

UOT 620.193.4

İMİDAZOLİN VƏ YAĞ TURŞULARI ƏSASINDA HAZIRLANMIŞ KOMPLEKSLƏRİN KARBON QAZI MÜHİTİNDƏ TƏDQIQI

X.R.Düzdaban

¹Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti
AZ 1010, Azadlıq pr., 20; e-mail: hayaledzn@gmail.com

Dietilentriamin (DETA) və təbii neft turşularının (TNT) əsasında turş mühitlərdə korroziyadan mühafizə xassəsinə malik imidazolin birləşməsi və onun stearin, olein turşuları, həmçinin qarğıdalı yağından ayrılmış turşularla kompleksləri sintez edilmişdir. Sintez olunmuş birləşmələrin CO₂ ilə doydurulmuş NaCl-in 1%-li suda məhlulunda C 1018 markalı poladın səthində inhibitorluq xassələri tədqiq olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, imidazolin və kompleksləri 25-100 mq/l qatılıqlarda metal səthini korroziyadan 74,6 – 99,8% mühafizə edirlər. Tədqiq olunan birləşmələrin Lenqmyür adsorbsiya izotermələrinə görə hesablanmış adsorbsiya enerjilərinin -39 kC/mol-dan aşağı olması onların polad səthində kimyəvi adsorbsiya hesabına mühafizə təbəqəsi əmələ gətirdiyini sübut edir.

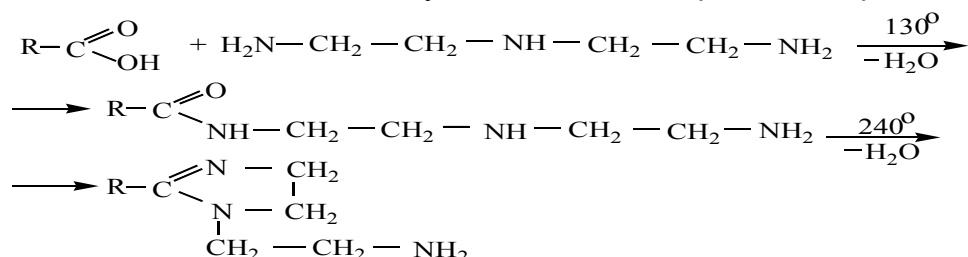
Açar sözlər: korroziya inhibitoru, dietilentriamin, neft turşuları, imidazolin, adsorbsiya enerjisi

Tərkibində yüksək miqdarda karbon qazı olan qaz və neft yataqlarının istifadəyə verilməsi, neft-qaz sənayesində neftin çıxarılmasında yeni metodların tətbiqi karbon qazının iştirakı ilə gedən korroziya proseslərinə qarşı effektiv inhibitorların yaradılmasını şərtləndirir. Son zamanlar bu istiqamətdə geniş tədqiqat işləri aparılsa da, bu problemin həlli öz aktuallığını istər dünyada, istərsə də Azərbaycanda hər zaman saxlamaqdadır.

Neft və qaz yataqlarında 0.7-1.6%-ə qədər karbon qazının olması səbəbindən, burada istifadə olunan avadanlıqlar üçün karbon qazı korroziyası xarakterikdir [1]. Karbon qazı korroziyasına qarşı tətbiq edilən ən səmərəli üsullardan biri korroziya inhibitorlarının istifadəsidir. Bu üsul avadanlıqların istismar müddətini uzadır, daha ucuz və asan əldə oluna bilən konstruksiya

materiallarının istifadə olunma imkanlarını artırır, qəzaların baş vermə ehtimalını azaldır. Karbon qazından mühafizə üçün tətbiq olunan inhibitorların çeşidi elə də çox deyil. Neft və qaz sənayesində karbon qazı korroziyasından istifadə olunan inhibitorlar əsasən üzvi birləşmələr - aminlər, amidlər, imidazollar, dördlü ammonium duzları, imidazolinlər və digər azot əsaslı birləşmələrdir. Bu birləşmələr əsasən metalın həll olmasının anod prosesinə təsir edir. Korroziya sistemlərində mühafizə üçün istifadədə ən perspektiv üzvi birləşmələr imidazolin törəmələri və onların kompleksləridir [2-5].

