



ROSİN TÜREVLERİ ve KOROZYON

ROSİN TÜREVLERİNİN KOROZYON İNHİBİTÖRÜ
FORMÜLASYONLARINDAKİ YERİ

ÖZET

Çivi paslanmıştır, somun vida pastan dönmez, Gemi, yat, kayak tuzlu suya direnmeye çalışır paslanmamak için.. Korozyonla uğraşı ayrı bir birikim, uğraşı ve tecrübe gerektirir. Çözüm uzman mühendislerimizde...

Kim Müh. M. Emin GÜLE

ROSİN TÜREVLERİNİN KOROZYON İNHİBİTÖRÜ FORMÜLASYONLARINDAKİ YERİ

Önsöz

*İnhibitör kavramı bilimde çok farklı yerlerde karşımıza çıkmaktadır. İnhibitör nedir sorusuna tıp, kimya, biyoloji gibi farklı alanlarda cevap vermek mümkün değildir. Ancak hepsinde inhibitörün temel tanımı aynıdır. Kimyasal reaksiyonların etkinliğini azaltan maddelere **inhibitör** denir. Enzim inhibitörleri enzimlere bağlanarak reaksiyonların gerçekleşmesini yavaşlatır. İnhibitörler esas olarak kimyanın konusudur. Çünkü ana işlevleri kimyasal reaksiyonları yavaşlatmak veya durdurmaktır. Kimyada birçok reaksiyonun kendine özgü inhibitörleri vardır. Kimyasal reaksiyonların etkinliğini azaltan ve enzimlerin hedef moleküle bağlanmasını önleyen etkiye inhibitör etki denmektedir.*

İnhibitör Nerelerde Kullanılır?

İnhibitör kavramı tıpta önemli bir kavramdır. Çünkü birçok ilacın çalışma mekanizması belirli enzimleri inhibe etmek üzerine kurulmuştur. Çünkü insan vücudundaki bütün tepkimeler belirli enzimlerin kontrolünde gerçekleşmektedir. Bu yazıda kolofandan bahsetmemizin nedeni "GUM NAVAL STORES" adı altında gemi yapım (kalafat-boya) malzemeleri olarak ad bulmasıdır. Bir diğer deyişle, belirli yerlerin kaplanarak dış etkilere korozyona karşı temas ettiği yüzeyin korunmasıdır. Bu konuda hakikaten çok değerli uzman arkadaşlarımız, dostlarımız ve mühendislerimiz var. Burada kolofanın Korozyon dünyasındaki yerini perçinlemeye çalışmak istememiz. Buna istekliğimizin nedeni, Kolofan ve derivatlarının Türkiye'de üretilebilir olması, yok olmaya yüz tutan değerlerimizi tekrar gün ışığına çıkarmak. En önemlisi dünyanın fosil ürünlerden uzaklaşıp, doğal yenilenebilir ürünlere kucak açmasıdır. Toprağımızın, güneşimizin, ormanımızın, çam ağacımızın bize sunduğu nimeti, sentetikler karşısında tercih etmemiz olacaktır. Doğal ürünler olarak, kolofanı, bir dizi biyo bazlı yüzey aktif maddenin sentezi ve karakterizasyonunu araştırmak ve uygulama hedefini geliştirmek olmalıdır. Burada verilen bir örnek çalışmada; RPEG600 ve RLA-PEG600 bileşiklerinin çelik yüzey üzerindeki korozyon önleme davranışı, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve elektrokimyasal polarizasyon ölçümleri ile araştırılmıştır. Elektrokimyasal veriler, her iki bileşiğin anodik ve katodik reaksiyonu baskıladığını ve esasen karışık tipte bir inhibitör olarak işlev gördüğünü göstermektedir. Sonuçlar, çeliğin korozyon inhibisyonunun büyük ölçüde moleküler yapıya ve inhibitörlerin konsantrasyonuna bağlı olduğunu gösterdiği deneylerle ve ölçümlerle sabitlenmiştir.

