

Sis-(2-((1h-benzo[d][1,2,3]triazol-1-il)metil)-1,3-dioksalan-4-il)metil benzoatın sirkə və xlorid duzlarının alınması və tədqiq

Ü.E. Həsənova

"Neftqazemittədqiqatlayihə" Institutu

e-mail: ulviyye_e@mail.ru

Açar sözlər: biosid, korroziya inhibitoru, benzotriazol, lay suyu.

DOI.10.37474/0365-8554/2020-9-51-54

Получение и исследование солей уксусной и соляной кислоты *cis*-(2-((1h-бензо[d][1,2,3]триазол-1-ил)метил)-1,3-диоксалан-4-ил)метил Бензоата

У.Э. Гасанова
НИПИнефтегаз**Ключевые слова:** бицид, ингибитор коррозии, бензотриазол, пластовая вода.

Были синтезированы соли в результате реакций *cis*-(2-((1H-бензо[d][1,2,3]триазол-1-ил)метил)-1,3-диоксалан-4-ила) метил бензоата, полученного на основе бензотриазола, с уксусом (I) и соляной кислотой (II). Изучены физические и химические характеристики, а также исследованы их бицидные свойства и влияние на сероводородную коррозию в различных концентрациях. Было выявлено, что при концентрации 15 мг/л обоих реагентов степень подавления сульфатвосстанавливающих бактерий составила 100%, а защитный эффект от сероводородной коррозии – 75%.

Obtaining and investigation of the salts of *cis*-(2-((1h-benzo[d][1,2,3]triazol-1-yl)methyl)-1,3-dioxalan-4-yl)methyl benzoate with acetic and hydrochloric acid

U.E. Hasanova
"Oil-Gas Scientific Research Project" Institute**Keywords:** biocide, inhibitor corrosion, benzotriazol, produced water.

New biocides (I and II) were synthesized against corrosive bacteria as a result of the reaction of *cis*-(2-((1H-benzo[d][1,2,3]triazol-1-yl)methyl)-1,3-dioxalan-4-yl) methyl benzoate based on benzotriazole with acetic and hydrochloric acid. Their physical-chemical properties were investigated and biocidal properties studied in various concentrations, as well as the effect of reagents on hydrogen sulfide corrosion. It was specified that the protective effect of the synthesized salts from hydrogen sulfide corrosion was 75%, and the biocidal effect from microbiological corrosion was equal to 100%.

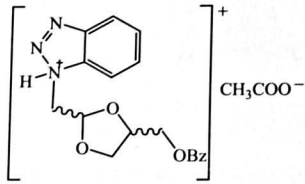
Suvurma sistemlərində neftin sıxışdırılması və lay təzyiqinin saxlanması ilə hasilatın artırılması üsulu neftqazçıxarma sənayesində geniş tətbiq olunur. Bu məqsədlə dəniz və lay sularından (neftlə birlikdə çıxan) istifadə edilir. Həmin suların yüksək korroziya aqressivliyi (yüksək duzluluq, həll olmuş oksigen (O_2), karbon qazı (CO_2), hidrogen-sulfid (H_2S)) [1], korroziya törədici sulfat-reduksiyaedici bakteriyalar (SRB) – APB, FeB, KOB, TionB və s. səbəbindən suvurma sistemləri və neft-mədən avadanlığında daxili korroziyanın baş verməsi avadanlığın vaxtından tez sıradan çıxmasına və neft-qaz yataqlarının mikrobioloji çirklənməsinə (zəhərlənməsinə) səbəb olur [2, 3]. Hesablamalara görə korroziya itkilərinin 20%-i mikroorqanizmlərin metala təsiri ilə bağlıdır [4]. Mikrobioloji korroziyaya səbəb olan və çox rast gəlinən mikroorqanizmlərin bir növü də SRB-dir ki, onlar anaerob bakteriyalardır. Bu bakteriyalar sulfat ionlarını H_2S reduksiya etmək qabiliyyətinə malikdir. SRB-lər $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperaturda, pH-in 4–9.5 intervalında və 50 MPa-dan yüksək hidrostatik təzyiq altında inkişaf edib çoxala bilər [4].

