

UOT: 620.193:620.197.3

**İMİDAZOLİDİNTİONAMİDİN CO<sub>2</sub> SAXLAYAN SULU MÜHİTDƏ YUMŞAQ  
POLADIN KORROZİYASINA İNHİBİTORLUQ TƏSİRİ**

N.İ. Mürsəlov

*AMEA Y.Məmmədəliyev adına Neft Kimya Prosesləri İnstitutu  
AZ 1025 Bakı ş., Xocalı pr. 30; e-mail: [nizamimursalov@mail.ru](mailto:nizamimursalov@mail.ru)*

*Redaksiyaya daxil olub 05.04.2018*

*Tiokarbamid və trietilentetraminin 180°C temperaturda azot mühitində reaksiyasından alınmış 1-(2-((2-aminetil)-amin)-etil)-imidazolidin-2-tion və Balaxanı neftindən ayrılmış parafin-izoparafin qarışığından alınmış sintetik naften turşuları qarışığı əsasında imidazolidintionamid birləşməsi sintez edilmişdir. Alınmış imidazolidintionamidin CO<sub>2</sub> mühitində C1018 markalı poladin korroziya prosesinə təsir effekti tədqiq edilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, imidazolidintionamidin 25 və 50 ppm qatılıqlarında mühafizə effekti müvafiq olaraq 96 və 98% olur. İmidazolidintionamidin müxtəlif qatılıqlarında C1018 markalı poladin polaryazasiya əyrilərinin analizi göstərir ki, imidazolidintionamid poladin həm anod, həm də katod prosesini langıdır. İmidazolidintionamidin adsorbsiya enerjisini -40 kC / mol<sup>-1</sup>-dən aşağı olması onun metal səthində kimyəvi adsorbsiya etdiyini göstərir. Metal səthinin skanedici elektron mikroskopiya üsulu ilə analizi göstərir ki, CO<sub>2</sub> mühitində imidazolidintionamidin iştirakında metal səthdə mikroçatlar və korroziya yaraları görsənmir.*

**Açar sözlər:** CO<sub>2</sub> mühitində korroziya, korroziya inhibitoru, polaryazasiya, adsorbsiya enerjisi

## GİRİŞ

Neft və qaz yataqlarında karbon dioksid və suyun iştirakında karbonlu poladdan hazırlanmış boru kəmərlərinin yüksək korroziya sürəti neft-qaz sənayesi üçün ciddi problemdir. Karbonlu polad materialdan hazırlanmış boru kəmərlərinin karbon qazı, hidrogen-sulfid və digər aqressiv komponentlərin təsiri ilə baş verən korroziya prosesinin qarşısının alınmasının, xüsusən borunun daxili hissələrinin korroziyadan qorunmasının ən effektli əsullarından biri üzvi korroziya inhibitorlarının tətbiq olunmasıdır [1-8]. Daha çox istifadə olan turş mühit inhibitorları tərkibində azot, kükürd və oksigen saxlayan üzvi birləşmələrdir. Üzvi korroziya inhibitorlarından azotlu birləşmələr – amidlər, aminlər, imidazollar, imidazolin törəmələri, daha geniş istifadə olunur. Üzvi birləşmələrin müxtəlif metalların həll olmasına inhibitorluq təsiri metal səthi və inhibitor arasında adsorbsiya hesabına qarşıqliq təsirin olması ilə əlaqədardır [9-13]. Bir surə tədqiqatlara görə imidazolin törəmələrinin

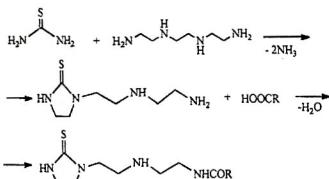
korroziyadan mühafizə mexanizmiz onların quruluşlarında metal səthi ilə qarşıqliq təsirdə olan üç əsas hissə ilə bağlıdır: "baş", "yan" və "quyruq" hissələr [14-16]. İmidazolinin "baş" hissəsi olan imidazolin halqası azot atomlarının elektron cütü hesabına metal səthi ilə əlaqə yaradır. "Yan" hissə alkilimin əvəzəcidiçidir və metal səthində imidazolin halqasının adsorbsiyasına kömək edir. İmidazolinin "quyruq" hissəsi imidazolin zəncirinə birləşmiş uzun hidrofob xassəli alkil zənciridir. Bir sıra hallarda üzvi birləşmələrin adsorbsiya qabiliyyəti onların tərkibində olan azot, kükürd və oksigen atomlarının aktiv adsorbsiya mərkəzlərinin təsiri ilə əlaqədardır. Yaxşı inhibitor bir sıra üstünlük'lərə - yüksək inhibitorluq xassəsinə, ucuz qiymətə, az zəhərliliyə və sadə istehsal texnologiyasına malik olmalıdır.

