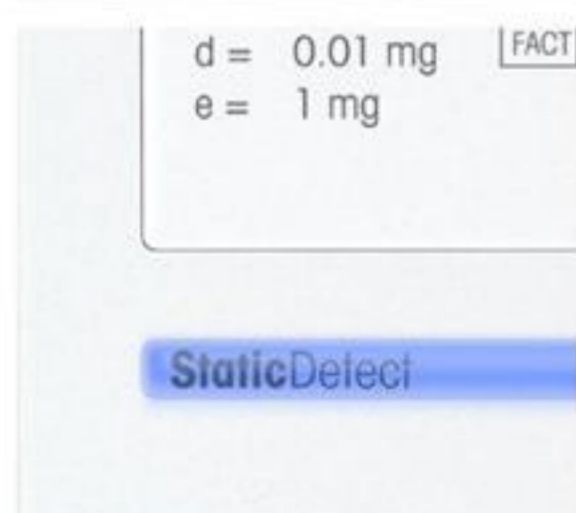
Den nye generations analysevægte er her: XPE & XSE Excellence™

Revolutionerende vejning uden bekymringer



StatusLight™

Gennem tre forskellige lys vises vægts aktuelle status når det er sikkert at begynde vejningen.



StaticDetect™

Indbygget automatisk indikator af statiske prøver, for højeste processikkerhed (XPE Excellence™).



SmartSample™ & SmartScan™

2 smarte stykker tilbehør: RFID-tags for sikker overførsel af titrering prøve, sammen med indbygget kontrol for test og kalibrering af pipetter.



Laboratorieløsninger med nøjagtigheder i verdensklasse

► www.mt.com

METTLER TOLEDO

Det kunne altså se ud til, at reaktionen mellem hydroxyethyl-triazin og svovlbrinte er godt forstået, men når det er sagt, så har det vist sig, at den eksisterende model alligevel ikke kan forklare alle observationer.