1. Giriş

Rosin, çam ağaçlarından elde edilen biyo bazlı polimerlerden biridir. Kimyasal bileşim esas olarak % 90 reçine asitleri ve terebentin gibi % 10 asidik olmayan reçineli malzemelerden oluşur. Son zamanlarda kağıt boyutlandırma, kaplamalar ve ilaç salımı gibi sürekli uygulamalar için yeni bir malzeme olarak kullanılmaktadır [1-10]. Reçine kimyasal yapısı, sırasıyla doymamış çift bağların veya karboksilik grubun epoksidasyonu veya esterleştirilmesi ile modifiye edildi. Diğer yandan, konjuge rosin asit çift bağlarının izomerleştirilmesi, Diels Alder reaksiyonlarında dien olarak reaksiyonlarını sağlar [11-14]. Diels Alder reaksiyonu kullanılarak reçine asidinin işlevselliği, reçinenin endüstriyel uygulamalarını arttırdı [15].



Sürfaktan sentezinde doğal olarak oluşan hammaddelerin kullanımının, daha iyi biyolojik olarak bozunabilirliğe sahip yeni sürfaktan tipleri temin etmesi beklenmektedir. Ayrıca, uzun vadeli sürdürülebilir üretim elde etmek için gereklidir. Yenilenebilir kaynakların kullanılması gerekli olacaktır [16]. Önceki çalışmalarımızda, katyonik, anionik ve noniyonik yüzey aktif cisimleri hazırlamayı başardık ve karbon çeliğine asit veya tuzların adsorbe olma kabiliyetine sahip oldukları için karbon çelik alaşımları için petrol katkı maddeleri ve korozyon inhibitörleri olarak kullandık [17-24]. Farklı sayıda oksitlen

birimine sahip N, N-polioksietilen dehidroabietylaminlerin reçine esaslı noniyonik sürfaktanları da korozyon önleyici aktivite göstermiştir [25]. Önceki çalışmalar, hidrofobik grupların uzunluklarını değiştirmeden reçine bazlı yüzey aktif cisimlerini hazırlamayı amaçlamaktadır. Diels Alder

reaksiyonunda dienofil olarak konjuge olmayan yağ asitleri kullanılan bazı raporlar vardır [26-30]. Reçine asit ve yağ asitleri arasında Diels Alder eklentilerini hazırlamak için daha önce yapılmış bir çalışma yoktur. Rosin asitler, doğal kökenli sürfaktanların sentezi için kullanılabilen trisiklik bir hidrofenaneteren yapısına sahip yeni bir hidrofobik grup kaynağıdır. Mevcut çalışmanın amacı, lineer alkil gruplarıyla reçinenin hidrofobik kısmını arttırmak için linoleik asitli reçine asidi eklentilerini hazırlamak, ardından yeni noniyonik yüzey aktif cisimleri hazırlamak için polietilen glikol ile esterleştirmektir. Hazırlanan noniyonik sürfaktanların, asidik ortamdaki karbon çeliği alaşımları için korozyon inhibitörleri olarak uygulanması, bu çalışmanın bir diğer amacı olduğu belirtilmiştir.

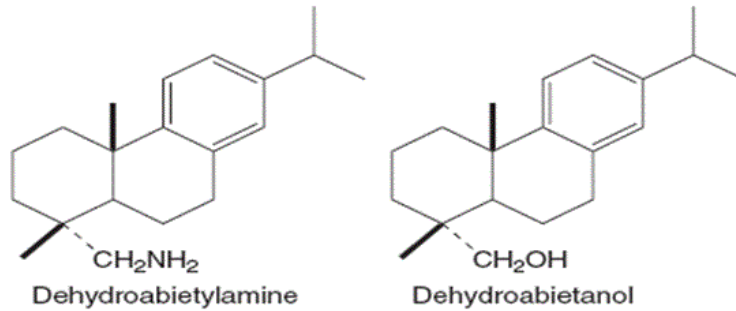


Deneyisel veri ve sonuçlarına geçmeden önce kısa bir hatırlatma yapacak olursak;