Azərbaycanda neft-qaz sənayesi ölkə üçün qiymətli məhsul və gəlir verən mühüm sahədir. Yüksək effektli üzvi korroziya inhibitorlarının işlənib hazırlanması bu sahənin

ıqtisadi səmərəliliyində vacib rol oynayır. Bu işin məqsədi imidazolin törəmələrinin sintezi və onların yumşaq poladin korroziyasına inhibitorluq təsirini öyrənməkdən ibarətdir.

### TƏCRÜBİ HİSSƏ

Korroziya qarşı inhibitorluq xassasının malik imidazolidin törəməsinin sintezi üçün tiokarbamid, trietilenetetramin və Balaxanı nefstində ayrılmış paraafin-izoparaafin qarşılığından Cr və Ni naftenat katalizatoru iştirakunda oksidləşməsindən alınan sintetik neft turşuları (SNT) qarşığı götürülmüşdür. Sintez reaksiyası iki mərhələdə aparılmışdır. Birinci mərhələdə tiokarbamid və trietilenetetramin 180°C temperaturda 5 saat müddətində azot mühitində reaksiyası aparılmış və sxem 1 üzrə 1-(2-(2-aminetyl)-amin)-etyl-imidazolidin-2-tion birləşməsi sintez edilmişdir (Sxem 1). İkinci mərhələdə



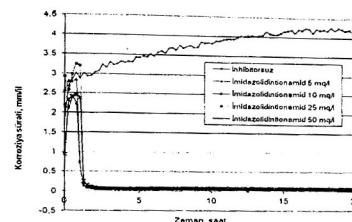
Sxem 1. İmidazolidintionamidin sintezi reaksiyalarının sxemi

Core Running programı ilə təchiz zamanında (saat), metal itkisinin (mm) - zamandan (saat) qrafik şəklində qurara təqdim edir. Korroziya tədqiqatları NaCl-in 1%-li suda məhlulunda tioimidazolidintionamidin 10, 25, 50 və 100 ppm qatılıqlı məhlullarda 20 saat müddətində 50°C-də aparılmışdır. Məhlul 0.9 bar təzyiqdə CO<sub>2</sub> ilə fasiləsiz olaraq tədqiqatın sonuna qədər doydurulur. C1018 markalı poladdan hazırlanmış elektrodların korroziyası həm inhibitorluq xassəsi tədqiq olunan tioimidazolidintionamid ilə, həm də inhibitorluq halda öyrənilmişdir. İnhibitorsuz şəraitdə 20-ci saatda korroziya strati 3.43 mm/ildir. Inhibitorun effektiviliyi aşağıdakı təhlükə hesablanır [6]:

$$Z = \frac{K_i - K_0}{K_i} \cdot 100\% \quad (1)$$

burada Z – inhibitorun effektiviliyi (faizlə), K<sub>i</sub> – C1018 markalı poladin korroziya sürətinin inhibitor iştirakında korroziya sürəti (mm/il), K<sub>0</sub> – Tədqiq olunan birləşmənin iştirakında inhibitorsuz korroziya sürəti (mm/il).

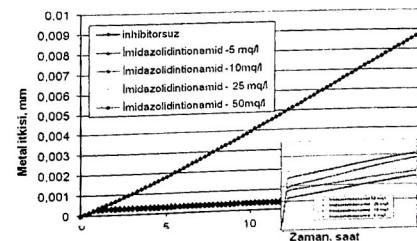
Tədqiq olunan birləşmənin iştirakında inhibitorsuz korroziya sürəti (mm/il), K<sub>0</sub> – C1018 markalı poladin korroziya sürətinin zamanından asılılıq qrafiki şəkil 1-də verilmişdir



Şəkil 1. CO<sub>2</sub> mühitində imidazolidintionamidin C1018 markalı poladin korroziyasına təsiri

İnhibitorsuz mühitdə korroziya sürəti 4.2161 mm/il-dir. Tədqiq olunan birləşmələrin isə korroziya sürəti 5-50 mg/l qatılıqla 0.0598-0.0418 mm/il arasında müvafiq olaraq azalır. Bütün qatılıqlarda imidazolidintionamid tədqiqat aparan mühitdə korroziyadan yüksək mühafizə effekti (94-99%) göstərir.