Grundlaget for undersøgelse

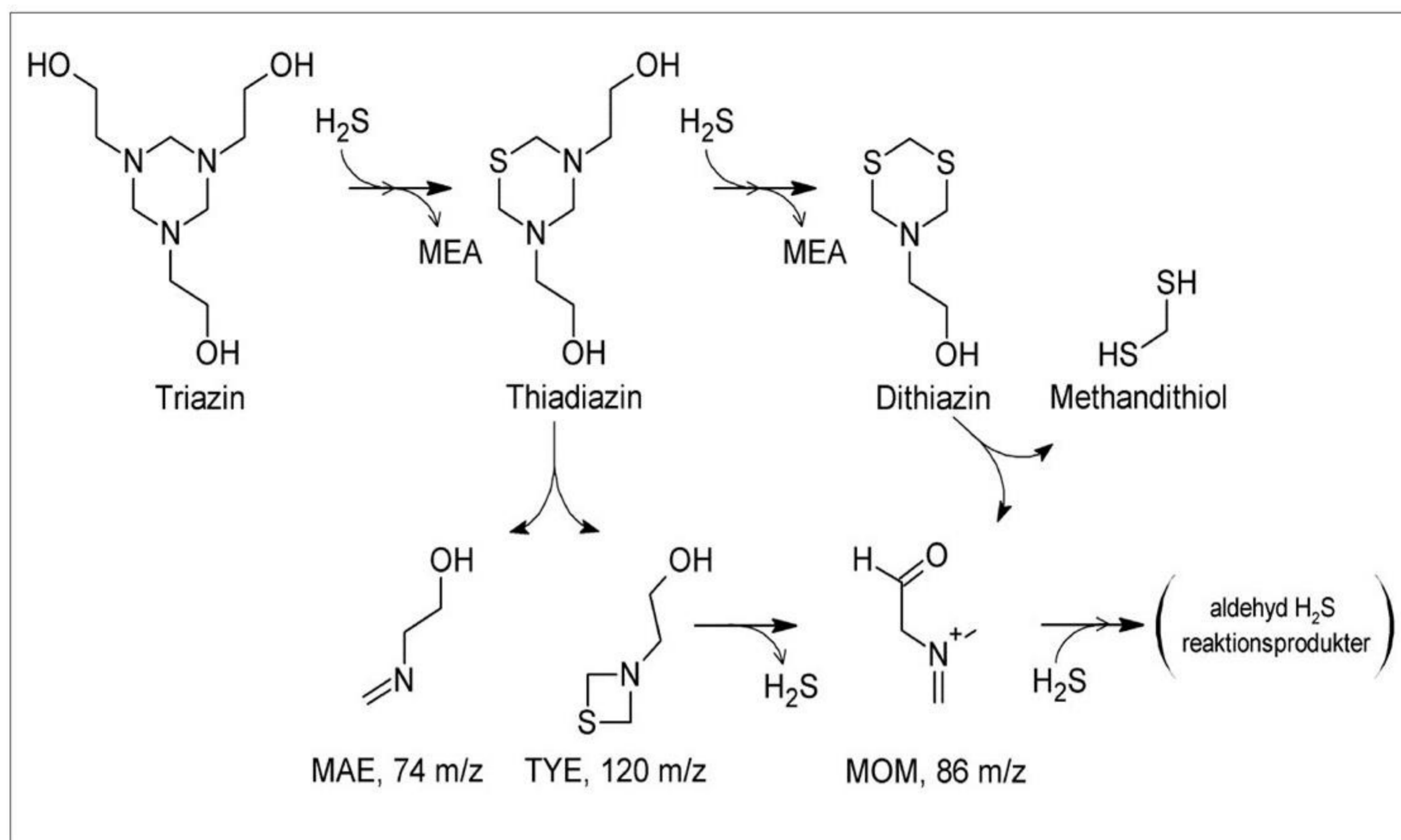
I forbindelse med raffineringen af olien har man til tider fundet, at der udfældes et fast stof med et højt indhold af carbon og svovl. Dette stof giver store problemer, da det er svært at opløse, og derfor bliver det nødvendigt at lukke for produktionen og manuelt rense systemet igen. Grundet det høje indhold af carbon og svovl har man mistænkt trithian-forbindelsen for at udgøre denne udfældning, men det strider som sagt imod laboratorieforsøg, hvor trithian ikke er fundet. Det var med dette problem for øje, at vi satte os for at undersøge reaktionen nærmere. En nærmere beskrivelse af forsøget kan findes i [3].