Təcürbədə lay və ya dəniz sularının kimyəvi və mikrobioloji emal olunduqdan sonra istifadəsi həyata keçirilir. Bu məqsədlə müxtəlif biosid və reagentlərin istifadə olunmasına baxmayaraq yeni daha effektiv biosidlərin işlənməsi, neft və qazın hasilatı, saxlanması, eləcə də nəqli sistemlərində tətbiq olunması aktual problemlərdəndir.

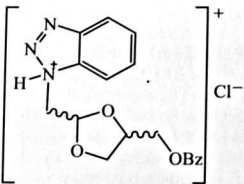
Tədqiqatın məqsədi lay təzyiqinin sabit saxlanması sistemlərində laya vurulan suların mikrobioloji təmizlənməsi üçün effektiv reagentlərin sintezi və onların "Neft Daşları" NQÇI-də 2a sayılı İrəlşdirilmiş Neft-Yığılm Məntəqəsində yerləşən

FLS sətəmizləyici qurğuda tətbiq olunmasıdır.

Təcürübi hissə. Qarışıya qoyulmuş məqsədə uyğun olaraq benzotriazol asidində yeni sis-1-((4-benzotrioximetil)-1,3-dioxolan-2-il)metil)-1H-benzo[d][1,2,3]triazol-1-ium asetat (I) və sis-1-((4-benzotrioximetil)-1,3-dioxolan-2-il)metil)-1H-benzo[d][1,2,3] triazol-1-ium xlorid (II) sintez edilmişdir.



(I)



(II)

Sintez edilmiş reagentlərin fiziki-kimyəvi xassələri öyrənilmiş və nəticələr cədvəl 1-də verilmişdir.

Reagentlərin biosid və inhibitor xassələri "Neft Daşları" NQÇ-nin 2a sayılı İrəlilədirilmiş Neft-Yığım Montajında yerləşən FLS sətəmizləyici qurğudan götürülmüş su nümunələrində yoxlanılmışdır. Bu məqsədlə ilkin olaraq su nümunələri laboratoriya şəraitində kimyəvi və mikrobioloji tədqiq edilmiş, onların tərkibində aqressiv ionların miqdarı MS-1669347-05-04 standartına əsasən təyin edilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, nümunədə kalsium ionlarının (Ca²⁺) miqdarı 0.04 q/l; maqnezium (Mg²⁺) 0.34 q/l; natrium və kalium

(Na⁺ + K⁺) 10.61–11.51 q/l; dəmir (Fe³⁺) 0.48–0.83 q/l; karbonat və hidrokarbonatlar (HCO₃⁻, CO₃²⁻) 0–3.11 q/l; sulfat ionları (SO₄²⁻) 0.021–0.271 q/l, xlorid ionları (Cl⁻) 15.24–16.31 q/l təşkil edir.

Su nümunələrində H₂S-in miqdarı yodometrik üsulla təyin edilmiş, OCT 39-234–89 standartına əsasən aşağıdakı düsturla müəyyən olunmuşdur:

$$C_s = \frac{17040 \cdot (V_1 \cdot K_1 - V_2 \cdot K_2) \cdot K_3 \cdot N}{V_1}$$

burada V₁ – əlavə olunan yodun miqdarı, ml; K₁ – yodun qatılığını düzgün ifadə etmək üçün düzəliş əmsali; V₂ – əks titrlənməyə sərf olunan tioulsulfatın miqdarı, ml; K₂ – tioulsulfatın qatılığını düzgün ifadə etmək üçün düzəliş əmsali; N – titrlənməyə sərf olunan tioulsulfat və ya yod məhlullarının normalılığı; V₃ – analiz üçün götürülmüş su nümunəsinin miqdarı, ml.

