

UOT 620.197.3

İMİDAZOLİN TÖRƏMƏLƏRİNİN HİDROGEN SULFİD KORROZİYASINA TƏSİRİNİN TƏDQIQI

N.İ.Mürsəlov, Ş.Z.Cəbrayılzadə, V.M.Abbasov, A.A.Quliyev,
A.Q.Quluzadə, G.N.Bədəlova, X.R.Düzdaban

AMEA akad. Y.Məmmədaliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu,
AZ 1025, Bakı ş., Xocalı pr.30; e-mail: cebrayilzadeshebnem@rambler.ru

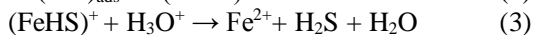
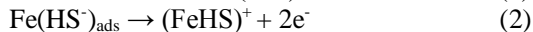
Trietilentetraamin (TETA) və texniki neft turşuları (TNT) əsasında sintez edilmiş imidazolin törəmələrinin qarışqa və sirkə turşuları ilə 1:1 və 1:2 mol nisbətlərində kompleksləri alınmış və onların hidrogen-sulfid həll olmuş ikifazlı su-kerosin mühitində Cm3 markalı poladın korroziyasına təsiri öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, tədqiq olunan komplekslər hidrogen-sulfid mühitində 10 mq/l qatılıqdan başlayaraq 90%-dən yuxarı mühafizə effektivliyi göstərilir. Eyni zamanda komplekslərin adsorbsiya enerjiləri, Lengmyür ayrıları hesablanmış və müxtəlif qatılıqlı məhlullarının elektrik keçiriciliyi təyin edilmişdir.

Açar sözlər: texniki neft turşusu, trietilentetraamin, korroziya inhibitoru.

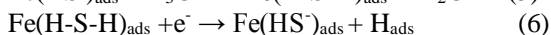
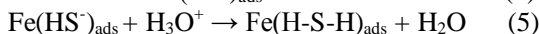
Neft sənayesində avadanlıqların korroziyası nəticəsində dünya iqtisadiyyatına dəyən ziyan ildə milyard dollarla ölçülür. Belə ki, neftin istehsalı zamanı, dəniz qazma qurğularından emal qurğularına kimi korroziya bütün aspektlərdə öz təsirini göstərir [1].

Neft emalı zavodlarında korroziyaya səbəb istehsal prosesində neftin tərkibində üzvi birləşmələrin olması deyil, qeyri-üzvi birləşmələrin - su, H₂S, CO₂, NaCl və s. olması ilə müəyyən olunur. Mühitin və şəraitin geniş diapazonunda qurğuların istismarı zamanı onların dağılmasının ən əsas səbəblərdən biri H₂S və CO₂ korroziyasıdır. Belə ki, H₂S və CO₂-nin neft mühitində olması korroziya prosesini daha çox stimullaşdırır.

H₂S unikal aqressiv xassələrə malikdir və həm elektrokimyəvi korroziya, həm də kimyəvi və hidrogen kövrəkliyi nəticəsində qurğuların korroziyadan dağılmasına gətirib çıxarır. Turş və H₂S saxlayan mühitlərdə metalların korroziyası əsasən hidrogen depolyarizasiyası ilə baş verir. Buna görə də hidrogenin katod ayrılma reaksiyasının kinetikası və mexanizminin öyrənilməsi böyük maraq doğurur. Dəmir qrupu metalları üçün hidrogen sulfid həm katod, həm də anod proseslərini sürətləndirir və hidrogen kövrəkliyini stimullaşdırır. Dəmirin anod reaksiyasının güclənməsi aşağıdakı sxem üzrə gedir:



Hidrogen sulfidin katod reaksiyasına təsir mexanizmi aşağıdakı kimidir:



Reduksiya olunmuş hidrogen atomları qismən rekombinasiya olunur və metal səthində diffuziya olaraq hidrogen kövrəkliyi yaradır. Digər tərəfdən hidrogen-sulfidli mühitdə əmələ gələn dəmir sulfidləri ümumi korroziyanın sürətlənməsinə səbəb olur.

