

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **046490**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента

2024.03.20

(21) Номер заявки

202391355

(22) Дата подачи заявки

2023.03.31

(51) Int. Cl. *C07C 57/145* (2006.01)*C07C 211/03* (2006.01)*C09K 8/528* (2006.01)*C09K 8/54* (2006.01)*C23F 11/12* (2006.01)*C23F 11/14* (2006.01)(54) **АЛКИЛАМИННЫЙ КОМПЛЕКС МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ КАК БАКТЕРИЦИД-ИНГИБИТОР**

(31) a20220072

(32) 2022.04.22

(33) AZ

(43) 2023.10.31

(96) 2023/011 (AZ) 2023.03.31

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

**ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ ИМ. АКАДЕМИКА Ю.
МАМЕДАЛИЕВА МНОАР (AZ)**

(72) Изобретатель:

**Аббасов Вагиф Магеррам оглы,
Аббасов Муталлим Магеррам оглы,
Агамалиева Дурна Бабек кызы,
Ахмедбекова Саида Фуад кызы,
Рзаева Нияр Шикар кызы, Рустамли
Гюлай Юсиф кызы, Ибрагимли
Шарабаны Насиб кызы, Мусаева
Кира Закир кызы (AZ)**

(74) Представитель:

Касум-Заде Э.А. (AZ)

(56) US-A-3408341

US-A-2977309

РЗАЕВА Н.Ш. и др. Разработка эффективного бактерицида и ингибитора CO₂-коррозии. ПРАКТИКА ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ, 2019, Т. 24, № 2, с. 52-58, doi: 10.31615/j.corros.prot.2019.92.2-5, реферат, с. 54 левая колонка

QURAIISHI M.A., JAMAL D. Development and testing of all organic volatile corrosion inhibitors. Corrosion, 2002, Vol. 58, No. 5, p. 387-391, doi: 10.5006/1.3277627, abstract, p. 387, right column, table 1

ITO Y. et al. Coerced photodimerization reaction in the solid state through amine salt formation. Tetrahedron, 2003, Vol. 59, No. 37, p. 7323-7329, doi: 10.1016/S0040-4020(03)01140-2, p. 7323, right column, table 1

(57) Изобретение относится к области нефтехимии, конкретно - к синтезу алкиламинного комплекса малеиновой кислоты и его применению в качестве бактерицида-ингибитора против сульфатредуцирующих бактерий (СРБ). Основная цель, поставленная в изобретении, состоит в синтезе экономически выгодных новых бактерицидов-ингибиторов, полученных на основе безотходной и простой технологии, не приводящей к экологическим загрязнениям и обладающей высоким защитным свойством при сравнительно низких концентрациях, с широкой сырьевой базой полифункционального действия и высоким антибактериальным свойством в отношении СРБ и в расширении их ассортимента. Растворы алкиламиновых комплексов малеиновой кислоты при концентрации 50 мг/л проявляют 100%-ные бактерицидные свойства, снижая количество клеток бактерий до нуля, тем самым полностью останавливают рост клеток бактерий.

B1**046490****046490****B1**

Изобретение относится к области нефтехимии, конкретно - к синтезу алкиламинового комплекса малеиновой кислоты (МК) и его применению в качестве бактерицида-ингибитора против сульфатредуцирующих бактерий (СРБ).

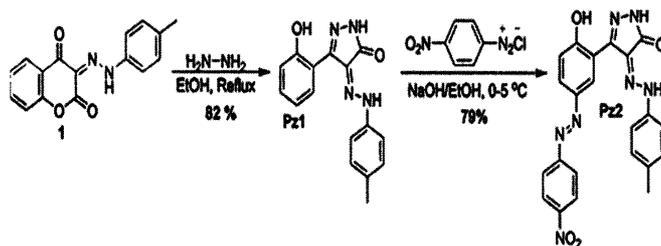
Нефтехимическая промышленность, в том числе и нефтепереработка, относится к отраслям с бактерицидной активностью. Учитывая большие объемы производимых и перерабатываемых продуктов, богатыми компонентами, способными к агрессивной биокоррозии - становится актуальной проблемой.

По этой причине синтез водо- и нефтерастворимых бактерицидных ингибиторов СРБ очень важен в нефтяной промышленности. Методики синтеза комплексных реагентов с антикоррозионными и бактерицидными свойствами включают адсорбционные и электрохимические исследования веществ [1].

