



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **69826** (13) **U**
(51) МПК
C23F 11/14 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

<p>(21) Номер заявки: u 2011 13953</p> <p>(22) Дата подання заявки: 28.11.2011</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 10.05.2012</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.05.2012, Бюл.№ 9</p>	<p>(72) Винахідник(и): Демченко Наталія Ростиславівна (UA), Курмакова Ірина Миколаївна (UA), Сиза Ольга Іллівна (UA), Третяк Олександр Петрович (UA), Демченко Анатолій Михайлович (UA)</p> <p>(73) Власник(и): Демченко Наталія Ростиславівна, пр. Перемоги, 163/16, м. Чернігів, 14027 (UA), Курмакова Ірина Миколаївна, вул. Мстиславська, 138/42, м. Чернігів, 14033 (UA), Сиза Ольга Іллівна, вул. Варзара, 15-а, м. Чернігів, 14008 (UA), Третяк Олександр Петрович, вул. Серьожнікова, 5/25, м. Чернігів, 14000 (UA), Демченко Анатолій Михайлович, пр. Перемоги, 163/16, м. Чернігів, 14027 (UA)</p>
---	--

(54) ІНГІБІТОРИ КОРОЗІЇ З БІОЦИДНОЮ ДІЄЮ

(57) Реферат:

Інгібітори корозії з біоцидною дією належать до захисту металоконструкцій. Технічний результат корисної моделі полягає в створенні нових похідних четвертинних солей триазолоазепінію.

UA 69826 U

Корисна модель належить до області захисту металоконструкцій та обладнання від корозії шляхом синтезу нових похідних четвертинних солей триазолоазепінію, які виявляють біоцидні властивості щодо корозійно небезпечних сульфатвідновлювальних бактерій (СВБ) та властивості багатофункціональних інгібіторів, що гальмують мікробну корозію сталі в нейтральних середовищах, корозію в сірководневих та кислих хлоридних середовищах, і можуть бути використані для захисту металів в технологічних процесах з бактеріальною сульфатредукцією, зокрема: нафтодобуванні (від буріння свердловин до транспортування), очищенні стічних вод, добуванні та переробці сульфідів металів, кислотному травленні металів, зберіганні та транспортуванні агресивних кислих продуктів.

В нафтодобувній промисловості використовують ряд препаратів з біоцидною дією по відношенню до сульфатвідновлювальних бактерій. При цьому до таких препаратів як ХТС-4А, ХТС-4С, Баркват ДМ-50 сульфатвідновлювальні бактерії чутливі лише з низькою початковою чисельністю клітин ($3,3 \times 10^4$ куо/мл). До препаратів СНПХ-1003 та СНПХ-1004 (ТУ 39-12966038-001-92, виробники НПО «Союзнефтепромхим», м. Казань та АО «Хімпром», м. Новочеркаськ) - з початковою чисельністю клітин $1,1 \times 10^5$ куо/мл.

У промисловості також застосовується ряд інгібіторів корозії з біоцидною дією, зокрема:

- "Катасол 28-5-1/н" (ТУ 2482-002-49811247-08), який у пластових мінералізованих водах, що містять вуглекислоту та сірководень при концентрації 30 г/м^3 забезпечує захист на рівні 95 % та повністю пригнічує ріст планктонних СВБ при концентрації $100-150 \text{ мг/дм}^3$ та адгезованих - при 600 мг/дм^3 ;

- СНПХ-1004 - реагент (від 5 до 25 г/м^3) комплексної дії для пригнічення росту СВБ та захисту від корозії нафтопромислового обладнання і комунікацій в системі утилізації стічних вод, який містить алкілпіридиній бромід;

- СНПХ-1260 (СУЛЬФАН) - пригнічуюча дія щодо СВБ складає 95-100%, захисний ефект - 75-80% при концентрації бактерициду 100 г/м^3 ;

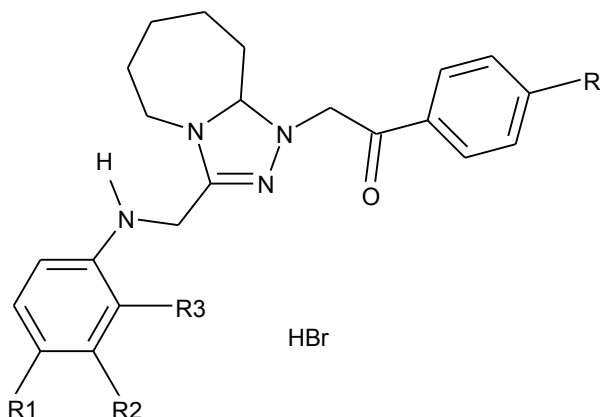
- «Дон-52» - реагент при концентрації 25 г/м^3 забезпечує коефіцієнт інгібування в середовищах 90-96 %; при концентрації 200 г/м^3 - бактериостатичну дію; при концентрації 400 г/м^3 - повністю пригнічує ріст СВБ [В.П. Мурыгина, М.А. Гладченко, СВ. Калужный и др. Способы подавления биодеструкции нефти в процессе ее хранения (Часть I) // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. - 2010. - № 1. - С. 28-36; С.А. Зеленая, М.Ц. Зеленый, В.В. Юров и др. Разработка и производство химических реагентов для технологических процессов добычи и транспорта нефти // Коррозия. Территории Нефтегаз. - 2008. - №3. С. 22-23.]