Hydrogen-sulfidin miqdarının 29.5–41 mq/l intervalında olduğu müəyyən edilmişdir.

Lay suyunda SRB-lərin miqdarı isə NACE TMO194-2014 ("Field Monitoring of Bacterial Growth in Oil and Gas Systems") standartına əsasən öyrənilmişdir. Su nümunələrində ilkin və biosid tətbiq etdikdən sonra bakteriyaların miqdarı və biosidlərin təsiretmə müddəti təyin edilmişdir. Bunun üçün istifadə olunan selektiv mühitin tərkibi, Postgeyt B q/l: 1 – NH₄Cl; 0.5 – K₂HPO₄; 2 – MgSO₄·7H₂O; 1 – CaSO₄; 0.5 – FeSO₄·7H₂O; 25 – NaCl, 1 – maya ekstraktı; 3.5 ml Na laktat (60%); 0.1 q askorbin turşusu; 0.1 q tiolqolik turşusundan ibarət olmuşdur. Mikroorqanizmlərin mövcudluğu su nümunəsinin Postgeyt mühitində əkilmə yolu ilə təyin edilmişdir.

SRB-nin miqdarını müəyyən etmək üçün tədqiq ediləcək su nümunəsindən 1 ml götürülərək steril qapaqlı şüşə qaba tökülür və üzərinə 9 ml Postgeyt mühiti əlavə edilir. Beş daqiqə qarışdırıldıqdan sonra mikroorqanizmlərin mövcud olduğu birinci durulaşma məhlul alınır. Dürüldürülmüş məhluldan steril pipetlə 1 ml maye götürülərək qida mühitinə keçirilir və bu ikinci durulaşma adlanır. Bu ardıcılıqla digər 1:100, 1:10000 və s. durulaşma aparılır. Əkilmə prosesi başa çatdıqdan

sonra nümunə olan bütün qablar 32 °C temperaturda 15 gün müddətinə inkubasiya olunur. Bu müddət bitdikdə bakteriyaların mövcud olması yoluxmuş qida mühitinin dəyişməsinə əsasən təyin olunur. SRB-lərin mövcudluğu dəmir-sulfid çöküntüsünün məhsuldarlığı ilə müəyyən edilmişdir.

Bakteriya hüceyrələrinin miqdarı aşağıdakı düsturla hesablanır:

$$M = \frac{10^{n-1}}{V}$$

burada 10 – durulaşma əmsali; n – bakteriyaların artımı qeyd olunan sonuncu şüşə qabda aparılan əkmənin durulaşmasının sıra nömrəsi; V – tədqiq olunan suyun əkilmə üçün götürülmüş miqdarıdır, ml.

Mikrobioloji analiz nəticələrinə əsasən, bu nümunələrdə SRB-nin miqdarı 10⁶ hüce/ml həddindədir.

Analiz nəticələrindən məlum olmuşdur ki, su nümunələrində həm H₂S-in miqdarı, həm də korroziya törədici bakteriyaların miqdarı yüksəkdir. Mikroorqanizmlərlə zəngin olan belə suların lay təzyiqinin saxlanılması məqsədilə laylara vurulması yolverilməzdir. Belə suların tərkibində olan bakteriyaları məhv etmək üçün xüsusi reagentlərin (biosid) istifadə olunması zəruridir. Müəyyən olunmuşdur ki, yalnız biosidlərlə tam emal edilmiş lay suları lay təzyiqinin saxlanılması sistemlərində istifadə oluna bilər.

Bu məqsədlə sintez edilmiş reagentlərin müxtəlif qatılıqlarda həm biosid, həm də H₂S korroziyasına qarşı təsiri öyrənilmişdir.