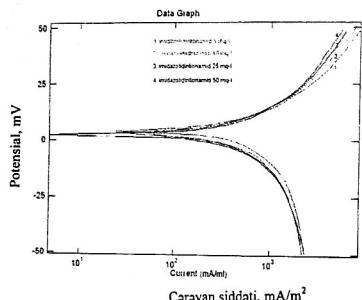
İmidazolidintionamidin müxtəlif qatılıqlarında korroziyadan mühafizə effektiinin qiymətlərində fərq az hiss olunsa da, metal itkisinin zamanından asılılıq qrafikində qatılığın artması ilə metal itkisinin azalması nəzərə çarpacıq qədər aydın görünür (şəkil 2).



Şəkil 2. Metal itkisinin zamandan asılılığı

Anod və katod reaksiyalarının potensiometrik polarizasiya tədqiqatları kinetikasını müəyyən etmək üçün aparılmış və Tafel ayrımları çəkilmişdir. CO<sub>2</sub> ilə

doydurulmuş 1%-li NaCl məhlulu mühitində həm inhibitorləsiz, həm də imidazolidintionamidin müxtəlif qatılıqlarında karbonlu poladın anod və katod polarizasiya əyriları



Şəkil 3: CO<sub>2</sub> ilə doydurulmuş 1%-li NaCl məhlulu mühitində karbonlu poladın inhibitorləsiz və inhibitorlu mühitdə potensiodinamik polaryazasiya əyriları.

Şəkil 3-də polaryazasiya əyrilarının nöticələrinə görə imidazolidintionamidin eləvə olması inhibitorləsiz mütayisədə korroziyanın carayan siddətinin ( $I_{corr}$ ) qiymətini daha aşağı qiymətə doğru yerini deyisir. Inhibitorun iştirakı korroziya potensialını ( $E_{corr}$ ) müsbət tərəfə deyisir. Nöticələr göstərir ki, tədqiq olunan birləşmə CO<sub>2</sub> ilə doydurulmuş 1%-li

NaCl məhlulunda karbonlu polad elektrodların korroziyasına inhibitorluq təsirinə malikdir və əsasən özünü qarışqı tipli inhibitor kimi göstərir.

Səthi örtülmə dərəcəsinin qiyməti, birləşmənin longitüma əmsali və adsorbsiya enerjisi aşağıdakı təsniklərlə hesablanır [6,17]:

$$\theta = \frac{K_i - K_d}{K_i} \quad (2)$$

burada  $\theta$  – səthi örtülmə dərəcəsi

$$\gamma = \frac{K_i}{K_d} \quad (3)$$

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (4)$$

burada,  $K_{ads}$  – adsorbsiya sabiti, C – inhibitorun qatılığı, mol/l. Gibbs enerjisinin ( $\Delta G_{ads}^0$ ) qiyməti aşağıdakı təsniklə hesablanır:

$$K_{ads} = \frac{1}{55} \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}^0}{RT}\right) \quad (5)$$

Birləşmənin adsorbsiya enerjisinin və səthi örtülmə dərəcəsinin hesablanmış qiymətləri cədvəl 1-də verilmişdir.

Cədvəl 1. İmidazolidintionamidin karbon turşusu korroziyasından mühafizə təsirinin nöticələri

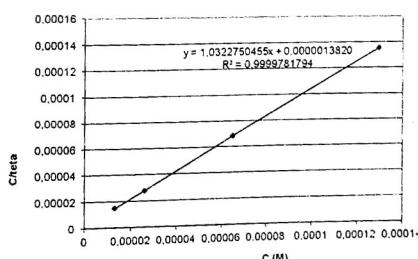
Adı	Qatılıq C, ppm	K, mm/il	Langitma əmsali, $\gamma$	Səthi örtülmə dərəcəsi, $\theta$	$\Delta G^0$ , kJ/mol	Mühafizə effekti, Z %
Inhibitorsuz	-	4.15	-	-	-	-
İmidazolidintionamid	5	0.061	68.0	0.985	-47.5	98.5
	10	0.059	70.3	0.986	-45.9	98.6
	25	0.054	76.9	0.987	-43.9	98.7
	50	0.041	101.2	0.990	-42.9	99.0

Adsorbsiya izotermiləri korroziya inhibitorlarının effektiviliyini təyin etməyə imkan verir. Elektrokimiyavi tədqiqatların nöticələri alınmış məlumatların Lenqmyur izotermi uyğun olduğunu göstərir (4). İki saat müddətində aparılmış tədqiqat məlumatları adsorbsiya tarzlığını öyrənmə üçün tamamilə kifayət edir.