В известном источнике [2] В.М. Адрианова и др. в полученном патенте описан 70% раствор 1-гидрокси-2-(1,3-оксазетидин)-3-ил этана в воде общей формулы $C_4H_9O_2N$ в качестве ингибитора сульфатредуцирующих бактерий. Реагент обладает высоким биоцидным действием, низкой растворимостью в нефти и антикоррозионными свойствами.

В другом источнике [3] упоминается о деятельности одной из фирм Nalco Chemical Co (США), имеющих наибольший опыт в решении проблемы микробиологической коррозии. Созданный этой фирмой более эффективный бактерицид "VISCO-D-3036" успешно применяется против бактериологической коррозии. Помимо остановки жизнедеятельности СРБ, реагент оказывает эффективное действие и в отношении аэробных бактерий. Недостатком реагента является то, что он теряет свое действие в водной среде с повышенной минерализацией. Кроме того, азотсодержащее органическое соединение "СК-601" может быть показано как реагент, созданный голландской компанией "SERVO". Реагент "СК-601" представляет собой темно-коричневую жидкость с повышенной вязкостью, но менее эффективен в качестве бактерицида, так как он токсичен.

В другом источнике [4] синтез азиопиразолинонов Pz1 и Pz2 показан на схеме 1. Реакцией исходного недорогого (2-(4-метилфенил)гидразоно)-2,4-хромандиона (1) с гидразингидратом в кипящем этаноле был получен соответствующий 2-пиразолин-5-он (Pz1). Как показано на схеме 1, бис-азиопиразолин-5-он (Pz2) получается в результате диазосочетания Pz1 с диазотированным 4-нитроанилином в щелочной среде.



Изучено бактерицидное действие в отношении СРБ, синтезированных Pz1 и Pz2, и было определено, что бактерицидное действие при концентрации 20 мг/л Pz1 - 50%, Pz2 - 66,7%.

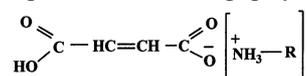
В источнике, более близком к предлагаемому изобретению [5], синтезирована норборн-5-ен-2-карбоновая кислота (НКТ) с выходом 97% взаимодействием циклопентадиена с акриловой кислотой и определены ее физико-химические свойства. На основе НКТ и диэтилентриамин (ДЭТА) синтезирован имидазолин с выходом 83%, и на его основе получены комплексы с гексилбромидом в различных соотношениях (1:1; 1:2; 1:3) и определены его физико-химические показатели. Проверено действие синтезированных ингибиторов на виды СРБ *Desulfovibrio desulfuricans* в среде микробиологической коррозии и установлено, что они обладают высоким биоцидным действием. Бактерицидный эффект образцов был рассчитан на основе использованного количества H_2S . Установлено, что синтезированный комплекс (имидазолин + $C_6H_{13}Br$) 1:1 является биоцидом на 80% при концентрации 100 мг/л, комплекс (имидазолин + $C_6H_{13}Br$) 1:2 составляет 97,4% при концентрации 100 мг/л, комплекс (имидазолин + $C_6H_{13}Br$) 1:3 проявляет 99% бактерицидный эффект при концентрации 100 мг/л.

Недостатком этих бактерицидов-ингибиторов является то, что они получены по многостадийной и сложной технологии.

Факторы, которые следует учитывать перед использованием ингибитора коррозии в нефтяной и газовой промышленности, включают токсичность, экологические характеристики, доступность и стоимость.

Поставленной задачей в изобретении является синтез новых экономичных бактерицидов-ингибиторов с высоким защитным действием при достаточно низких концентрациях, широкой сырьевой базой, многофункциональным действием и высокими бактерицидными свойствами в отношении СРБ и расширение их ассортимента.

Поставленная задача в изобретении решается общей формулой:



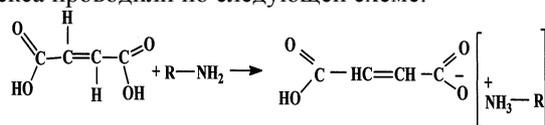
где R = C_9H_{19} ,

с получением алкиламинового комплекса малеиновой кислоты в качестве бактерицида-ингибитора.