- «Азимут-14» (ТУ 2415-187-00203312-98) - інгібітор є композицією на основі азотовмісних органічних сполук (алкілімідазолінів ізобудови, амідоамінів і органічних розчинників). При концентрації 50 мг/л захисна дія не менш 90% (виробник ЗАО «Каустик», м. Стерлітомак, Росія).

Найбільш близьким до запропонованої корисної моделі є інгібітор-бактерицид ГИПХ-6Б - розчин катіонної поверхнево-активної речовини у комплексному розчиннику (ТУ 2415-030-00480689-94), який захищає обладнання від сірководневої корозії на 80 % (при вмісті H_2S до 200 мг/л), від кислотної корозії бурових розчинів на 98 % та забезпечує 100 % пригнічення сульфатвідновлювальних бактерій. Недоліком інгібіторів з біоцидною дією є їх низька ефективність при високій початковій кількості СВБ (порядку 10^7 куо/мл) та відносно нетривалий бактерицидний ефект.

В основу корисної моделі поставлено задачу створення нових похідних четвертинних солей триазолоазепінію (ЧСТА), які є біоцидами та інгібіторами комплексної дії та можуть бути легко одержані з доступної сировини.

Поставлена задача вирішується синтезом четвертинних солей 3-arylaminomethyl-1-phenacyl-6,7,8,9-tetrahydro-5H-[1,2,4]triazolo[4,5-a]azepin, загальної формули



де ЧСТА-I R=H, R1=CH₃, R2=R3=H;

ЧСТА-II R=Br, R1=H, R2=C1, R3=CH₃;

ЧСТА-III R=Cl, R1=OCH₃, R2=R3=H;

5 ЧСТА-IV R=Br, R1=OCH₃, R2=R3=H.

ЧСТА-V R=C1, R1=R2=R3=H,

які одержують конденсацією 3-arylamino-6,7,8,9-tetrahydro-5H-[1,2,4]triazolo[4,5-a]azepin з заміщеними phenacyl bromide у розчинниках різної полярності.

Заявлену корисну модель реалізують таким чином:

10 Суміш 0,01 моль відповідного 3-arylamino-6,7,8,9-tetrahydro-5H-[1,2,4]triazolo[4,5-a]azepin та 0,01 моль заміщеного phenacyl bromide кип'ятили 5 годин у 100 мл ацетону. Після охолодження розчинник декантували, утворену в'язку масу зтирали з ефіром, кристалізували.

Характеристику отриманих сполук (ПМР-спектри, температури плавлення, розрахований та визначений поелементним аналізом якісний та кількісний склад) наведено нижче:

15 - ЧСТА-I - 3-(4-methylanilinmethyl)-l-phenacyl-6,7,8,9-tetrahydro-5H-[1,2,4] triazolo[4,5-a]azepin bromide. Спектр ПМР (ДМСО-d₆): 1.70-1.86 м (6H, (CH₂)₃); 2.14 с (3H, CH₃); 3.23 м (2H, 9-CH₂); 4.46 м (2H, 5-CH₂); 4.63 д (2H, NHCH₂); 6.25 м (1H, NH); 6.38 с (2H, COCH₂); 6.61 і 6.90 д-д (4H, C₆H₄); 7.64 - 8.08 м (5H, C₆H₅) Т.пл.=198-9°C (із пропанолу-2). Знайдено, %: N 7.84. C₂₃H₂₇BrN₄O. Розраховано, %: N 7.66

20 - ЧСТА-II - 3-(2-methyl-3-хлоранілінметил)-1-(4¹-бромфенілацетил)-6,7,8,9-tetrahydro-5H-[1,2,4] triazolo[4,5-a]azepin bromide. Спектр ПМР (ДМСО-d₆): 1.73-1.89 м (6H, (CH₂)₃); 2.19 с (3H, CH₃); 3.24 м (2H, 9-CH₂); 4.51 м (2H, 5-CH₂); 4.71 д (2H, NHCH₂); 6.09 м (1H, NH); 6.36 с (2H, COCH₂); 6.62 - 7.00 м (3H, C₆H₃); 7.85 і 8.01 д-д (4H, C₆H₄) Т.пл.=210-1°C (з етанолу). Знайдено, %: N 7.84. C₂₃H₂₅Br₂ClN₄O. Розраховано, %: N 7.66

