

УКРАЇНА



# ПАТЕНТ

НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

№ 70863

**ВОДОРОЗЧИННІ ІНГІБІТОРИ КИСЛОТНОЇ КОРОЗІЇ СТАЛІ**

Видано відповідно до Закону України "Про охорону прав на винаходи і корисні моделі".

Зареєстровано в Державному реєстрі патентів України на корисні моделі 25.06.2012.

Т.в.о. голови Державної  
служби інтелектуальної  
власності України

  
В.С. Дмитришин





ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **70863** (13) **U**  
(51) МПК  
**C23F 11/04** (2006.01)

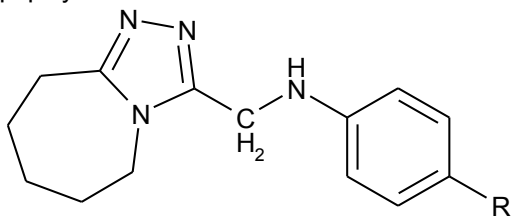
## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: <b>u 2011 15076</b>	(72) Винахідник(и): <b>Курмакова Ірина Миколаївна (UA), Макей Олександр Павлович (UA), Ткаченко Світлана Валентинівна (UA)</b>
(22) Дата подання заявки: <b>19.12.2011</b>	(73) Власник(и): <b>Курмакова Ірина Миколаївна, вул. Мстиславська, 138/42, м. Чернігів, 14033 (UA), Макей Олександр Павлович, вул. Каштанова, 7/2, м. Чернігів, 14037 (UA), Ткаченко Світлана Валентинівна, вул. 50 років СРСР, 6/13, м. Чернігів, 14030 (UA)</b>
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: <b>25.06.2012</b>	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: <b>25.06.2012, Бюл.№ 12</b>	

## (54) ВОДОРОЗЧИННІ ІНГІБІТОРИ КИСЛОТНОЇ КОРОЗІЇ СТАЛІ

### (57) Реферат:

Водорозчинні інгібітори кислотної корозії (захисний ефект у хлоридній кислоті 78,3-98,6%; у сульфатній - 37,5-72,4%), що є розчинними у воді та водних розчинах та отримані кип'ятінням розчину відповідного гідразиду в пропан-2-олі та 7-метоксі-3,4,5,6-тетрагідра-2H-азепіну, охолодженням, відділенням осаду та ерекристилізацією з пропан-2-оу, загальної формули:



де ТТМА: R = Cl; ТТМА-Б: R = CH<sub>3</sub>, який має також біоцидну дію щодо сульфатвідновлювальних бактерій та гальмує корозію сталі в середовищах с бактеріальною сульфатредукцією на 87,4%.

U  
UA 70863 U



Корисна модель належить до захисту металоконструкцій та обладнання від кислотної корозії сталі.

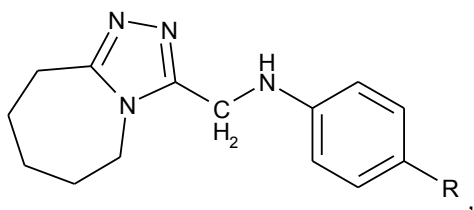
Інгібітори кислотної корозії сталі застосовуються при здійсненні процесів травлення, хімічних очисток обладнання, зокрема теплоенергетичного, кислотних обробок нафтових та газових свердловин.

Найбільш близьким до запропонованого винаходу є інгібітор КЛОЄ-15 (ТУ 6-06-32-460-83), який являє собою поверхнево-активну речовину молекулярного типу, добре розчинну у воді і водних розчинах кислот та рекомендований для захисту устаткування каталітичного риформінгу від корозії під дією кислих дренажних вод, що утворюються в процесі регенерації каталізатора. Недоліком інгібітора КЛОЄ-15 є невисока ефективність при захисті маловуглецевої сталі у хлоридному середовищі.