Elektrospray-ioniserings massespektrometri

Til at analysere på systemet blev teknikken elektrospray ioniserings massespektrometri (ESI-MS) anvendt. ESI-MS fungerer ved at opløsningen sprøjtes ind i et nebuliseringskammer, påtrykt en høj spænding ($\pm 3000-5000$ V), der omdanner væskestrømmen til aerosoler. Spændingsfeltet tiltrækker ladede ioner til overfladen af aerosolerne, hvor ioner vil frastøde hinanden og derved lede til, at aerosolerne bliver endnu mindre, indtil de til sidst er omdannet til frie ioner. Vinkelret på indsprøjtningen findes et kapillarrør med en endnu højere spænding, og denne tiltrækker de ladede ioner og fører dem ind i MS'eren. Fordelen ved denne teknik er, at opløsningsmidlet skilles fra opløsningens komponenter uden at disse fragmenterer, og det gør det muligt at undersøge sammensætningen af opløsningen direkte. Ved at isolere og fragmentere enkelte ioner i ion-fælden kan identiteten af de respektive ioner efterfølgende undersøges nærmere.

Resultater

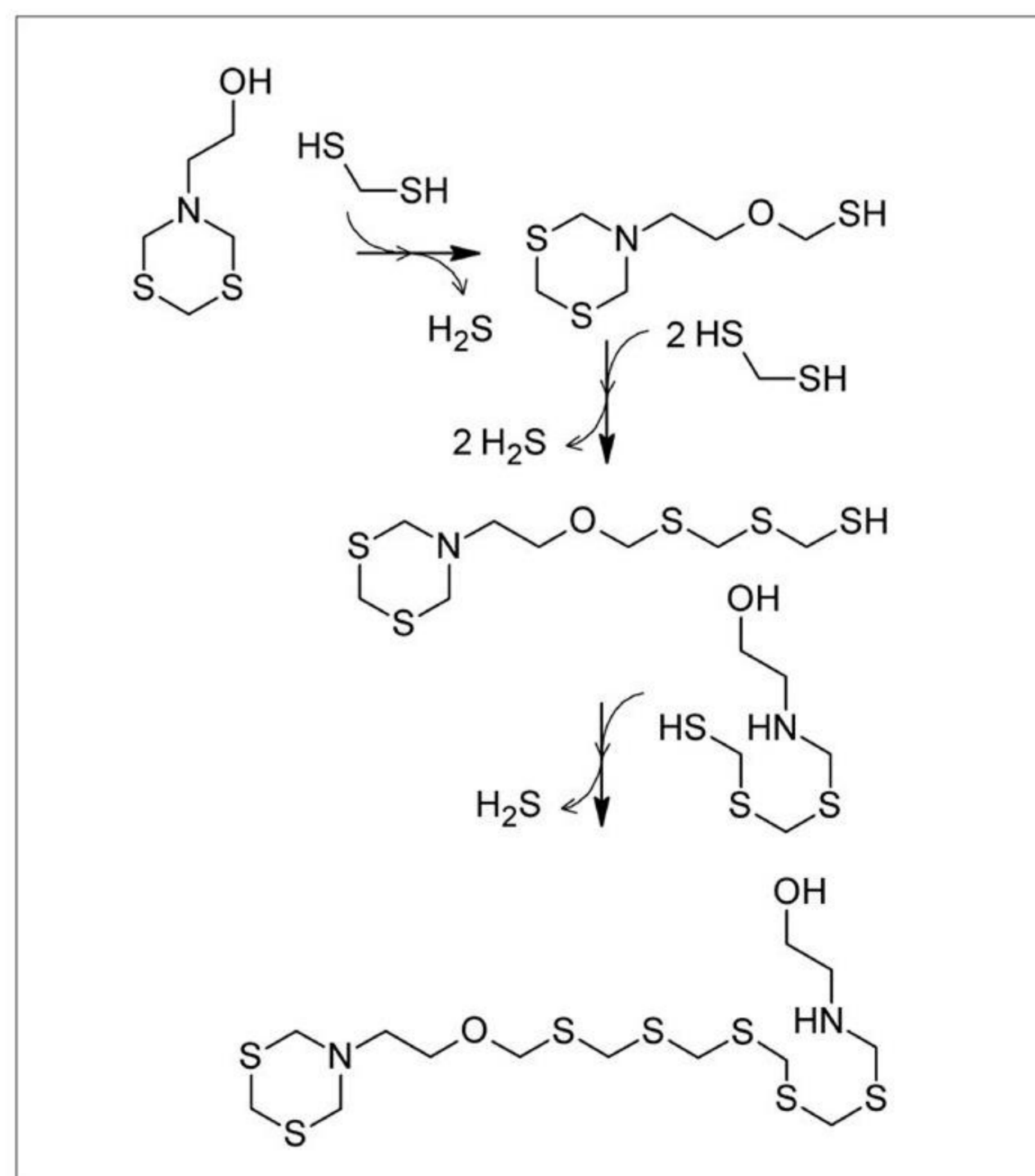
I vores undersøgelse var vi i stand til at bekræfte de kendte reaktionstrin, hvor triazinen først blev omdannet til thiadiazin, som efterfølgende blev omdannet til dithiazin. Trithianen blev heller ikke fundet, selv efter at vi havde brugt fire gange så meget svovlbrinte som triazin. Men, udover de forventede toppe, observerede vi også to andre markante toppe ved henholdsvis 86 m/z og 120 m/z . Der havde ikke tidligere været rapporteret stoffer, der passede på disse masse/ladning-forhold, hvilket gjorde dem vældig interessante. Begge toppe fremkom i massespektrene sammen med thiadiazinen, og efter at thiadiazinen blev opbrugt af svovlbrinten forsvandt 120 m/z -toppen. For at undersøge toppenes natur blev de opsamlet, isoleret og fragmenteret. Fragmenteringen viste, at thiadiazinen fragmenterede til 120 m/z -toppen, som yderligere fragmenterede til 86 m/z -toppen. Ved fragmentering af dithiazinen blev 86 m/z -toppen