25 - ЧСТА-III - 3-(4-methoxyanilinmethyl)-1-(4¹-хлорфенілацетил)-6,7,8,9-tetrahydro-5H-[1,2,4] triazolo[4,5-a]azepin bromide. Спектр ПМР (ДМСО-d₆): 1.69-1.86 м (6H, (CH₂)₃); 3.26 м (2H, 9-CH₂); 4.46 м (2H, 5-CH₂); 4.60 д (2H, NHCH₂); 6.09 м (1H, NH); 6.38 с (2H, COCH₂); 6.66 і 6.72 д-д (4H, C₆H₄); 7.88 і 8.00 д-д (4H, C₆H₄) Т.пл.=175-6°C (із пропанолу-2). Знайдено, %: N 7.84. C₂₃H₂₆BrClN₄O₂. Розраховано, %: N 7.66

30 - ЧСТА-IV - 3-(4-methoxyanilinmethyl)-1-(4¹-бромфенілацетил)-6,7,8,9-tetrahydro-5H-[1,2,4] triazolo[4,5-a]azepin bromide. Спектр ПМР (ДМСО-d₆): 1.69-1.86 м (6H, (CH₂)₃); 3.26 м (2H, 9-CH₂); 4.46 м (2H, 5-CH₂); 4.60 д (2H, NHCH₂); 6.09 м (1H, NH); 6.38 с (2H, COCH₂); 6.66 і 6.72 д-д (4H, C₆H₄); 7.88 і 8.00 д-д (4H, C₆H₄) Т.пл.= -°C (з етанолу). Знайдено, %: N 7.84. C₂₃H₂₆Br₂N₄O₂. Розраховано, %: N 7.66

35 - ЧСТА-V - 3-anilinmethyl-1-(4¹-хлорфенілацетил)-6,7,8,9-tetrahydro-5H-[1,2,4] triazolo[4,5-a]azepin bromide. Спектр ПМР (ДМСО-d₆): 1.69-1.86 м (6H, (CH₂)₃); 3.23 м (2H, 9-CH₂); 4.45 м (2H, 5-CH₂); 4.67 д (2H, NHCH₂); 6.43 м (1H, NH); 6.36 с (2H, COCH₂); 6.62 - 7.10 м (5H, C₆H₅); 7.73 і 8.07 д-д (4H, C₆H₄); Т.пл.=228-30°C (з пропанолу-2). Знайдено, %: N 7.84. C₂₂H₂₄BrClN₄O. Розраховано, %: N 7.66

40 Захисні властивості інгібітора з біоцидною дією, який заявляється, і прототипу (інгібітор з біоцидною дією ГИПХ-6Б) оцінювали гравіметричним та потенціостатичним методами на зразках сталі Ст3пс: при температурі 20°C - в 1М HCl та 3%NaCl + H₂S (0,4 г/л); при 28 °C - у середовищі Постгейта "В", інокульованому СВБ.

45 Концентрація ЧСТА - 2 ммоль/л. Час випробувань: при біокорозії -180 діб та при кислотній корозії - 24 год.

Ефективність інгібіторів оцінювали за коефіцієнтом гальмування ($\gamma_m = K_m/K_m'$, де K_m та K_m' - швидкість корозії зразків в середовищі без та в присутності інгібітора) та значенням захисного

ефекту $Z_m = (1 - 1/\gamma_m) \times 100, \%$; у процесі біокорозії - за чисельністю СВБ у біоплівці та планктоні, концентрацією біогенного сірководню.

Бактерії з утвореної на металевих зразках біоплівки знімали у фіксований об'єм 0,1 N фосфатного буфера (рН 7,0) за допомогою ультразвуку при частоті 22 кГц (30 с) двічі з інтервалом 60 с з використанням приладу УЗМ-003/н. Титр вільноплаваючих (планктон) клітин СВБ та прикріплених на поверхні металу в одержаному змиві визначали методом граничних десятикратних розведень, концентрацію біогенного сірководню - методом йодометричного титрування.

Результати випробувань запропонованих солей ЧСТА та прототипу (інгібітора-біоциду ГИПХ-6) наведені у табл. 1 та 2.