В основу корисної моделі поставлена задача створення нових похідних вторинних амінів з триазолоазепіновим та арильним замісниками для одержання водорозчинних інгібіторів ефективних при захисті сталі в кислих середовищах.

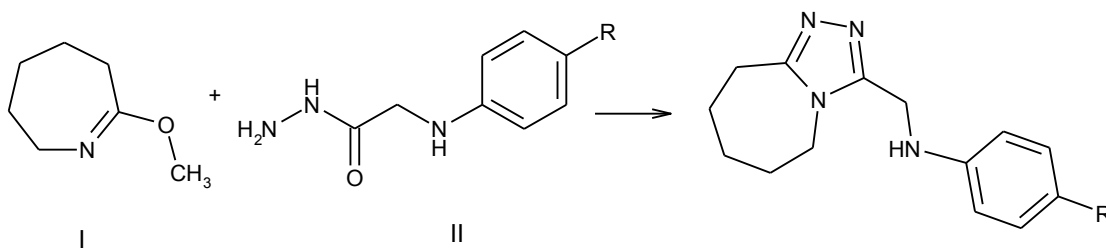
Поставлена задача досягається тим, що ефективні інгібітори кислотної корозії сталі, згідно з винаходом, являють собою нові синтетичні сполуки молекулярної будови - похідні N-арил-N-(6,7,8,9-тетрагідро-5H-[1,2,4]триазоло[4,3- $\alpha$ ]азепін-3-ілметил)аміну (ТТМА).

Вказані похідні вторинних амінів можуть бути одержані з доступної сировини шляхом взаємодії 7-метоксі-3,4,5,6-тетрагідро-2H-азепіну з відповідними гідрозидами заміщених N-ариламінооцтових кислот та мають загальну формулу:



де ТТМА: R = Cl; ТТМА-Б: R = CH<sub>3</sub>-

Взаємодія 7-метоксі-3,4,5,6-тетрагідро-2H-азепіну з гідрозидами заміщених N- ариламінооцтових кислот відбувається згідно схеми:



ТТМА: R = Cl; ТТМА-Б: R = CH<sub>3</sub>

До розчину 0,01 моль відповідного гідрозиду (77) в 30 мл пропан-2-олу додавали 0,011 моль сполуки I (7-метоксі-3,4,5,6-тетрагідро-2H-азепін) і кип'ятили 2 год; контроль за ходом реакції здійснювали методом тонкошарової хроматографії (Silufol UV-254, система хлороформ :метанол=9:1). Після охолодження реакційної маси осад відфільтровували, промивали пропан-2-олом, висушували, перекристалізували із пропан-2-олу. Вихід становив 64-81%.

Характеристику отриманих сполук (спектри протонного магнітного резонансу (ПМР), температури плавлення, розрахований та визначений елементним аналізом якісний та кількісний склад) наведено нижче:

- ТТМА (N-(4-хлорофеніл)-N-(6,7,8,9-тетрагідро-5H-[1,2,4]-триазоло [4,3- $\alpha$ ]азепін-3-ілметил)аміні): Спектр ПМР (ДМСО-d<sub>6</sub>): 1.67-1.86 м (6H, (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>); 2,88 м (2H, 9-CH<sub>2</sub>); 4,00 м (2H, 5-CH<sub>2</sub>); 4,31 д (2H, CH<sub>2</sub>NH); 6,04 м (1H, NH); 6,68 та 7,00 д-д (4H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) Т.пл.=193-5°C (із пропан-2-олу).

Знайдено, %: Cl 12,95, N 20,46. C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>ClN<sub>4</sub>. Розраховано, %: Cl 12,84, N 20,25.