В отличие от известных бактерицидов-ингибиторов структурный состав предлагаемых комплексов имеет две функциональные группы, а также двойная связь содержит как алкильную, так и аминогруппу, что увеличивает ее бактерицидный эффект и обладает высокой бактерицидностью при низких концентрациях, убивая от 94 до 100% клеток СРБ.

С целью создания бактерицида-ингибитора с перечисленными характеристиками на основе малеиновой кислоты (ГОСТ 9803-75) и нониламина (CAS: 112-20-9) осуществляли синтез новых комплексов (нониламиновый комплекс - НКМК), при этом получены 20% растворы их в воде, этиловом (ГОСТ Р 52574-2006) и изопропиловом (ГОСТ 9805-84) спиртах и изучены бактерицидные свойства полученных комплексов в отношении СРБ.

Реакции синтеза комплекса проводили по следующей схеме:



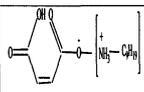
где R = C₉H₁₉.

Физико-химические параметры и элементный состав синтезированного комплекса малеиновой кислоты с нониламином (НКМК) приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Вещество и его условное название	Агрегатное состояние	Цвет	Плотность (ρ ²⁰) гр/см ³	Коэффициент преломления (n _D ²⁰)
НКМК	порошкообразное	Белый	0.8908	1.3205

Таблица 2

Химическая формула	Брутто формула	Элементный состав, %						Мол вес
		Рассчитано			Найдено			
		C	H	N	C	H	N	
	C ₁₃ H ₂₇ NO ₄	59.77	10.34	5.36	59.5	10	5.4	261

ИК-спектр синтезированного вещества снимали на Bruker Alpha Fugue спектрометре при длине волны 600-4000 см⁻¹, показатель преломления определяли на рефрактометре ИРФ-22 № 700060, плотность определяли по ГОСТ 3900-2000.

В следующих экспериментах описаны способы получения нониламиновых комплексов малеиновой кислоты, синтезированной в качестве бактерицида, предлагаемого в изобретении:

Эксперимент 1. Комплекс на основе малеиновой кислоты и нониламина (НКМК) синтезировали следующим способом. Синтез комплекса проводится при комнатной температуре в мольном соотношении веществ 1:1, т.е. соответственно в стеклянную колбу вместимостью 100 мл вносили 5,8 г малеиновой кислоты. Затем к малеиновой кислоте, взятой при комнатной температуре, добавляли по каплям 7,15 г нониламина (CAS: 112-20-9) и перемешивали в течение 30 мин с помощью стеклянной мешалки, реакцию продолжали до тех пор, пока лакмусовая бумажка не показывала нейтральную среду. Поскольку реакция экзотермическая, поддерживали постоянную температуру, помещая колбу в чашку Петри с холодной водой.

В результате реакции получают 12,8 г конечного продукта, что составляет 99% от теоретического выхода. Полученный комплекс имеет пастообразную форму и растворим в воде, изопропиловом и этиловом спирте. Структура комплекса подтверждена методом ИК-спектроскопии и представлена на фиг. 1.

В ИК-спектре наблюдаются следующие полосы поглощения: деформационные (721, 1422, 1466 см⁻¹) и валентные (2852, 2921, 2955 см⁻¹) колебания связи C-H групп CH₃ и CH₂; валентность группы COO- (1545 см⁻¹); валентность группы =CH (3012 см⁻¹); полоса поглощения аммониевой группы -N+H (2569, 2585 см⁻¹).

Эксперимент 2. Процесс синтеза нониламинового комплекса малеиновой кислоты в мольном соотношении 1:2 проводили аналогично эксперименту 1. Отличие состоит в том, что в данном случае для реакции берут 5,8 г (1 моль) малеиновой кислоты и через капельницу добавляют 15 г (2 моль) нониламина (CAS 111-86-4). Выход этого продукта составляет 20,5 г (98,5% от теоретического).

Структура НКМК, синтезированного в мольном соотношении 1:2, подтверждена методом ИК-спектроскопии.

Были приготовлены 20% растворы комплекса в воде, этиловом и изопропиловом спиртах, определены их физико-химические показатели, представленные в табл. 3.

Таблица 3

20% растворы комплексов	Цвет	Агрегатное состояние	Плотность, (ρ^{20}) г/см ³	Коэффициент преломления, (n_D^{20})
Раствор НКМК в воде	желтоватый	жидкость	1.0098	1.3621
Раствор НКМК в этиловом спирте	желтоватый	жидкость	0.8293	1.3945
Раствор НКМК в изопропиловом спирте	желтоватый	жидкость	0.8070	1.3850

Для изучения бактерицидного действия синтезированного комплекса использовали следующий метод.