İmidazolidintionamidin metal səthinə mühafizə təsirini öyrənmək məqsədi ilə imidazolidintionamidin müxtəlif qatılıqlarında Lenqmyur əyrileri qurulmuşdur. Şəkil 4-də

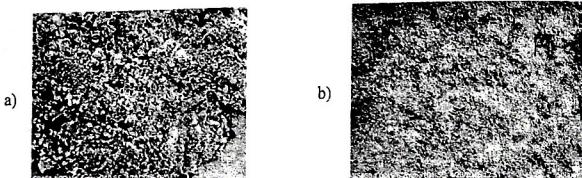
karbon turşusu korroziyasından mühafizə zamanı C/θ nisbatının qatılıqlan (C) asılılığı ssasında Lenqmyur əyriları göstərilmişdir.

Tədqiq olunan mühitdə sintez olunmuş imidazolidintionamidin adsorbsiya enerjilərinin qiymətləri -40 kJ/mol<sup>-1</sup>-dan aşağıdır. Digər tərəfdən C/θ nisbatının qatılıqlan asılılığını qurarkən əyriların demək olar ki, üst-üstə düşməsi göstərir ki, CO<sub>2</sub> ilə doydurulmuş mühitdə tədqiq olunan birləşmə metal səthində kimyevi adsorbsiya edir və Lenqmyur adsorbsiya izotermə tabe olur.



Şəkil 4. İmidazolidintionamidin müxtəlif qatılıqlarında Lenqmyur adsorbsiya izoterməsi

Həmçinin skan elektron PHILIPS imidazolidintioamidin iştirakında və firmasının istehsalı olan skan elektron inhibitorləsiz mühitdə tədqiq olunan metalin mikroskopu (SEM) vasitəsi (model XL-30) ilə səthinin morfolojiyası öyrənilmişdir (şək.5).



**Şəkil 5.** C1018 markalı poladdan hazırlanmış elektrod səthinin inhibitorlusu (a) və inhibitorlu (b) ışırakında 250 dəfə böyütülmüş fotoşəkilləri

Elektron mikroskopu üsulu materialların quruluşunun xüsusiyyətlərini, dağılmaların xarakterini, metal dənəciklərinin sərhədinin quruluşunu, kristal quruluşda defektlərin olması üzərində cixarmanın imkan verir. Səthin mikrofotoşəlləri inhibitorlusu mühitdə səthdə yaranan örtüyün quruluşunda mikrodeşiklərin və yaraların əmələ gəldiyinə təsdiq edir. Metal səthinin 250 dəfə böyütülmüş fotosəkilləri göstərir ki, mühitdə imidazolidintionamidin mühitdə iştirakı həm ümumi korroziyanı, həm də korroziya çatlarının qarşısını tamamilə dayandırır. Metal səthində mikrodeşiklər və korroziya yaralarına rast gelinir, lakin lokal da olsa korroziya izlərinə rast gelinir. Bu səbub edir ki, imidazolidintionamid birləşməsi metal səthində kimyəvi adsorbsiya edərək səthdə örtük təbəqəsi əmələ gətirir. Əmələ gelmiş örtük təbəqəsi metal səthinə aqressiv komponentlərin daxil olmasına qarşısını alır.

## NƏTİCƏLƏR

- Balaxani neftindən ayrılmış parafin-izoparafin qarışığından alınmış SNT qarışığının tiokarbamid və trietilenetetraminlə reaksiyasında imidazolidintionamid (1-(2-(2-aminet)-amin)-etyl)-imidazolidin-2-ton) birləşməsi sintez edilmişdir.
- Sintez olunmuş imidazolidintionamid qarışığının  $\text{CO}_2$  saxlayan mühitdə korroziya qarşı təsiri öyrənilmiş və müəyyən olunmuşdur ki, imidazolidintionamidin -25 və 50 ppm qatılıqlarda onun C1018 markalı poladin korroziyadan müdafiə effekti müvafiq olaraq 96 və 98% olur.
- Tafel əyrilərinin analizi göstərir ki, imidazolidintionamid poladın həm anod, həm də katod prosesini eyni dərəcədə ləngidir və bu birləşmə qarşı təpki təqib edir. Adsorbsiya enerjisinin  $-40 \text{ kJ/mol}^{-1}$ -dan aşağı olması imidazolidintionamidin metal səthində kimyəvi adsorbsiya edərək korroziyanın qarşısını aldığı göstərir.