Таблиця 1

Показники мікробної корозії сталі Ст3пс

Інгібітор	γ_m	$Z_m \%$	Концентрація H_2S , мг/л (контроль - 126 мг/л)	Чисельність СВБ (контроль - 10^8 куо)	
				Біоплівка	Планктон
Прототип	26,0	96,0	34	10^4	10^5
ЧСТА-I	50,0	98,0	27	10^2	10^2
ЧСТА-II	34,5	97,1	43	10^3	10^1
ЧСТА-III	76,7	98,7	60	10^3	10^1
ЧСТА-IV	52,3	98,1	33	10^3	10^1
ЧСТА-V	25,0	96,0	30	10^2	10^2

Таблиця 2

Коефіцієнти гальмування та захисний ефект при корозії сталі Ст3пс у кислих середовищах

Інгібітор	Коефіцієнт гальмування				Захисний ефект, %			
	γ_m	γ_{st}	γ_k	γ_a	$Z_m, \%$	Z_{st}	Z_k	Z_a
1M HCl								
Прототип	3,4	-	-	-	70,6	-	-	-
ЧСТА-I	6,8	6,3	2,4	66,1	85,3	84,2	58,3	98,5
ЧСТА-ІП	38,5	-	-	-	97,4	-	-	-
ЧСТА-V	12,6	10,9	5,0	20,9	92,1	90,9	80,0	95,2
3%NaCl + H_2S (0,4 г/л)								
ЧСТА-I	3,9	4,8	2,2	79,4	74,0	79,1	54,0	98,7
ЧСТА-III	10,0	-	-	-	90,0	-	-	-
ЧСТА-V	5,9	4,2	3,4	7,9	83,0	76,0	70,1	87,4

Як видно із результатів випробувань інгібітори ЧСТА ефективно захищають сталі від біокорозії, індукованої сульфатвідновлювальними бактеріями ($Z_m = 96,0-98,7 \%$). Пригнічення розвитку СВБ спостерігається на 5-6 порядків у біоплівці та на 6-7 порядків у планктоні порівняно з контролем. Крім того, інгібітори ЧСТА гальмують корозію у кислих середовищах ($Z_m = 85,3-97,4 \%$).

Інгібітори ЧСТА, що заявляються, порівняно із прототипом, мають вищу ефективність протикорозійного захисту у середовищах з бактеріальною сульфатредукцією (пригнічення розвитку СВБ більше на 1-2 порядки у біоплівці та на 3-4 порядки у планктоні) та кислому хлоридному середовищі (на 15-27%). Суттєвою перевагою запропонованих інгібіторів над прототипом є й те, що інгібітори ЧСТА:

- комплексної дії (біоциди по відношенню до сульфатвідновлювальних бактерій, інгібітори мікробної корозії, інгібітори сірководневої та кислотної корозії);
- виявляють біоцидну дію при високій початковій кількості сульфатвідновлювальних бактерій (до 10^{10} куо/мл);
- виявляють тривалий бактерицидний ефект (до 10 місяців) по відношенню до сульфатвідновлювальних бактерій, що робить їх біоцидом з пролонгованою дією;

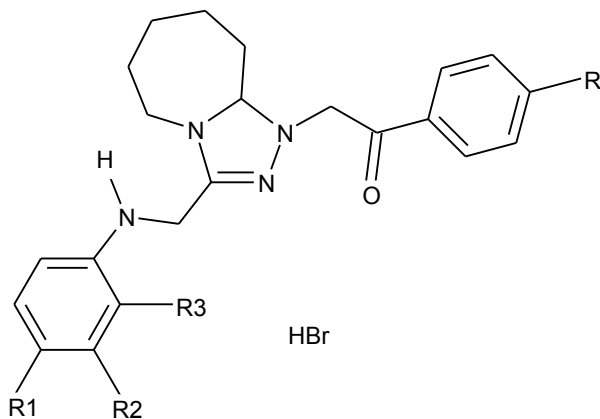
- краще розчиняються у нафтопродуктах, ніж у воді (до 100 мл/л), що позбавляє їх недоліку водорозчинних біоцидів - необхідності багатократного внесення для запобігання повторного мікробного зараження.

5

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Інгібітори корозії з біоцидною дією по відношенню до сульфат відновлювальних бактерій, які **відрізняються** тим, що створені синтезом нових похідних четвертинних солей триазолоазепінію (ЧСТА) 3-arylaminomethyl-1-phenacyl-6,7,8,9-tetrahydro-5H-[1,2,4]triazolo[4,5-a]azepin, загальної формули:

10



де ЧСТА-I R=H, R1=CH₃, R2=R3=H;
 ЧСТА-II R=Br, R1=H, R2=C1, R3=CH₃;
 ЧСТА-III R=C1, R1=OCH₃, R2=R3=H;
 ЧСТА-IV R=Br, R1=OCH₃, R2=R3=H;
 ЧСТА-V R=C1, R1=R2=R3=H,

15

отримані конденсацією 3-arylaminomethyl-6,7,8,9-tetrahydro-5H-[1,2,4]triazolo[4,5-a]azepin з заміщеними phenacyl bromide, при мольному співвідношенні компонентів 1:1 у розчинниках різної полярності.

20

Комп'ютерна верстка Д. Шеверун

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601