Бактерицидные свойства ингибитора определяли по ГОСТ 18963-73. Во время испытания использовали виды "Desulfovibrio desulfuricans" и штамм 1143 СРБ. Питательной средой для роста бактерий является среда Postgate В [6].

Ингредиенты, необходимые для приготовления питательной среды Postgate В, рассчитывали на 1 л воды. рН среды должен быть в пределах 7,0-7,5.

Состав питательной среды Postgate В следующий:

кислота дигидроортофосфата калия ($\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$) - 0,5 г (ГОСТ 4198-75);

сульфат магния ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) - 2 г (ГОСТ 4523-77);

хлорид аммония (NH_4Cl) - 1,0 г (ГОСТ 3773-72);

хлорид натрия (NaCl) - 2 г (ГОСТ 4233-77).

После стерилизации всех растворов к раствору реагента добавляют 30% стерилизованной пластиковой воды. Смесь нагревают до кипения и быстро охлаждают под водой, тем самым удаляя растворенный кислород из питательной среды.

Для оптимизации разработки СРБ среда Postgate В включает следующие дополнения:

сульфат железа $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (5% раствор в 2% соляной кислоте) - 0,5-2 мл (ГОСТ 4148-78);

гидрокарбонат натрия NaHCO_3 (5% раствор в воде) - 1 мл (ГОСТ 4201-79);

раствор кристаллического сульфида натрия ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), приготовленный на 1% растворе Na_2CO_3 1 мл (ГОСТ 2053-77).

Тест на определение СРБ проводили в предварительно стерилизованных пробирках объемом 20 мл [7]. Для определения численности бактерий в среде, не содержащей ингибиторов, бактерии сначала разбавляли, высевали и выдерживали в термостате (ТУ 64-1-1382-83) при температуре 30-32°C при инкубационном периоде 7-14 дней. Определено, что количество бактерий в среде без ингибиторов, взятой за контроль, составляет $n=10^8$.

Затем в среду вносили синтезированный комплекс в концентрациях 5, 25 и 50 мг/л и выдерживали в термостате в течение 7-14 суток при температуре 30-32°C по расчету количества H_2S , образующегося в среде. Образование H_2S определяли йодометрическим титрованием. Комплекс препятствовал развитию чужеродных микроорганизмов в исследуемой среде.

Приготовление питательной среды: после стерилизации всех растворов к раствору реагентов добавляют 30% стерильной пластиковой воды. Смесь нагревают до кипения и быстро охлаждают под водой, тем самым удаляя растворенный кислород из питательной среды. Затем добавляют следующее: жидкий экстракт, сульфат железа(II), аскорбиновую кислоту и раствор NaHCO_3 по каплям до рН 7-7,5. При необходимости добавляют также 1% раствор хлористого водорода. Среду проверяют рН-метром.

Вся операция проводится в стерильных условиях подальше от газа. Горловину колб, пробки, накопники пипеток стерилизуют прокалыванием.

В конце эксперимента развитие СРБ можно определить по следующим признакам:

образование осадка темного цвета на дне емкости;

образование сероводорода;

при наличии живых форм СРБ.

Необходимые реагенты и тара:

стерильные пробирки объемом 20 см³;

стерильные пипетки объемом 1, 2, 5 см³;

стерильные колбы объемом 100 см³.

I этап. Обнаружение СРБ: после добавления в пробирки процентных растворов реактивов вместе с раствором и 1 мл бактериальных клеток пробирки помещают в термостат при 30-35°C и выдерживают в течение 14 суток. После изучения бактерицидной активности реагентов скорость восстановления СРБ рассчитывают по следующей формуле (ОСТ 39-234-89):

$$X \text{ мг/л } \text{H}_2\text{S} = \frac{N(I) \times V(I) - N(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{V(\text{H}_2\text{O})} \times 17000$$

Исходя из количества H_2S , определенного в результате расчета, рассчитывается бактерицидное действие реагента по следующей формуле:

$$Z = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \cdot 100$$

Количество H_2S в среде без C_1 -ингибитора равно количеству H_2S в среде с C_2 -ингибитором.