## REFERENCES

- Cao P., Gu R., Tian Z. Surface-enhanced raman spectroscopy studies on the interaction of imidazole with a silver electrode in acetonitrile solution. *J. Phys. Chem. B.*, 2003, vol.107, issue 3, pp. 769-777.
- Dharmaraj E., Pragathiswaran C., Govindhan P., Arockia Sahayaraj P., John Amalraj A., Dharmalingam V. Corrosion inhibition of mild steel by natural product compound. *IJRPC*, 2017, vol.7, Issue 1, pp.132-137.
- Mursalov N.I., Jabrailzadeh Sh.Z., Abbasov V.M., Guliyev A.A., Guluzadeh A.G., Badalova G.N., Duzdaban Kh.R. Research into effect of imidazoline derivatives on hydrogen

- sulfide corrosion. *Kimya problemleri – Chemical Problems*. 2015, vol. 13, no. 2, pp. 159-164. (In Azerbaijan).
- Sathishkumar P., Kumaravelan V., Dhivya priya D. Comparative study of mild steel corrosion using hydrochloric acid and phosphoric acid medium with *ocimum tenuiflorum* (l) plant extract. *International journal of advanced research*, 2015, volume 3, issue 4, pp.643-651.
- Rzayeva N.Sh. Conservation liquids based on nitro-compounds, distillate T-30, and amidoamines of sunflower oil acids. *Kimya problemleri – Chemical Problems*. 2017, vol. 15, no. 2, pp. 207-210. (In Azerbaijan).
- Hmamou Ben D., Salghi R., Zarrouk A., Zarrok H., Assouag M., Hammouti B., Al-Deyab S.S., Hezzat El M. Inhibition of carbon steel corrosion in phosphoric acid solution by Alizarin, *Der Pharmacia Lettre*, 2013, vol. 5, issue 2, pp.135-142.
- Shaker N.O., Badr E.E., Kandeel E.M. Adsorption and inhibitive properties of fatty imidazoline surfactants on mild steel, *Der Chemica Sinica*, 2011, vol.2, issue 4, pp. 26-35.
- El Maghraby A.A., Soror T.Y. Quaternary ammonium salt as effective corrosion inhibitor for carbon steel dissolution in sulphuric acid media. *Advances in Applied Science Research*, 2010, vol.1, issue 2, pp.143-155.
- Al-Sammaraie A.M.A., Al-Saade Kh.A., Al-Amery M.H.A. Synthesis and characterization of benzothiazol derivative as a corrosion inhibitor for carbon steel in seawater. *Materials Sciences and Applications*. 2015,vol.6, pp. 681-693.
- Yu L., Deng Y., Cao J. Regioselective synthesis of highly substituted imidazoles via the sequential reaction of allenyl sulfonamides and amines. *J. Org. Chem.*, 2015, vol.80, issue 9, pp. 4729-4735
- Abbasov V.M., Mursalov N.I., Dzhabrailzadeh Sh.Z., Alieva L.I., Rzaeva N.Sh., Talybov A.G. Synthesis of S-containing imidazolines and the study of their anti-corrosion action in co2 saturated solutions. *Processes of Petrochemistry and Oil Refining*, 2014, vol. 15, no. 4 (60), pp. 293-300. (In Azerbaijan).
- Abdel Hameed R.S., Shamroukh Ahmed H., Abdallah M. Synthesis, evaluation of pyrazolo[3,4-d]pyrimidinone derivatives as corrosion inhibitors for carbon steel in 1 M HCl acidic medium. *Jokull Journal*, 2016, vol 66, no. 2, pp. 24-47.
- Saleh Kh.A., Mohammed M. Kh. Inhibition and adsorption actions of nano curcumin for corrosion of carbon steel alloy in 3.5% NaCl solution. *International Journal of ChemTech Research*, 2017, vol.10, issue 3, pp. 515-529.
- Wahyuningrum D., Achmad S., Syah Y.M., Buchari, Ariwahjoedi B. The Synthesis of imidazoline derivative compounds as corrosion inhibitor towards carbon steel in 1% NaCl solution, *ITB J. Sci.*, 2008, vol. 40 A, no. 1, pp. 33-48.
- Popova A., Christov M., Raicheva S., Sokolova E. Adsorption and inhibitive properties of benzimidazole derivatives in acid mild steel corrosion, *Corrosion Science*, 2004, vol.46, Issue 6, pp.1333-1350
- Ramachandran S., Jovancevic V. Molecular modelling of the inhibition of mild steel carbon dioxide corrosion by imidazolines. *Corrosion*, 1999, vol.55, issue 33, pp. 259-267.
- Chen Guo-hao, Zhao Jing-mao. Corrosion inhibition of imidazoline derivates with benzene rings on mild steel in  $\text{CO}_2$ -saturated brine solution. *Chem. Res. Chinese Universities*. 2012, vol. 28, issue 4, pp. 691—695.