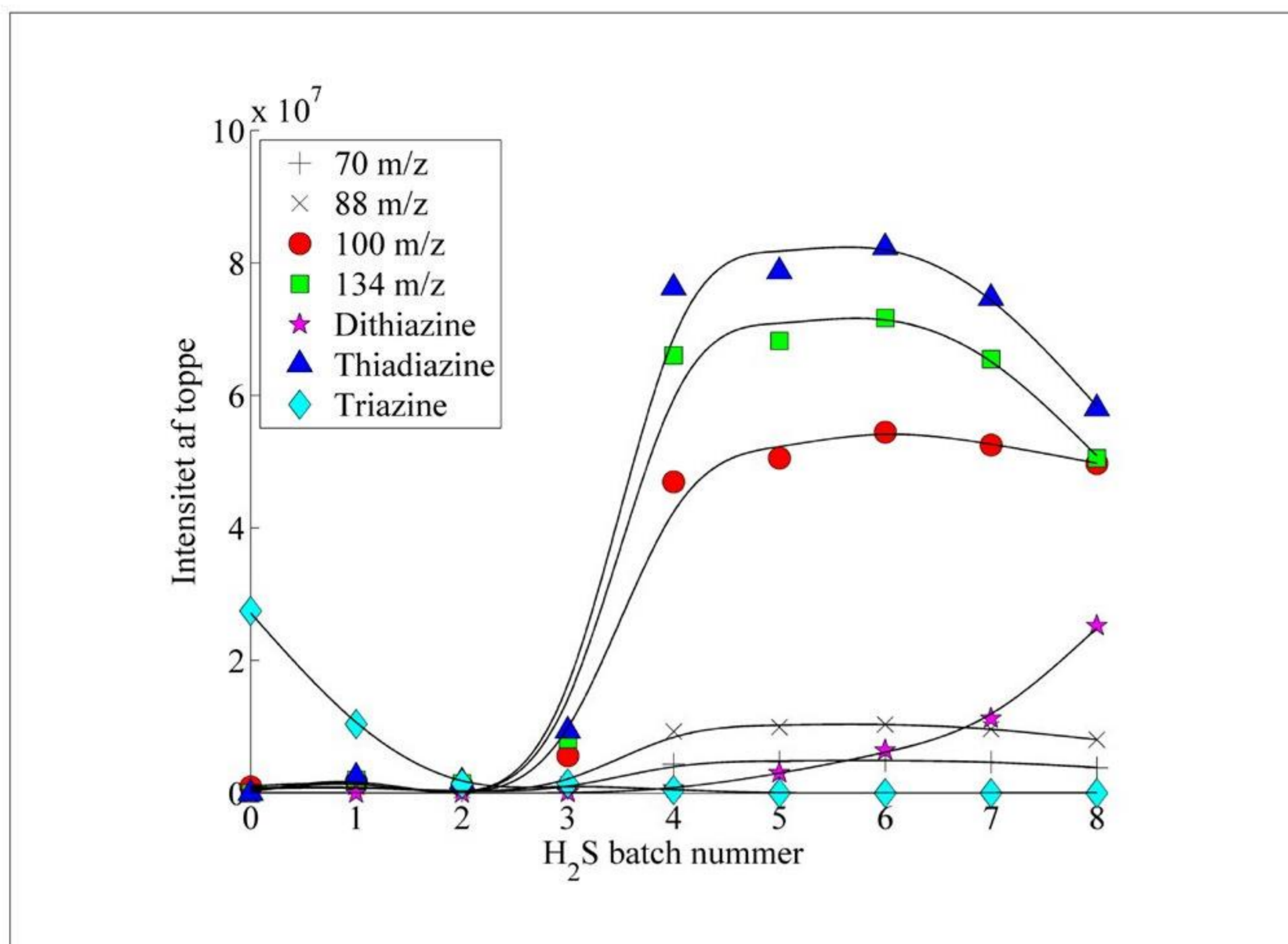
Figur 2. Udvidet reaktionssystem hvor parallelreaktionerne for thiadiazin og dithiazin er inkluderet.

dannet. De to ukendte toppe repræsenterede altså nedbrydningsprodukter af thiadiazinen og dithiazinen.

For at identificere disse to ukendte toppe blev forskelle i masse mellem toppene og mulige molekyleformler studeret og sammenholdt med reaktionsudtryk, der kunne beskrive, om det var muligt at få dannet disse ud fra thiadiazin og dithiazinen. Via disse overvejelser var vi i stand til at opsætte en hypotese for, hvordan disse toppe kan dannes, og hvor selve reaktionssystemet ses i figur 2. Hypotesen bygger på antagelsen om, at protoneringen af thiadiazinen og dithiazinen kan føre til æn-



Figur 3. Foreslået polymerisering til beskrivelse af dannelse af udfældning



Figur 4. Intensitet af toppe observeret ved reaktionen mellem H₂S og triazinen HPT. Det ses, at intensiteten af toppene for 100 og 134 m/z stiger sammen med thiadiazinen, hvilket er i overensstemmelse med at de dannes fra dette stof. Desuden kan man se, at 100 m/z-toppen holder sig mere konstant ift. 134 m/z-toppen, efter at thiadiazinen begynder at forsvinde. Det passer med, at 100 m/z-toppen også dannes fra dithiazinen, hvis intensitet netop stiger, i takt med at thiadiazinen forsvinder.