II этап. Контроль I и по 1 мл каждой из проб брали отдельно, после промывки проводили посев в среду Постгейт Б и выдерживали в термостате при 32°C в течение 1 недели. В конце эксперимента определяли количество бактерий, результаты представлены на фиг. 2:

В среде без ингибиторов количество бактерий ($n_b \approx 10^8$) составляет сотни миллионов. Отсюда приходим к выводу, что в безреагентной среде выросло 100 миллионов бактериальных клеток (10^8). Количество бактерий в пробах, отобранных при концентрациях 5, 25 и 50 мг/л в реагентных средах, изменилось следующим образом. Все пробы уменьшили количество бактерий с 10^8 до 10 при концентрациях 5 и 25 мг/л, а при концентрации 50 мг/л - с 10^8 до 0, тем самым полностью останавливая развитие бактериальных клеток.

Результаты испытаний НКМК, синтезированных в мольном соотношении 1:1, в качестве бактерицида против сульфатредуцирующих бактерий приведены в табл. 4.

Как указано в табл. 4, НКМК в концентрации 5 мг/л составляет 95%; 20% раствор НКМК в воде - 95,2%; 20% раствор НКМК в этиловом спирте - 97,5%; 20% раствор НКМК в изопропиловом спирте - 98,4%; НКМК в концентрации 25 мг/л - 97,6%; 20% раствор НКМК в воде - 98,6%; 20% раствор НКМК в этиловом спирте - 98,9%; 20% раствор НКМК в изопропиловом спирте - 99%, а при концентрации 50 мг/л все образцы обладают 100% бактерицидным действием и полностью останавливают жизнедеятельность бактерий.

III этап. Контроль II, фаза I по 1 мл каждой из проб брали отдельно, после промывки проводили посев в среду Постгейт Б и выдерживали в термостате при 32°C в течение 1 недели. В конце эксперимента определяли количество бактерий, результаты представлены на фиг. 2, количество бактерий снижали с 10^8 до 0 с высокими результатами в обоих экспериментах.

В результате проведенных исследований установлено, что алкиламиноый комплекс синтезированной малеиновой кислоты обладает более высоким бактерицидным действием, чем промышленные ингибиторы (Pz.1 и Pz.2), взятые для эталона, полностью останавливает развитие сульфатредуцирующих бактерий, обладая более высоким бактерицидным действием.

Таким образом, двойные связи, алкильные и функциональные группы, содержащиеся в алкиламиноом комплексе малеиновой кислоты, которые придают ему высокие бактерицидные свойства, растворяют клеточную стенку сульфатредуцирующих бактерий и вызывают остановку жизнедеятельности бактерий, непосредственно воздействуя на ядро, поэтому она предлагается в качестве бактерицида-ингибитора против сульфатредуцирующих бактерий.

Таблица 4

Название комплексов	Концентрация вещества, С-мг/л	Число бактерий (количество клеток/мл)	Количество H ₂ S мг/л	Бактерицидный эффект, Z-%
1	2	3	4	5
НКМК	5	10 ¹	8.7	97.6
	25	10 ¹	3.4	99
	50	-	-	100
20% раствор НКМК в воде	5	10 ¹	18	95.2
	25	10 ¹	5	98.6
	50	-	-	100
20% раствор НКМК в этиловом спирте	5	10 ¹	9.3	97.5
	25	10 ¹	3.8	98.9
	50	-	-	100
20% раствор НКМК в изопропиловом спирте	5	10 ¹	5.7	98.4
	25	10 ¹	4	99
	50	-	-	100
Pz 1	20	10 ³		50
Pz 2	20	10 ²		66.7
Контроль-I	24 мг/л			
Контроль -II	375 мг/л			
Контроль -III	10 ⁸			

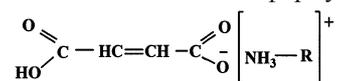
* Контроль-I и Контроль-II показывают количество H₂S в безбактериальной и бактериальной среде, взятой для целей контроля. (Контроль-I - СРБ на отсутствие содержания H₂S в окружающей среде - 24 мг/л, контроль-II - СРБ на содержание H₂S в окружающей среде - 375 мг/л).