Təqdim olunmuş tədqiqat işində TNT-nin DETA ilə reaksiyası əsasında ilkin mərhələdə amid, daha sonra amidin imidazolinə çevrilməsi ilə sintez aparılmışdır. Nəticədə aşağıdakı sxem üzrə 89.9% çıxımla imidazolin birləşməsi alınmışdır:



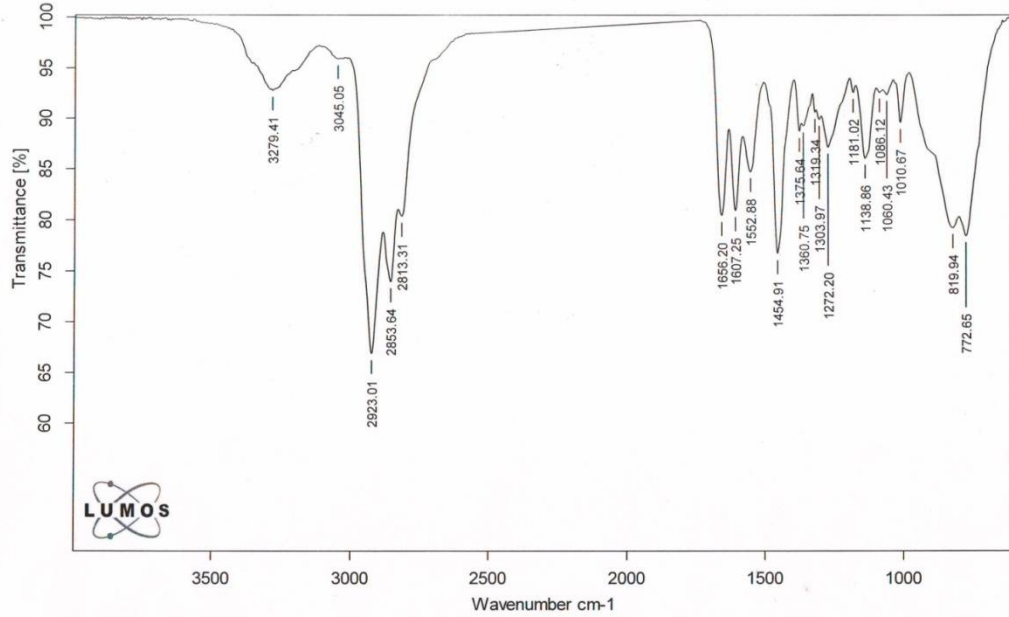
Sintez olunmuş imidazolin törəməsinin ayrı-ayrılıqda stearin, olein turşuları və

qarğıdalı yağından ayrılmış turşularla kompleksləri alınmışdır.

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Sintez olunmuş imidazolin və komplekslərinin quruluşu BX Perkins-Elmer

1600 spektrometrində İQ-spektr köməyi ilə xarakterizə olunmuşdur [6].



Şəkil 1. TETA və naften turşusu ilə sintez edilən imidazolinin İQ spektri

İQ spektrinin analizi göstərir ki, sintez edilmiş birləşmənin tərkibində aşağıdakı qruplara məxsus olan valent rəqsləri mövcuddur: NH_2 üçün valent rəqsləri $\nu=3279 \text{ sm}^{-1}$ və deformasiya rəqsləri $\delta=1552 \text{ sm}^{-1}$, 1607 sm^{-1} ; CH_2 qrupunun C-H rabitəsi üçün $\nu=2923 \text{ sm}^{-1}$, $\delta=1454 \text{ sm}^{-1}$; CH_3 qrupunun C-H rabitəsi üçün $\nu=2813, 2853 \text{ sm}^{-1}$, $\delta=1375 \text{ sm}^{-1}$; imidazolinlərdə C-N rabitəsi üçün $\nu=1010, 1138, 1272 \text{ sm}^{-1}$; imidazolinlərdə C=N rabitəsi üçün $\nu=1655 \text{ sm}^{-1}$.