Həmçinin sulfidlərin əmələgəlmə şəraitindən asılı olaraq quruluşları müxtəlif olur və korroziya sürətinə təsirləri də müxtəlifdir [2,3].

Bəzi neft quyularının sulu neftində H₂S-in miqdarı 1500 mq/l-ə qədər çatır. Neftin

tərkibində H₂S-in miqdarı artdıqca qurğu və avadanlıqların dağılma intensivliyi də sürətlənir. Neft sənayesində korroziyadan mühafizədə bir çox hallarda inhibitorların istifadə edilməsi daha məqsədyönlüdür. Yeni neft yataqlarının tapılması və istismara verilməsilə əlaqədar olaraq avadanlıqların istismar şəraiti də dəyişir. Nəticədə sənayedə tətbiq olunan inhibitorların mühafizə effektləri azalır, ya da onlar ümumiyyətlə təsir göstərmirlər. Bu səbəbdən H₂S və CO₂ korroziyasından mühafizə edən yeni inhibitorların yaradılması neft sənayesi üçün aktual bir problem olaraq qalmaqdadır [4].

Məlumdur ki, H₂S-korroziyasından mühafizədə imidazolin, imidazol və onların törəmələri yüksək effektiv inhibitorlar kimi tətbiq olunurlar. Əvvəllər sintez olunmuş imidazolin törəmələrinin qeyri-üzvü birləşmələri (HCl, HBr, H₃PO₄) kompleksləri alınmış və onların qeyri-üzvü anionların təbiətindən və sayından asılı olaraq inhibitorluq xassələri tədqiq olunmuşdur [5].

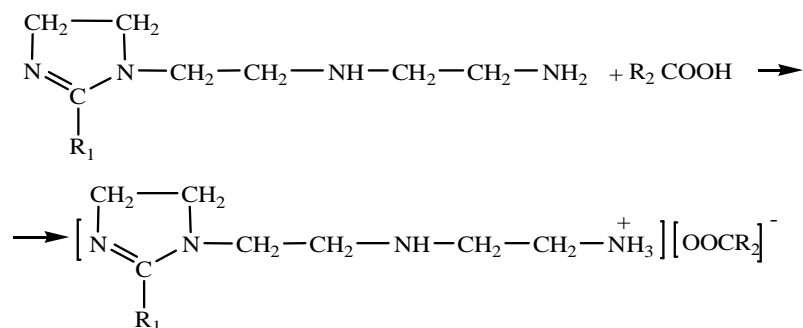
Bizim təqdim etdiyimiz işdə imidazolin törəmələri əsasında yeni H₂S korroziyası inhibitorlarının yaradılması məqsəd kimi qarşıya qoyulmuşdur.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Tədqiqat işində xammal olaraq, trietilentetraamin (TETA) və texniki neft turşuları (TNT) götürülmüş, onların əsasında imidazolin törəmələri sintez edilmişdir. Reaksiya TETA və TNT-nin 1:1 mol nisbətində iki mərhələdə aparılmışdır. Birinci mərhələ 130-140°C-də 2 saat, ikinci mərhələ 240-250°C-də 3 saat müddətində aparılır. İlkin mərhələdə alınmış amid sonrakı mərhələdə imidazolin törəməsinə çevrilir. Alınan birləşmələrin fiziki-kimyəvi xassələri öyrənilmişdir. Sintez olunmuş imidazolin törəmələri açıq qəhvəyi rəngli, suda həll

olmayan, lakin üzvü həlledicilərdə yaxşı həll olan özlü mayedir. Alınmış imidazolin törəmələrinin bəzi göstəriciləri aşağıdakı kimidir: M_r=467.6; t_d=mənfi 17; n_D²⁰=0.9860; 20°C-də nisbi sıxlığı ρ=1486 kq/m³.

Bu imidazolinlərin üzvü turşularla əmələ gətirdikləri komplekslərin üzvü anionun xarakterindən asılı olaraq inhibitorluq xüsusiyyətlərinin tədqiqi maraqlıdır. Bu məqsədlə bizim tərəfimizdən qarışqa və sirkə turşuları ilə 1:1 və 1:2 mol nisbətində aşağıdakı reaksiya mexanizmi üzrə suda həll olan duzları alınmışdır:



R₁-naften turşusunun qalığı, R₂-H, CH₃.