Использованная литература

1. Y. Duda, R.G. Rueda, M. Galicia, H.I. Beltrn, L.Z. Rivera. Corrosion inhibitors: design, performance, and computer simulations // J. Phys. Chem. B, 2005, Vol. 109 (47), p. 22674-22684.
2. Патент 2173735 Россия, Средство для подавления роста сульфатовосстанавливающих бактерий. Адрианов В.М., Алиева Р.С., Гафиатуллин Р.Р., и др., 2001, с. 254.
3. Справочник химика "21" химия и химическая технология.
4. M.A. Abbas, A.M. Eid, M.M. Abdou, A. Elgendy, R.A. El-Saeed, E.G. Zaki. Multifunctional Aspects of the Synthesized Pyrazoline Derivatives for API 5L X60 Steel Protection Against MIC and Acidization: Electrochemical, In Silico, and SRB Insights // ACS Omega, 2021, 6, 8894-8907.
5. Бабаева В.Х. Исследование влияния синтеза имидазолиновых комплексов норборн-5-ен-2-карбоновой кислоты с гексилбромидом на процесс биокоррозии // Научные труды - Серия естественные и медицины, 2019, № 3(100), с. 161-167.
6. J.R. Postgate, L.L. Campbell. Classification of Desulfovibrio species the non sporulating sulfate-reducing bacteria. Bacteriol. Revs., 1966, Vol. 30, No. 4, p. 732-738.
7. Т.В. Аристовская, М.Е. Владимирская, М.М. Голлербах. Большой практикум по микробиологии. Москва: "Высшая школа", 1962, с. 491.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

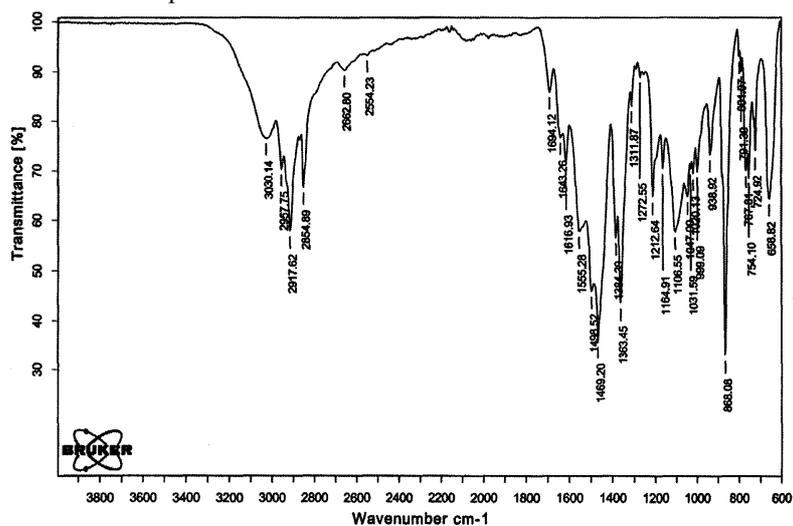
Алкиламиновый комплекс малеиновой кислоты общей формулы:



где R = C₉H₁₉,

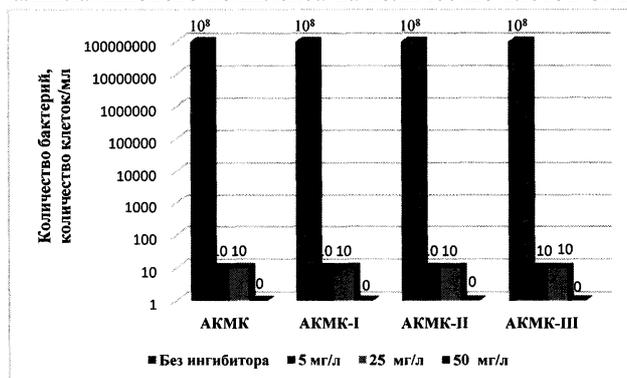
как бактерицид-ингибитор.

ИК-спектр комплекса малеиновой кислоты с нониламином



Фиг. 1

Графическое изображение бактерицидного действия алкиламинового комплекса на количество клеток СРБ



* АКМК - алкиламиноый комплекс малеиновой кислоты;
 АКМК-I - 20% раствор алкиламинового комплекса малеиновой кислоты в воде;
 АКМК-II - 20% раствор алкиламинового комплекса малеиновой кислоты в этиловом спирте;
 АКМК-III - 20% раствор алкиламинового комплекса малеиновой кислоты в изопропиловом спирте

Фиг. 2



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2