1-Rosin Türevlerinden Korozyon İnhibitörleri

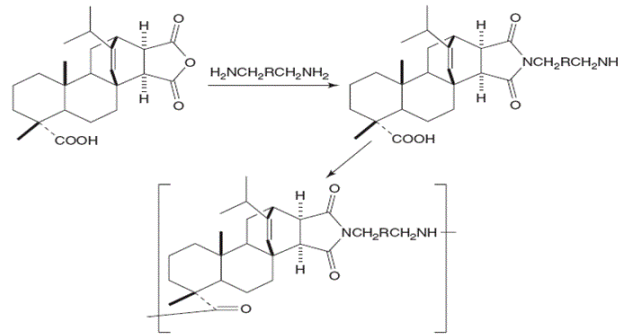
Boru hatları ve üretim ekipmanlarının korozyonu, petrol üretimi ve araştırması sırasında, gemicilikte denizdeki korozyon, karşılaşılan en önemli sorunlardan biridir. Doğal malzemelerden türetilen veya bunlara dayanan korozyon inhibitörlerinin sentezi büyük ilgi görmüştür [88,89]. Atta ve diğerleri [90], çelik için korozyon inhibitörleri olarak reçine maleik anhidrit ilave maddesinden türetilen yeni doymamış polyesterleri piyasaya sürdü.

Ayrıca, Dehidroabietylamin (Şekil 1) ve karşılık gelen amonyum tuzları, katyonik flotasyon ajanlarından antioksidanlara, fungusitlere ve korozyon önleyici maddelere kadar çok çeşitli kullanım alanları bulmaktadır [5].



Şekil 1: Dehidroabietil amin ve dehidroabietanolün yapıları

Son zamanlarda, Şekil 2'de tarif edilenlere yapısal olarak eşdeğer suda çözünür poliamidler ve poli (amid-imidler) ve polihidroksiimidler [91] karbon çeliği için korozyon inhibitörleri olarak önerilmiştir.



Şekil 2: Reçine bazlı poli (amid-imid) sentezi ve polikondensasyonu

Deniz altı suyunda alüminyum ve çeliğin korozyon oranları üzerindeki suda çözünür reçine bazlı inhibitör formülasyonunun korozyon önleme etkinliği araştırılmış. Korozyon oranları, geliştiricinin

önerdiği dozajlarda yapay deniz suyunu içeren inhibitörlere uzun süre daldırıldıktan sonra numunelerin ağırlık kaybı ile ölçülmüştür [92]. Neticeler yüz güldürücüdür.