dringer i elektronstrukturen, hvorved molekylerne omdannes til mindre fragmenter. Den første protonering af thiadiazinen kan altså lede til dannelse af dithiazinen, men også til biproduktet 2-(1,3-thiatidin-3-yl)-ethanol (120 m/z-toppen, TYE), der dannes i en parallelreaktion. Dithiazinen kan ikke reagere videre til s-trithian, men når den protoneres og ringen åbnes, kan den fragmentere til N-methyl-N-(2-oxoethyl)-methaniminium (86 m/z-toppen, MOM). På samme måde kan MOM dannes, når TYE protoneres.

Med dette reaktionssystem var vi i stand til at redegøre for alle de gjorte observationer, og hvad der var særdeles interessant, forudsagde modellen, at stoffet methandithiol også ville dannes ved omdannelsen af dithiazin til MOM. Netop methandithiol kunne forklare det dannede bundfald via en polymerisering som vist i figur 3.

Ved en elementaranalyse af bundfaldet var den empiriske formel blevet bestemt til at være (C₇H₁₅S_{4,5}NO)_n [4], og ved at bruge polymeriseringsmodellen med methandithiol blev denne formel opnået ganske præcist.

Verificering af modellen

For yderligere at verificere vores opstillede model undersøgte vi reaktionen mellem en lignende triazin (1,3,5-tri-(2-hydroxypropyl)-hexahydro-s-triazin (HPT)) og H₂S. Modellen forudsagde dannelsen af toppe ved 134 og 88 m/z for thiadiazinen og at dithiazinen samt 134 m/z-toppen skulle give en top ved 100 m/z, og som det kan ses i figur 4 stemte det overens med, hvad der blev observeret i forsøget.

Perspektiver

Arbejdet med ESI-MS har illustreret, hvordan man på relativ simpel vis kan opnå kendskab til selv komplekse reaktionsforløb og fastlægge reaktionsmekanismen for disse. I forbindelse med kemiske processer gælder det, at det ofte er biprodukterne, der sætter begrænsninger for processen eller leder til utilsigtede problemer. Dette gør sig gældende, uanset om der er tale om en industriel proces, som f.eks. olie/gas-produktionen, hvor biproduktet medfører store omkostninger, eller om der er tale om en miljökemisk nedbrydning af en forureningskomponent, hvor

biproduktet er en ny og potentielt farligere forureningskomponent. Med ESI-MS-teknikken er det muligt at undersøge disse processer og få et detaljeret indblik i den bagvedliggende kemi, så processerne kan optimeres.

E-mail

Henrik Tækker Madsen: htm@bio.aau.dk

Erik G. Søgaard: egs@bio.aau.dk

Referencer

1. Bakke JM, Buhaug J, Riha J. Hydrolysis of 1,3,5-Tris(2-hydroxyethyl)hexahydro-s-triazine and Its Reaction with H₂S. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001;40(26):6051–4.
2. Bakke JM, Buhaug JB. Hydrogen Sulfide Scavenging by 1,3,5-Triazinanes. Comparison of the Rates of Reaction. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004 Apr;43(9):1962–5.
3. Madsen HT, Søgaard EG. Use of ESI-MS to determine reaction pathway for hydrogen sulphide scavenging with 1,3,5-tri-(2-hydroxyethyl)-hexahydro-s-triazine. *Eur. J. Mass Spectrom.* (Chichester, Eng). 2012 Jan;18(4):377–83.
4. Taylor GN, Matherly R. Structural Elucidation of the Solid Byproduct from the Use of 1,3,5-Tris(hydroxyalkyl)hexahydro-s-triazine Based Hydrogen Sulfide Scavengers. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011;50(2):735–40.

Fodenote

- 1) Sidegrupperne kan også være placeret på carbonatomerne som det bl.a. ses på pesticidet atrazin, men til svovlbrintescavenging er det fordelagtigt at anvende tertiære nitrogenatomer.

Pipettecenteret

Kalibrering og service af alle fabrikater pipetter.

Vi kalibrerer både ved indsendelse eller på kundens adresse.

Salg af pipetter og laboratorie varer.



Pipettecenteret

Skovkanten 41 · 4700 Næstved
Tlf. 55 73 62 05 · Mobil 30 33 32 49
Email. nielslindgaard@stofanet.dk
www.pipettecenteret.dk