Tədqiq olunan komplekslərin hidrogen-sulfid həll olmuş ikifazlı su-kerosin mühitində Cr3 markalı poladın korroziyasına təsiri öyrənilmişdir. Duzların inhibitor

xassələri 9:1 həcm nisbətində götürülmüş su-kerosin mühitində 6 saat müddətində qravimetrik üsulla tədqiq edilmişdir.

NƏTİCƏLƏR VƏ MÜZAKİRƏLƏR

Sintez olunmuş komplekslərin korroziyaya qarşı inhibitorluq xassələri dörd fərqli 10, 25, 50, 100 mq/l qatılıqlarda öyrənilmişdir. H₂S-in mühitdə qatılığı 500 mq/l-dir. Reagentsiz mühitdə korroziyanın sürəti 2.6 q/m²·saat-dır. Korroziyadan mühafizə effektlərinin nəticələri cədvəl 1-də verilmişdir. Cədvəldən göründüyü kimi 10 mq/l qatılıqda imidazolinin qarışqa turşusu ilə 1:1 mol nisbətində kompleksi korroziyadan 89.0% mühafizə effekti göstərir. İmidazolinin sirkə turşusu ilə 1:1 mol nisbətində kompleksi

isə eyni qatılıqda 94.6% mühafizə effektivə malikdir. Bu qatılığa uyğun olaraq komplekslərin korroziya sürəti uyğun olaraq 0.28 q/m²·saat və 0.14 q/m²·saat-dır. Lakin imidazolinin qarışqa turşusu ilə 1:1 mol nisbətində kompleksinin qatılığını 10 dəfə artıraraq 100 mq/l-ə qədər yüksəltəndə mühafizə effekti 89.0%-dən 97.7%-ə, imidazolinin sirkə turşusu ilə 1:1 mol nisbətində kompleksinin mühafizə effekti isə 94.6%-dən 98.9%-ə qədər artmışdır.

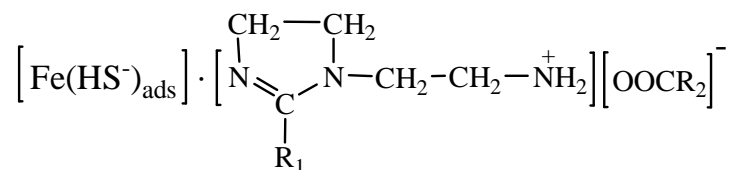
Cədvəl 1. İmidazolinin qarışqa və sirkə turşuları ilə alınmış komplekslərinin H₂S korroziyasından mühafizənin nəticələri.

Maddənin adı	Mol nisbəti (İmidazolin: turşu)	Maddənin qatılığı, C, mq/l	Korroziya sürəti, $\rho, q/m^2 \cdot \text{saat}$	Ləngitmə əmsalı, γ	Mühafizə effekti, Z, %
İmidazolinin qarışqa turşusu ilə kompleksi (QK1)	1:1	5	0.56	4.6	78.5
		10	0.28	9.3	89.0
		25	0.22	11.8	91.5
		50	0.17	15.3	93.4
		100	0.06	43.3	97.7
İmidazolinin qarışqa turşusu ilə kompleksi (QK2)	1:2	5	0.5	5.2	81.0
		10	0.23	11.3	90.5
		25	0.18	14.4	93.0
		50	0.13	20.0	95.0
		100	0.078	33.3	97.0
İmidazolinin sirkə turşusu ilə kompleksi (SK1)	1:1	5	0.45	5.7	82.7
		10	0.14	18.6	94.6
		25	0.09	28.9	96.5
		50	0.05	52.0	97.8
		100	0.028	92.9	98.9
İmidazolinin sirkə turşusu ilə kompleksi (SK2)	1:2	5	0.4	6.5	84.6
		10	0.08	32.5	96.9
		25	0.07	52.0	97.3
		50	0.039	66.7	98.5
		100	0.02	130	99.2

İmidazolin və sirkə turşusunun 1:2 mol nisbətində kompleksi onun qarışqa turşusu ilə 1:1 mol nisbətində hazırlanmış kompleksi ilə müqayisədə bütün qatılıqlarda daha yüksək mühafizə qabiliyyəti göstərir.