2014 yılında yayınlanan bu deneysel çalışmaya göz atacak olursak

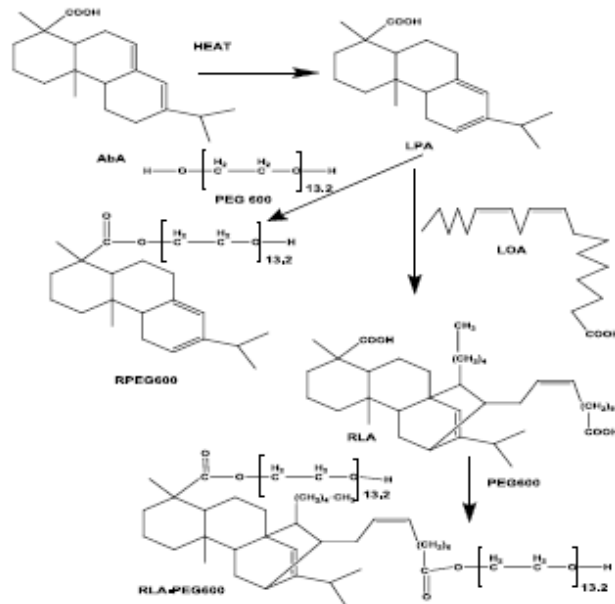
SYNTHESIS OF BIO-BASED CORROSION INHIBITORS BASED ON ROSIN FOR LINE-PIPE STEEL

A. M. ATTA^{a,b*}, G. A. EL-MAHDY^{a, c}, A.M. ELSAEED^b, H. A. AL-LOHEDAN^a,

2. Deneysel çalışmalardan örnek

2.1 Malzemeler

Rosin asitleri, sakız rosininin ana bileşenidir. Reçinenin Yumuşama noktası ve asit sayısı dahil fiziksel özellikleri, sırasıyla 161 ° C ve 183 mg KOH / g reçine asididir. Bazı önemli reçine asitleri izomerlerinin yapıları, abietik, levopimarik, palustrik, neoabietik, delyrobietik, dihidroabietik ve tetrahydroabietik asitleri içerir. Mevcut çalışmada, rosin leveopimarik asit (LPA) üretmek için azot atmosferinde 150 ° C'de 4 saat ve 200 ° C'de 0.5 saat ısıtıldı. Linoleik asit (LA), p-toluen sülfonik asit (PTSA), poli (etilen glikol), PEG, PEG 400 ve PEG 600 olarak belirlenmiş molekül ağırlığı 600 g / mol Aldrich Chemicals Co.'dan (ABD) temin edildi ve Alınan. Korozyon testleri, aşağıdaki kimyasal bileşime (ağırlıkça%) sahip bir karbon çelik sac üzerinde gerçekleştirildi: % 0.3 C, % 0.02 Si, % 0.03 Mn, % 0.045 Sn, % 0.04 P ve geri kalan Fe. Aynı kimyasal bileşime sahip bir çelik disk, tüm elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan 0.785 cm² açıkta kalan yüzey alanına sahip Teflon'a monte edilmiştir. Çelik bir numune, çalışan bir elektrot (WE) gibi davranır ve bir karşı elektrot (CE) olarak bir platin levha ile birlikte bir referans elektrot (RE) olarak doymuş bir kalomel elektrot (SCE) kullanılmıştır. Hazırlanan elektrot, farklı derecelerde silikon karbür kağıtlarla mekanik olarak parlatıldı, taze bir oksit içermeyen yüzey elde etmek için etanol içinde yağdan arındırıldı, iki damıtılmış su ile yıkandı ve oda sıcaklığında kurutuldu.



Şekil 3: RPEG600 ve RLA-PEG600'ün reaksiyon prosedürü



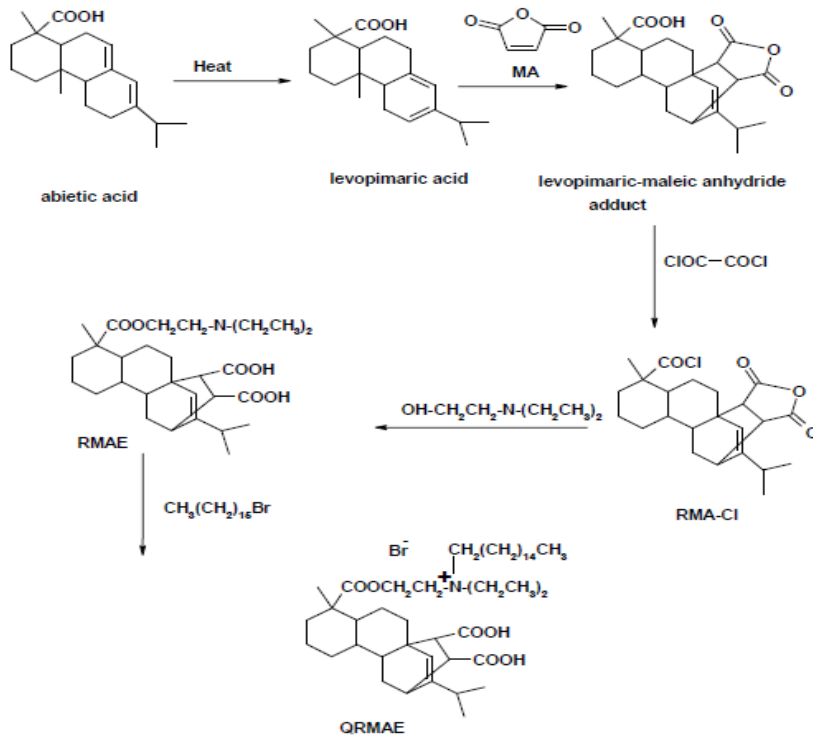
2013 yılında yayınlanan deneysel bir makalede

kolofanla ilgili hemen aynı olumlu yaklaşımları görüyoruz

Application of Highly Surface Active Cationic Surfactants Based on Rosin as Corrosion Inhibitor for Tubing Steel During Acidization of Petroleum Oil and Gas Wells