Bu kompozisiyaların "ACM Instruments GILL AC 1197" potensiyometrində CO_2 korroziyasından mühafizə xüsusiyyətləri tədqiq olunmuşdur. Tədqiqatlar NaCl-in suda 1%-li məhlulunda 1000 ml-lik stəkanda aparılmışdır. NaCl məhlulu 50°C -də 1 saat

müddətində 9 bar təzyiqdə CO_2 qazı ilə doyurulduqdan sonra C1018 Grade Steel markalı poladdan hazırlanmış elektrodlar potensiyometrə qoşulur. Prosesin aparılma müddəti 20 saatdır və bütün proses boyu mühit eyni şəraitdə CO_2 ilə doyurulur. Elektrod potensiyometrə qoşulduqdan 1 saat sonra tədqiq olunan maddələr mühitə əlavə olunur. Bu müddətdə korroziya potensialı stabilləşir.

TNT və DETA əsasında alınmış imidazolinin qeyd olunan turşularla 1:1 mol nisbətində kompleksləri hazırlanmışdır. İmidazolin və komplekslərin 25, 50 və 100 mq/l qatılıqlarda korroziyadan mühafizə effektləri öyrənilmişdir. Alınan nəticələr cədvəl 1 və 2-də verilmişdir.

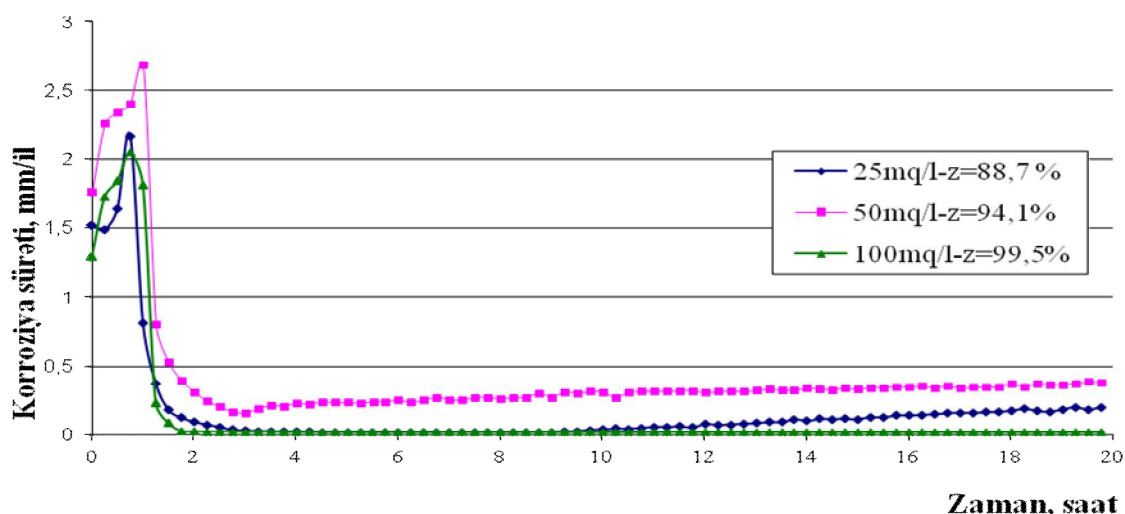
Cədvəl 1. DETA və TNT əsasında alınmış imidazolin və onun qarğıdalı yağı turşusu ilə kompleksinin CO₂ korroziyasından mühafizənin nəticələri