Tədqiq etdiyimiz imidazolin komplekslərinin tərkibində azot atomu proton-

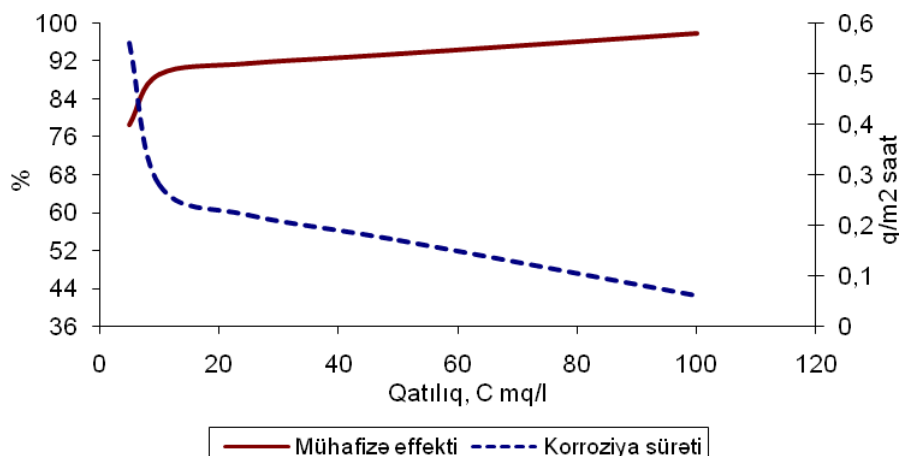
laşmış halda olduğundan bu birləşmələr korroziya zamanı həm anod, həm də katod proseslərinin ilkin mərhələsində əmələ gələn Fe(HS⁻)_{ads} fraqmenti ilə kompleks əmələ gətirir. Əmələ gəlmiş kompleks səthlə kimyəvi adsorbsiya hesabına aşağıda verilmiş quruluşda davamlı əlaqə yaradır:



Digər tərəfdən $\text{Fe}(\text{HS})_{\text{ads}}$ fraqmenti metal səthində yaranan $\text{Fe}-\text{H}_{\text{ads}}$ əlaqəsini zəiflədir və təklif olunan inhibitorların tərkibində protonlaşmış azot atomları olduğundan protonlaşmış amin qrupunun və kompleksə daxil olan $-\text{COOH}$ qrupunun səthə adsorbsiyası asanlaşır və inhibitor molekulları səthdə daha çox paylanaraq davamlı örtük təbəqəsi əmələ gətirir. Bunun nəticəsində

səthi-aktiv kation və anionların eyni vaxtda adsorbsiyası sinergizmlə müşahidə olunur. Bu səbəbdən də kompleks daha yüksək müdafiə qabiliyyəti göstərir [6,7].

H_2S mühitində CТ3 markalı poladın korroziya sürətinin və mühafizə effektinin imidazolinin qarışqa turşusu ilə 1:1 mol nisbətdə kompleksinin qatılıqdan asılılığı şəkil 1-də verilmişdir.



Şəkl. 1. H_2S mühitində korroziya sürətinin və mühafizə effektinin imidazolinin qarışqa turşusu ilə 1:1 mol nisbətdə kompleksinin qatılıqdan asılılığı.

Qrafikdən göründüyü kimi, kompleksin 5-15 mq/l qatılığında korroziya sürəti kəskin azalsa da, 20 mq/l-dən yuxarı qatılıqlarda korroziya sürəti tədricən azalmağa başlayır. Müvafiq olaraq ilk 5-20 mq/l qatılığında mühafizə effekti 78.5%-dən 91.5%-ə qədər kəskin yüksəlmişdir. Qatılığın sonrakı artımında isə mühafizə effekti tədricən artır.