Ayman M. Atta*, Gamal A. El-Mahdy, Amro K. F. Dyab, and Hamad A. Allohedan

Çam ağacından dayanaklı, tükenmez bir hammadde olan Rosin, katyonik yüzey aktif cisimlerinin hazırlanması için bir hammadde olarak kullanılması nedeniyle büyük ilgi görmüştür. Düşük maliyetli ve yüksek saflıkta elde edilebilen sakız reçine ve maleik anhidrit arasındaki Diels-Alder reaksiyonundan elde edilen en önemli reçine türevlerinden biri olan maleopimarik asit (MPA) ve katyonik yüzey aktif maddelerin hazırlanması için ara bileşik olarak kullanılır. MPA, QRMAE katyonik yüzey aktif cismini elde etmek üzere heksadesilbromid ile kuaternize edilen reçine ester hazırlamak için oksalil klorür ve 2-dietiletanolamin ile reaksiyona sokuldu. Bu reçine türevlerinin yapısı ve özellikleri FT-IR ve ¹H NMR ile karakterize edildi. Sonuçlar MPA ve QRMAE' nin yüksek saflıkta olduğunu gösterdi. Hazırlanan QRMAE yüzey aktif cisminin yüzey aktivitesi, su / hava arayüzünde hazırlanan yüzey aktif cisimlerinin mikelleşmesini ve adsorpsiyonunu ölçmek için su ve 1 M HCl içinde değerlendirildi. Sonuçlar katyonik türevin karbon çeliğinin korozyonunu inhibe ettiğini ve inhibisyonunun derecesinin konsantrasyona bağlı olduğunu gösterdi. Potansiyodinamik polarizasyon araştırmaları, katyonik maddenin karışık tipte bir inhibitör görevi gördüğünü ortaya koymuştur. İnhibisyon verimi, 250 ppm'de % 92'ye ulaşmak için katyonik konsantrasyonu ile artar.



Şema 4. QRMAE katyonik yüzey aktif cismini elde etmek için reaksiyon şeması.

3. SONUÇLAR

1. Diels-Alder reaction, tek aşamalı bir reaksiyonda organik sentez reaksiyonları oluşturan en önemli C-C bağlarından biridir ve beş, altı ve yedi üyeli karbosikllerin ve heterosikllerin regio- ve stereoselektif olarak yapılmasını sağlar^[31]. Doymamış yağ asitleri için bu siklokatılımın sadece birkaç örneği tarif edilmiştir. Reaksiyon, çift bağların konjugasyonu ile konjenik aside dönüştürülmüş linoleik veya linolenik asitler gibi konjuge olmayan yağ asitlerinin, elektron çekici gruplarla yüksek sıcaklıkta Diels-Alder reaksiyonlarına maruz kalmasına dayanmaktadır^[32]. Leveopimarik asidin dienler ve yağ asidi türevi difenofiller olarak Diels-Alder siklokatılma reaksiyonları henüz rapor edilmemiştir. Bu bağlamda, mevcut çalışma modifiye edilmiş rosin ester ve yağ asidi arasındaki Diels-Alder reaksiyonundan biyobazlı bir yüzey aktif cismi hazırlamayı amaçlamaktadır. Diels-Alder reaksiyonunun doymamış yağ asitleri ile bu uzantıları bu katkıda ele alınmaktadır. Azot altında 150 ° C'de herhangi bir çözücü içermeyen reçine ile linoleik asidin Diels-Alder ilavesi, 2 saatlik bir reaksiyon süresinden sonra Diels-Alder eklentisini, % 78 yalıtılmış verimle verdi (Şema 3).

2. Yüzey aktivite verileri, hazırlanan QRMAE katyonik yüzey aktif cisminin, hava / su ara-yüzünden daha fazla metal sıvı ara-yüzünde adsorbe etme eğilimini yansıtabilecek sulu çözeltiden daha büyük hacimli İM HC1 çözeltisinde mikelleştirmeyi tercih ettiğini gösterdi.

3. Katyonik moleküller, 1 M HC1'de karbon çeliğinin korozyonu için mükemmel inhibisyon özellikleri gösterir ve inhibisyon konsantrasyonu arttıkça inhibisyon etkinliği artar.

4. EIS sonuçları, yük transfer direnci değerinin inhibitör konsantrasyonunu artırarak artma eğiliminde olduğunu göstermektedir.

KAYNAKÇA

Rosin: Chemistry, Derivatives, and Applications: a review

Manar El-Sayed Abdel-Raouf, et al. BAOJ Chem 2018, 4: 1

Manar El-Sayed Abdel-Raouf1* and Abdul-Raheim Mahmoud Abdul-Raheim2

88. Chirkunov AA, Yu I Kuznetsov, Gusakova MA (2007) Protection of Low-Carbon Steel in Aqueous Solutions by Lignosulfonate Inhibitors, *Protection of Metals* 43(4): 367–372.