Sintez olunmuş reagentlərin bakterisid xassələri göstərir ki, onlar münbit Postgeyt qida mühitində SRB-lərin miqdarını əhəmiyyətli dərəcədə azaldır (cədvəl 2, şəkil). Cədvəl 2-dən göründüyü kimi 515 mq/l qatılıqda biosid təsiri yoxlanılmış reagentlər SRB-yə qarşı 15 mq/l qatılıqda 100% mühafizə effekti göstərmişdir.

Biosidlərin H₂S korroziyasına qarşı mühafizə effekti otaq temperaturunda məlum metodikaya əsasən OCT-9.905–87-yə uyğun aparılmışdır. Tədqiqat üçün Cr-20 markalı 50 x 50 x 0.3 mm ölçülü, poladdan hazırlanmış lövhələrdən istifadə olunmuşdur. İstifadədən əvvəl nümunələr təmizlənmiş, şlifləyici dəzgahda cilalanmış, asetonla yağsızlaşdırılmış, qurudulmuş və 5·10⁻⁵ q dəqiqlikdə analitik tarazıda çəkilmişdir. Sınaqdan sonra nümunələr tərkibində 1 q/l urotropin və 1 q/l KJ olan 15%-li HCl ilə işlənmişdir. Yuyulub filtr kağızı ilə qurularaq eksikatora 1 saat saxlanılmış

Cədvəl 1

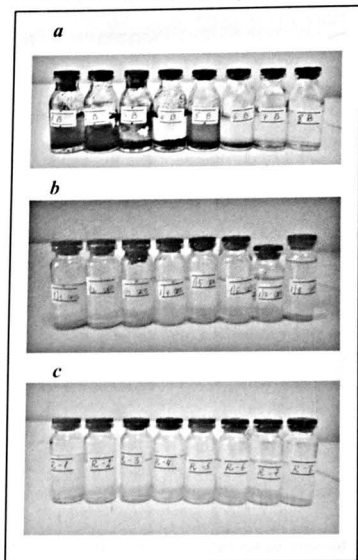
Göstəricilər	I	II
Rəng	Tünd qəhvəyi	Qəhvəyi
Sıxlıq 20 °C-də, kq/m ³	852.3–873.4	874.3–862.1
Donma temperaturu, °C	-20°C-dən aşağı	-20°C-dən aşağı
Kinematik özlülük, 20 °C-də, mm ² /s	10–15	10–12
pH	7–8	7–8

Cədvəl 2

Nümunənin götürüldüyü yer	SRB-nin miqdarı		Reagentin qatılığı, mq/l	Inhibitorsuz	Korroziya ətrafı, q
	I	II			
FLS sətəmizləyici qurğu	10 ⁶	10 ⁶	5	10	10 ⁶
	10 ⁵	10 ⁵	10	10	10 ⁶
	10 ⁴	10 ⁴	15	15	10 ⁶

Cədvəl 3

Nümunənin götürüldüyü yer	Reagentin qatılığı, mq/l	Korroziya ətrafı, q	Metal itlik, q	Mühafizə effekti, %	Langinə əməli	SRB-nin miqdarı		Mühafizə effekti, %
						I	II	
FLS sətəmizləyici qurğu	Inhibitorsuz	1.256	0.0101	-	-	10 ⁶	10 ⁶	-
	5	0.6870	0.0049	45.3	1.82	10 ⁶	0.6028	2.08
	10	0.5890	2.13	53.1	2.13	10 ⁶	0.0038	0.4647
15	0.3931	3.2	68.7	68.7	3.2	0.0025	0.314	4



Benzotriazole əsaslı bakterisid-inhibitorun SRB-lərə qarşı təsiri:

a – biosid əlavə olunmadıqda; *b* – I əlavə olunduqdan sonra (15 mq/l) bakteriyaların miqdarı, *c* – II əlavə olunduqdan sonra (15 mq/l) bakteriyaların miqdarı

əvəzində analitik təzadla çəkilərək kütlə fərqi müəyyən olunmuşdur. Korroziyanın sürəti V_x nümunələrin kütlə itkisinə əsasən hesablanmışdır:

$$V_x = \frac{m_2 - m_1}{S \cdot t}$$

burada m_1 , m_2 – metalın tədqiqatdan əvvəlki və sonrakı kütlələri, q ; S – nümunə səthinin sahəsi, m^2 ; t – tədqiqat müddətidir, saat.