Eyni zamanda komplekslərin 1%, 3% və 5%-li məhlullarının elektrik keçiriciliyi də öyrənilmişdir. Nəticələr cədvəl 2-də

verilmişdir. Tədqiqatlar göstərmişdir ki, komplekslərin məhluldakı qatılıqları artdıqca onların elektrik keçiricilikləri də artır. Müəyyən olunmuşdur ki, komplekslərin mühafizə effektləri və məhlulda onların elektrik keçiricilikləri arasında asılılıq vardır. Belə ki, komplekslərin elektrik keçiricilikləri artdıqca onların mühafizə effektləri də artır. Bu onu göstərir ki, komplekslərin mühafizə effektlərinin artması məhlulda ionların sayının artması ilə əlaqədardır.

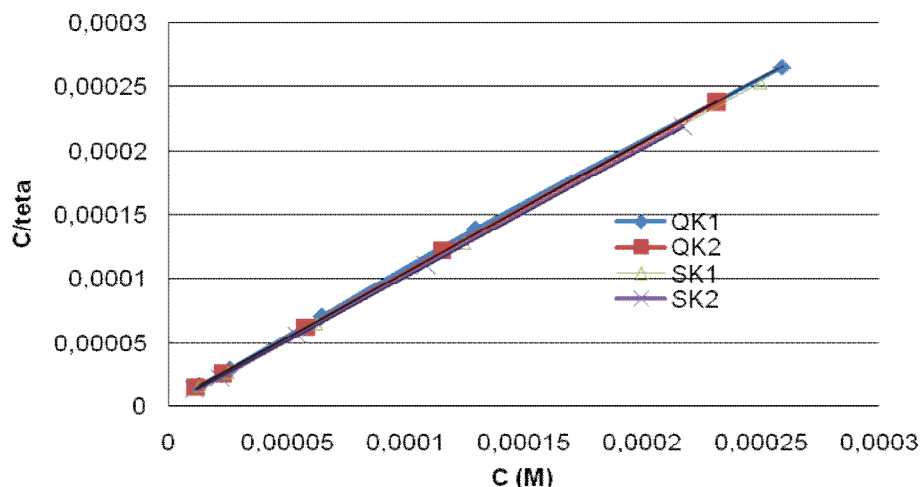
Cədvəl 2. İmidazolinin qarışqa və sirkə turşuları ilə alınmış komplekslərinin elektrik keçiricilikləri.

Maddənin adı	Mol nisbəti (İmidazolin: turşu)	Maddənin qatılığı, %-lə	Elektrik keçiriciliyi, mSm/sm
İmidazolinin qarışqa turşusu ilə kompleksi	1:1	1%	1.805
		3%	3.810
		5%	3.980
İmidazolinin qarışqa turşusu ilə kompleksi	1:2	1%	1.617
		3%	3.440
		5%	3.500
İmidazolinin sirkə turşusu ilə kompleksi	1:1	1%	1.309
		3%	2.857
		5%	3.060
İmidazolinin sirkə turşusu ilə kompleksi	1:2	1%	2.023
		3%	4.990
		5%	7.700

Beləliklə, müəyyən edilmişdir ki, tədqiq olunan komplekslər hidrogen-sulfid mühitində 10 mq/l qatılıqdan başlayaraq 90%-dən yuxarı mühafizə effektivliyi göstərilir.

Lengmyür adsorbsiya izotermələrinin

öyrənilməsi inhibitorların təsir mexanizmini izah etməyə imkan verir [8]. Komplekslərin H₂S-mühitində korroziyadan mühafizəsinin nəticələrinə əsasən Lengmyür əyriləri (şək.2) hesablanmışdır.



Şək. 2. İmidazolinin qarışqa və sirkə turşuları ilə komplekslərinin Lengmyür əyriləri

Lengmyür əyrilərinin nəticələrinə əsasən müəyyən olunmuşdur ki, tədqiq olunan komplekslərin adsorbsiya enerjilərinin

qiymətləri mənfi 40 kC/mol-dan aşağıdır. Bu da onların metal səthində kimyəvi adsorbsiya ilə davamlı örtük əmələ gətirdiyini göstərir.