**INHIBITING EFFECT OF IMIDAZOLIDINE THIONAMIDE ON CORROSION OF  
SOFT STEEL IN CO<sub>2</sub>-CONTAINING MEDIUM**

N.I. Mursalov

Y.H. Mammadaliyev Institute of Petrochemical Processes  
National Academy of Sciences of Azerbaijan  
30 Khojaly Ave., Baku AZ 1025; e-mail: [nizamimursalov@mail.ru](mailto:nizamimursalov@mail.ru)

*An imidazolidine thionamide compound was synthesized on the basis of 1- (2 - ((2-amineethyl)-amine)-ethyl)-imidazolidine-2-thione obtained from the reaction of thiocarbamide and triethylenetetramine at 1800°C and a mixture of synthetic naphthenic acids derived from the paraffin-isoparaffin mixture separated from Balakhani oil. An effect of the obtained imidazolidine thioneamide on the corrosion of steel grade C1018 in the CO<sub>2</sub> environment was studied. It found that the effect of protection of imidazolidinethioneamide at concentrations of 25 and 50 ppm made up 96 and 98%. Analysis of polarization curves of steel C1018 imidazolidinethioneamide at different concentrations shows that imidazolidinethioneamide inhibits both the anodic and cathodic process of steel.*

*The adsorption energy below -40 kJ / mol<sup>1</sup> shows that imidazolidinethioneamide is chemisorbed on the metal surface. Analysis of the metal surface through the scanning electron microscopy shows that with the participation of imidazolidinedioneamide in CO<sub>2</sub> medium no microcracks and corrosion damage are found on the metal surface.*

**Keywords:** CO<sub>2</sub> corrosion, corrosion inhibitor, polarization, adsorption energy, scanning electron microscopy.

**ИНГИБИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ИМИДАЗОЛИДИНТИОНАМИДА НА ПРОЦЕСС  
КОРРОЗИИ МЯГКОЙ СТАЛИ В CO<sub>2</sub> СОДЕРЖАЩЕЙ СРЕДЕ**

Н.И. Мурсалов

Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева  
Национальной АН Азербайджана  
AZ 1025, г.Баку, пр.Ходжасалы 30; e-mail: [nizamimursalov@mail.ru](mailto:nizamimursalov@mail.ru)

Синтезировано соединение имидазолидинтионамида на основе 1-(2-((2-аминэтил)-амин)-этил)-имидазолидин-2-тиона, полученного реакцией тиокарбамида и триэтиленететрамина при 180<sup>0</sup>С и смеси синтетических нафтеновых кислот, полученных из парафин-изопарафиновой смеси отделенной от Балаханской нефти. Исследовано влияние полученного имидазолидинтионамида на коррозию стали марки C1018 в среде CO<sub>2</sub>. Установлено, что эффект защиты имидазолидинтионамида при концентрациях 25 и 50 ppm составляет 96 и 98%. Анализ поляризационных кривых стали марки C1018 имидазолидинтионамида при различных концентрациях показывает, что имидазолидинтионамид тормозит как анодный, так и катодный процесс стали. Энергия адсорбции ниже -40 кДж/моль<sup>1</sup> показывает, что имидазолидинтионамид хемосорбируется на поверхности металла. Анализ металлической поверхности с помощью сканирующей электронной микроскопии показывает, что при участии имидазолидинтионамида в среде CO<sub>2</sub> на поверхности металла не встречаются микротрешины и коррозионные повреждения.

**Ключевые слова:** углекислотная коррозия, ингибитор коррозии, поляризация, энергия адсорбции, сканирующая электронная микроскопия