Qatılıq C, mq/l	Zaman, saat	İmidazolin (DETA+TNT)			(DETA+TNT)+Qarğıdalı yağı turşusu 1:1 mol nisbətində		
		Korroziya sürəti, ρ , mm/il	Mühafizə effekti, Z, %	Ləngitmə əmsalı, γ	Korroziya sürəti, ρ , mm/il	Mühafizə effekti, Z, %	Ləngitmə əmsalı, γ
Inh-suz	20	3.43	-	-	-	-	-
25	20	0.66	74.6	5.2	0.446	86.9	7.7
50	20	0.11	96.7	31.2	0.296	91.3	11.6
100	20	0.06	98.2	57.2	0.024	99.3	143

Cədvəl 2. DETA və TNT əsasında alınmış imidazolinin stearin və olein turşuları ilə komplekslərinin CO₂ korroziyasının sınaq nəticələri

Qatılıq C, mq/l	Zaman, saat	(DETA+TNT)+Stearin turşusu 1:1 mol nisbətində			(DETA+TNT)+Olein turşusu 1:1 mol nisbətində		
		Korroziya sürəti, ρ , mm/il	Mühafizə effekti, Z, %	Ləngitmə əmsalı, γ	Korroziya sürəti, ρ , mm/il	Mühafizə effekti, Z, %	Ləngitmə əmsalı, γ
Inh-suz	20	3.43	-	-	-	-	-
25	20	0.385	88.7	8.9	0.585	82.9	5.9
50	20	0.203	94.1	16.9	0.441	87.1	7.8
100	20	0.016	99.5	21.4	0.156	95.4	21.9

İnhibitorsuz mühitdə 20-ci saatda korroziya sürəti 3.43 mm/il-dir. İmidazolinin stearin turşusu ilə kompleksinin C1018 markalı poladın korroziya sürətinə təsirinin zamandan asılılıq əyriləri şəkil 2-də verilmişdir.



Şəkil 2. İmidazolinin stearin turşusu ilə kompleksinin C1018 markalı poladın korroziya sürətinə təsirinin zamandan asılılıq.

Əyrilərdən göründüyü kimi müxtəlif qatılıqlarda tədqiq olunan birləşmələr korroziya sürətini kəskin aşağı salır. İnhibitorsuz mühitdə korroziya sürəti 2.2 mm/il-dən 3.43 mm/ilə qədər artır. Lakin mühitə birləşmələrin 25 mq/l əlavə olunması korroziya sürətini 0.385-0.585mm/ilə qədər azaldır. Qatılığın 100 mq/l-ə qədər artırılması ilə korroziya sürəti 0.016-0.156 mm/ilə qədər

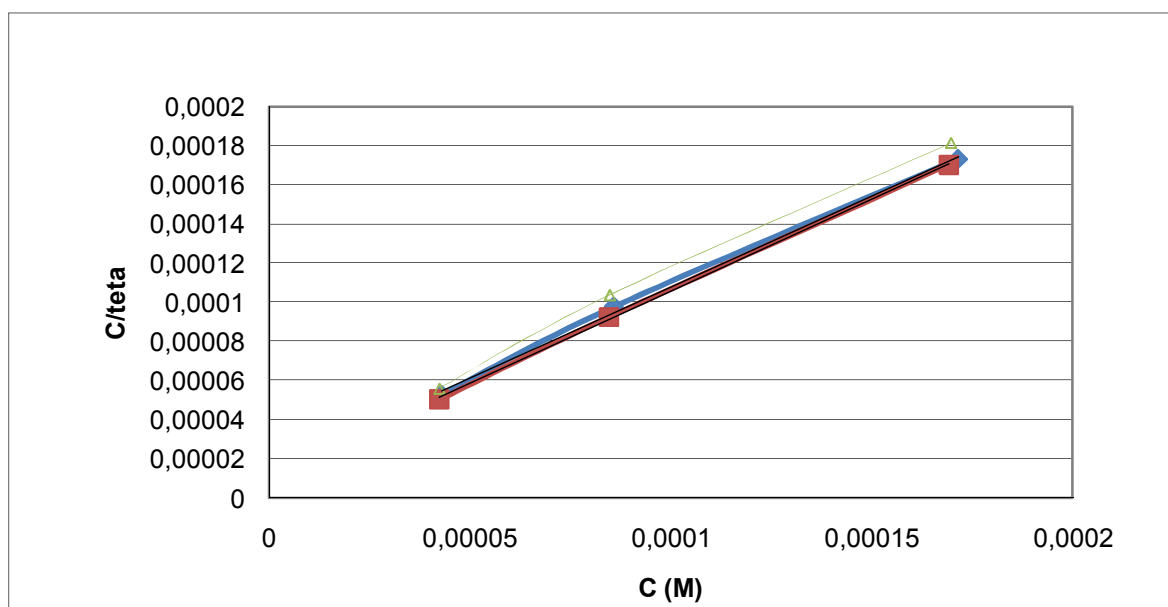
aşağı düşür. Korroziya sürətinin zamandan asılılıq əyriləri demək olar ki, bütün qiymətlərdə çox yaxındır.