ƏDƏBİYYAT

1. S. Santhana Prabha., R. Joseph Rathish., R. Dorothy etc. *Corrosion problems in petroleum industry and their solution.* // *Eur. Chem. Bull.*, 2014, 3(3), 300-307.
2. Гафаров Н.А., Гончаров А.А., Куш-наренко В.М. *Коррозия и защита оборудования сероводородсодержащих нефтегазовых месторождений.* Москва: ОАО, ИЗД. Недра, 1998, 437 с.

3. Lekan Taofeek Popoola, Alhaji Shehu Grema, Ganiyu Kayode Latinwoetc. *Corrosion problems during oil and gas production and its mitigation. //International Journal of Industrial Chemistry. 2013.*
<http://www.industchem.com/content/4/1/35>.
4. Alieva K.M., Akmatova J.T., Frolova L.V. *The synergism of ifhangas inhibitor and deemulsifiers action on the steel corrosion and the oil separation from water. // Journal of Qafqaz University. Vol. III, Number I, 2000, p.149-154.*
5. Məmmədova G.F. Diss. kimya üzrə fəlsəfə doktoru. Bakı 2010, səh. 165.
6. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. Ленинград: Химия. Ленинградское отделение, 1986, 144 с.
7. Сəbrayılzadə Ş.Z. Diss. kimya üzrə fəlsəfə doktoru. Bakı 2012, səh. 157.
8. P.Kannan, P.Jithinraj, M.Natesan. *Multi-phasic inhibition of mild steel corrosion in H₂S gas environment. // Arabian Journal of Chemistry (2014).*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ИМИДАЗОЛИНОВ НА СЕРОВОДОРОДНУЮ КОРРОЗИЮ

**Н.И.Мурсалов, Ш.З.Джабраилзаде, В.М.Аббасов, А.А.Гулиев,
А.Г.Гулузаде, Г.Н.Бадалова, Х.Р.Дюздабан**

*Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г.Мамедалиева
Национальной АН Азербайджана,
AZ 1025 Баку., пр.Ходжалы 30 ; e-mail: cebrayilzadeshebnem@rambler.ru*

Синтезированы производные имидазолинов на основе триэтилентетрамина и технических нефтяных кислот и получены их комплексы с муравьиной и уксусной кислотой при мольном соотношении 1:1 и 1:2. Изучено ингибирующее действие полученных комплексов на коррозию стали марки Ст3 в двухфазных водно-керосиновых средах, содержащих сероводород. Установлено, что при концентрации комплексов 10 мг/л достигается степень защиты от коррозии свыше 90%. Измерена также электропроводность комплексов и рассчитана энергия адсорбции.

Ключевые слова: *технические нефтяные кислоты, триэтилентетрамин, ингибиторы коррозии.*

RESEARCH INTO EFFECT OF IMIDAZOLINE DERIVATIVES ON HYDROGEN SULFIDE CORROSION

**N.I.Mursalov, Sh.Z.Jabrailzadeh, V.M.Abbasov, A.A.Quliev,
A.Q.Quluzadeh, G.N.Badalova, Kh.R.Duzdaban**

*Institute of Petrochemical Processes named after. Yu.Mamedaliyev
Khojali pr., 30, Baku AZ1025, Azerbaijan Republic; e-mail: cebrayilzadeshebnem@rambler.ru*

Imidazoline derivatives have been synthesized on the basis of natural oil acids and triethylenetetraamine and their complexes obtained together with formic acid and acetic acids at molar ratio of 1: 1 and 1: 2. Their inhibitory effect on the corrosion of steel St3 in two-phase water-kerosene environments containing hydrogen sulfide has been studied. It has been found that the corrosion protection effect obtained under concentration of 10 mg/l is more than 90%. Electrical conductivity of the complexes and energy of adsorption have also been calculated.

Keywords: *technical oil acids, triethylenetetraamin, corrosion inhibitors.*

Redaksiyaya daxil olub 11.01.2015.