Reagentin H_2S korroziyasına qarşı mühafizə effekti Z aşağıdakı düstura əsasən hesablanmışdır:

$$Z = \frac{(V_{k_0} - V_{k_1})}{V_{k_0}} \cdot 100,$$

burada V_{k_0} , V_{k_1} – inhibirləşdirilmiş və inhibirləşdirilməmiş mühitdə korroziya sürətidir, $qm^2 \cdot s^{-1}$.

Tədqiqatın nəticələri cədvəl 3-də verilmişdir. Göründüyü kimi, I üçün 15 mq/l qatılıqda H_2S korroziyasına qarşı mühafizə effekti maksimum 68.7 % olmuş, korroziya sürəti 3.2 dəfə azalmışdır. II üçün H_2S korroziyasına qarşı mühafizə effekti 15 mq/l qatılıqda 75 %, ləngimə əmsalı isə 4 olmuşdur.

Nəticə

Sis-(2-((1H-benzo[d][1,2,3]triazol-1-il)metil)-1,3-dioksalan-4-il) metil benzoatın sirkə və xlorid törəşu ilə reaksiyasından korroziya törədən bakteriyalara qarşı yeni biosidlər (I və II) sintez edilmiş və fiziki-kimyəvi xassələri öyrənilmişdir. Onların laboratoriya şəraitində müxtəlif qatılıqlarda həm biosid xassələri, həm də H_2S korroziyasına qarşı təsirləri tədqiq edilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, sintez edilmiş reagentlərin H_2S korroziyasına qarşı mühafizə effekti 69–75 %, mikrobioloji korroziyaya qarşı biosid təsiri isə maksimum – 100 % təşkil etmişdir.

Ədəbiyyat siyahısı

1. Chang Y. et al. A method for controlling hydrogen sulphide in water by adding solid phase oxygen. – Bioresource Technology, 2007, 98, pp. 478–483.
2. Anna T., Joanna B., Wiesław W., Piotr K. Biocide testing for the application in the oil and gas industry. – Agh drilling, Oil, Gas, v. 32, 2015, No 2, pp. 245–253.
3. Atlas R.M., Bartha R. Microbial ecology. Fundamentals and applications. 3rd Ed. USA. – The Benjamin / Cummings Publishing Comp. Inc., 1993, p. 563.
4. Barton LL, Tomei FA. Characteristics and activities of sulfate-reducing bacteria in sulfate-reducing bacteria, Barton LL (ed.), Biotechnology Handbooks, v. 8, Plenum Press, New York, 1995.
5. Stott JFD. Assessment and control of microbially induced corrosion. Metals and Materials, 1988, p. 224–229.

References

1. Chang Y. et al. A method for controlling hydrogen sulphide in water by adding solid phase oxygen. – Bioresource Technology, 2007, 98, pp. 478–483.
2. Anna T., Joanna B., Wiesław W., Piotr K. Biocide testing for the application in the oil and gas industry. – Agh drilling, Oil, Gas, v. 32, 2015, No 2, pp. 245–253.
3. Atlas R.M., Bartha R. Microbial ecology. Fundamentals and applications. 3rd Ed. USA. – The Benjamin / Cummings Publishing Comp. Inc., 1993, p. 563.
4. Barton LL, Tomei FA. Characteristics and activities of sulfate-reducing bacteria in sulfate-reducing bacteria, Barton LL (ed.), Biotechnology Handbooks, v. 8, Plenum Press, New York, 1995.
5. Stott JFD. Assessment and control of microbially induced corrosion. Metals and Materials, 1988, p. 224–229.