Tədqiq olunan imidazolin komplekslərinin qatılıqdan asılı olaraq CO₂ mühitində səthi-örtülmə əmsalları, adsorbsiya sabiti və Gibbs enerjiləri hesablanmış, alınmış nəticələr cədvəl 3-də verilmişdir.

Cədvəl 3. İmidazolin komplekslərinin 1 %-li NaCl məhlulunda Gibbs enerjiləri, səthi örtülmə əmsalları, adsorbsiya sabitlərinin 20-ci saata hesablanmış nəticələri

Sintez olunmuş imidazolin kompleksləri	Qatılıq, C, (mq/l)	Səthi örtülmə əmsalı, θ	Adsorbsiya sabiti, K, M ⁻¹ ·10 ⁴	Gibbs enerjisi, ΔG^0_{ads} kc/mol ⁻¹
(DETA+TNT)+Qarğıdalı yağı turşusu 1:1 mol nisbətində	25	6.690	15.8	-39.6
	50	10.58	12.5	-39
	100	141.9	100	-44
(DETA+TNT)+Stearin turşusu 1:1 mol nisbətində	25	0.887	16.6	-39.7
	50	0.940	20	-40.1
	100	0.995	142.8	-45
(DETA+TNT)+Olein turşusu 1:1 mol nisbətində	25	4.863	12.5	-39
	50	6.777	16.6	-39.7
	100	20.98	12.5	-39

Sintez olunmuş imidazolinin və onun komplekslərinin səthi-aktiv maddə kimi xassələri Lengmyür adsorbsiya izotermi tərtib edilməklə tədqiq olunmuşdur [7] (şəkil 3).



Şəkil 3. Lengmyür adsorbsiya izotermi

Aparılmış tədqiqatlar nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, imidazolin kompleksləri 25 - 100 mq/l qatılıqlarda metal səthini korroziyadan 74.6 – 99.8% mühafizə edirlər. Bu birləşmələrin Gibbs enerjilərinin - 39 kC/mol-dan aşağı olması onların metal

səthində kimyəvi adsorbsiya hesabına davamlı örtük əmələ gətirməsini sübut edir.

Beləliklə, tədqiq olunan birləşmələr CO₂ korroziyasına qarşı tətbiq üçün inhibitorların alınmasında istifadə oluna bilərlər.