89. Quraishi MA, Jamal D, Saeed MT (2000) Fatty Acid Derivatives as Corrosion Inhibitors for Mild Steel and Oil-Well Tubular Steel in 15% Boiling Hydrochloric Acid *JAOCS* 77(3): 265-268.

90. Atta AM, Nassar IF, Bedawy HM (2007) Unsaturated polyester resins based on rosin maleic anhydride adduct as corrosion protections of steel, *Reactive & Functional Polymers* 67(7): 617-626.

91. Mustata F, Bicu I (2000) Polyhydroxyimides from resinic acids *Polimery* 45(4): 258-263.

92. Lambarakos SG, Trzaskoma-Paulette PP, Cooper KP, Tran NE (2004) Properties and Effects of Water-Soluble Inhibitors on the Corrosion Rates of Structural Metals *JMEPEG* 13: 766-774.

SYNTHESIS OF BIO-BASED CORROSION INHIBITORS BASED ON ROSIN FOR LINE-PIPE STEEL

A. M. ATTAa,b*, G. A. EL-MAHDYc, A. M. ELSAEEDb, H. A. AL-LOHEDANa,

aSurfactants research chair, King Saud University, Chemistry Department, College of Science, P.O.Box - 2455, Riyadh - 11451, Saudi

[11] F. Mustata, I. Bicu, *European Polymer Journal* **46**, 1316 (2010).

[14] I. Bicu, F. Mustata, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **45**, 5979 (2007).

[15] S. Maiti, S. Sinharay, A. K. Kundu, *Prog. Polym. Sci.*, **14**, 297 (1989).

[17] A. M. Atta, A. M. Ramadan, K. A. El-Shafay, A. M. Mohamed, N. S. Ragab, M. Fekry, *Journal of Dispersion Science and Technology*, **30**, 1100 (2009).

[24] A. M. Atta, G. A. El-Mahdy, A. K. F. Dyab, H. Allohedan, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **8** 9629 (2013).

[26] G. F. Whitfield *J. Chem. Soc. C*, 1781 (1968)

[30] A. Behr, M. Fiene, F. Naendrup, K. Schürmann, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 342 (2000).

[31] W. Oppolzer, *Intermolecular Diels-Alder Reactions*, in: *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 5, Eds. Trost, B. M., and I. Fleming, Pergamon Press 1991, p. 315.

[32] W. Caruthers, *Cycloaddition Reactions in Organic Synthesis*, *Tetrahedron Organic Chemistry Series* Vol. 8, Pergamon Press, Oxford, New York, 1990.

APPLICATION OF HIGHLY SURFACE ACTIVE CATIONIC SURFACTANTS BASED ON ROSIN AS CORROSION INHIBITOR FOR TUBING STEEL DURING ACIDIZATION OF PETROLEUM OIL AND GAS WELLS

1. M. Lagmee, B. Memari, M. Bonanis, M. Traisnel, F. Bentiss, *Corros. Sci.* **44** (2002) 573.

2. D. Tayaperumal, S. Muralidharan, G. Venkatchari, N. S. Rengaswamy, *Anti-corros. Method Mater.* **47** (2000) 349.

6. I. L. Rosenfeld, *Corrosion Inhibitors*, McGraw-Hill, New York, 1981.

7. P. Kutej, J. Vosta, J. J. Pancir, N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) 1847.

8. S. L. Granese, B. M. Rosales, C. Oviedo, J. O. Zerbino, *Corros. Sci.* **33** (1992) 1439.

9. J. Zhang, *Rosin Based Chemicals and Polymers*, A Smithers Rapra Technology Ltd., UK (2012).

10. J. Li, X. P. Rao, S. B. Shang, Y. Q. Gao, J. Song, *BioResources* **7**(2) (2012) 1961-1971. *Int. J. Electrochem. Sci.*, Vol. **8**, 2013 9643

11. J. F. Wang, Y. P. Chen, K. J. Yao, P. A. Wilbon, *Chem. Commun.* **48**(6) (2012) 916-918.

12. Y. Zheng, K. Yao, J. Lee, D. Chandler, J. Wang, C. Wang, F. Chu, C. Tang, *Macromolecules* **43** (2010) 5922.

17. A. M. Atta, A. M. Ramadan, K. A. El-Shafay, A. M. Mohamed, N. S. Ragab, M. Fekry, *J. Disp. Sci. Technol.* **30** (2009) 1100.