REFERENCES

1. Markin A.N On mechanisms of carbon dioxide corrosion. *Zashhita metallov - Protection of Metals*. 1996, vol.32, no5, pp.497-503. (in Russian).
2. Khavasfar A., Moayed M.H., Jafari A.H. An investigation on the performance of an imidazoline based commercial corrosion inhibitor on CO₂ corrosion of mild steel. *IJE Transactions A: Basic*, 2007, vol. 20, no. 1, pp.35-44.
3. Barakat Y.F., Hassan A.M. and Baraka A.M. Corrosion inhibition of mild steel in aqueous solution containing H₂S by some thiosemicarbozone compounds. *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* 2000. vol.31, pp. 175-183.
4. Bentiss F., Lagrenée M. Heterocyclic compounds as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid medium — correlation between electronic structure and inhibition efficiency. *J. Mater. Environ. Sci.* 2011, vol. 2 (1), pp. 13-17.
5. Abbasov V.M., Mursalov N.I., Dzhabraizade Sh.Z. i dr. Synthesis of S-containing imidazolidins and study of their anti-corrosion effect in CO₂- saturated medium. *Processy neftehimii I neftepere-rabotki - Journal processes of petrochemistry and oil refining*. 2014, vol. 15, no. 04 (60), pp.301-309. (In Azerbaijan).
6. Tarasevich B.N. *IK-spektry osnovnyh organicheskikh soedinenij. Spravochnye materialy* [Infrared spectra of main organic compounds. Reference material]. Moscow, 2012.
7. Shaker N.O., Badr E.E. and Kandeel E.M. Adsorption and inhibitive properties of fatty imidazoline surfactants on mild steel. *Research Library Der. Chemical Sinica*, 2011, vol. 2(4), pp.26-35.

RESEARCH INTO IMIDAZOLINE- AND BUTYRIC ACID-BASED COMPLEXES IN CARBON DIOXIDE MEDIUM

Kh.R.Duzdaban

*Azerbaijan State University of Oil and Industry
Azadlig ave., 20, AZ 1010 Baku, Azerbaijan; e-mail: hayaledzn@gmail.com*

Diethylenetriamine (DETA) and natural petroleum acids (NPA)-based imidazoline compounds and their complexes produced on the basis of stearin and oleic acids, as well as acids isolated out of corn oil capable of having protective effect against corrosion, have been synthesized. Inhibiting properties of the synthesized compounds have been investigated on the surface of C1018 steel in 1% aqueous solution of NaCl with CO₂ saturated. It revealed that in 25-100 mg/L concentration the imidazolines and their complexes protect the metallic surface from corrosion by 74.6-99.8%. Calculated on the basis of isotherm adsorptions of Langmuir, the values of Gibbs adsorption energy are lower than -39 kJ/mole which reaffirms the emergence of protective film on the surface of steel at the expense of chemical adsorption.

Keywords: *corrosion inhibitor, diethylenetriamine, petroleum acids, imidazoline, adsorption energy*

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИГОТОВЛЕННЫХ НА ОСНОВЕ ИМИДАЗОЛИНА И МАСЛЯНЫХ КИСЛОТ КОМПЛЕКСОВ В СРЕДЕ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА**Х.Р.Дюздабан**

Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности
AZ 1010, Баку, пр. Азадлыг, 20; email : hayaledzn@gmail.com

Синтезированы способные проявлять защитный эффект от коррозии в кислой среде имидазолиновые соединения на основе диэтилентриамина (ДЭТА) и природных нефтяных кислот (ПНК), и их комплексы, полученные на основе стеариновой, олеиновой кислот, а также кислот, выделенных из кукурузного масла. Исследована ингибирующая способность синтезированных соединений на поверхности стали марки С1018 в 1 % водном растворе NaCl, насыщенном CO₂. Выяснено, что при концентрации 25-100 мг/л имидазолин и его комплексы защищают металлическую поверхность от коррозии на 74.6-99.8%. Рассчитанная на основе изотерм адсорбций Ленгмюра значения энергии адсорбции Гиббса исследуемых соединений ниже -39 кДж/моль, что подтверждает появление защитной пленки на поверхности стали за счет химической адсорбции.

Ключевые слова: ингибитор коррозии, диэтилентриамин, нефтяные кислоты, имидазолин, энергия адсорбции.

Redaksiyaya daxil olub 04.12.2015.