- ТТМА-Б (N-(4-метилфеніл)-N-(6,7,8,9-тетрагідро-5H-[1,2,4]-триазоло-[4,3- $\alpha$ ]азепін-3-ілметил)аміні): Спектр ПМР (ДМСО-d<sub>6</sub>): 1,53-1,83м (6H, (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>); 2,18 с (3H, CH<sub>3</sub>), 2,84 м (2H, 9-CH<sub>2</sub>); 4,02 м (2H, 5-CH<sub>2</sub>), 4,28 д (2H, CH<sub>2</sub>NH); 5,62 м (1H, NH); 6,54 та 6,83 д-д (4H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) Т.пл.=184-6° (із пропан-2-олу). Знайдено, %: N 21,98. C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>. Розраховано, %: N 21,88.

Отримані інгібітори кислотної корозії мають високу розчинність у воді, водних розчинах кислот, одноатомних спиртах, бензені, толуені. Наявність двох циклічних замісників - триазолоазепінового та заміщеного арильного забезпечує ефект внутрішньо молекулярного синергізму, внаслідок чого підвищується захисна ефективність інгібітора. Інгібітор ТТМА-Б виявляє також біоцидну дію щодо сульфатвідновлювальних бактерій (СВБ), що забезпечує гальмування корозії в середовищах з бактеріальною сульфатредукцією. Запропоновані інгібітори можуть бути використані для захисту металів в технологічних процесах, зокрема 5 очисток теплоенергетичного обладнання, зберіганні та транспортуванні агресивних кислих продуктів, кислотному травленні металів. Інгібітор ТТМА-Б може бути використаний для захисту металів у процесах очищення стічних вод, добування та переробці сульфідів металів. 10

Захисні властивості інгібіторів, які заявляються, визначали гравіметричним методом (ГОСТ 9.505-86) з використанням зразків сталі Ст3 (пластинки); ефективність прототипу, описана в [С.М. Решетников Ингибиторы кислотной коррозии металлов. - Л.: Химия, 1986].

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), глибинним показником ( $\Pi = K_m \cdot 8,76 / 7,86$ , мм/рік) та значенням захисного ефекту  $Z_m = (1 - 1/\gamma_m) \times 100$ , %. 15

Біоцидну дію інгібіторів до сульфатвідновлювальних бактерій (титр  $10^8$  куо/мл) визначали методом дифузії в агар з використанням паперових дисків просочених 2,0 % спиртовим розчином та оцінювали за діаметром зони пригнічення росту мікроорганізмів. 20

Результати випробувань запропонованого інгібітора ТТМА та ТТМА-Б наведені у таблиці.

Таблиця

Показники ефективності інгібіторів

Марка сталі	Середовище	Температура, °С	Час випробувань, год.	Концентрація інгібітора, г/дм <sup>3</sup>	Швидкість корозії, г/(м <sup>2</sup> × год)	Глибинний показник, мм/рік	Коефіцієнт гальмування, $\gamma_m$	Захисний ефект $Z_m$ , %
КЛОС-15 (прототип)								
Ст3	3-10 % HCl	20	24	1	-	-	5,5-6,1	82,0-86,0
інгібітор ТТМА								
Ст3	3,5 % HCl	20	22	-	0,63	0,71	-	-
Ст3	3,5 % HCl	20	22	1	0,009	0,01	70,0	98,6
Ст3	3,5 % HCl	40	1	-	3,79	4,24	-	-
Ст3	3,5 % HCl	40	1	1	0,12	0,13	32,7	96,9
Ст3	3,5 % HCl	60	1	-	8,14	9,12	-	-
Ст3	3,5 % HCl	60	1	1	0,35	0,39	23,4	95,7
Ст3	10 % HCl	20	22	-	4,42	4,95	-	-
Ст3	10 % HCl	20	22	2	0,42	0,47	10,5	90,5
Ст3	10 % HCl	40	1	-	42,0	47,0	-	-
Ст3	10 % HCl	40	1	2	3,8	4,3	ИП	91,0
Ст3	10 % HCl	60	1	-	174,0	194,9	-	-
Ст3	10 % HCl	60	1	2	34,9	39,1	5,0	80,0
Ст3	20 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	40	1	-	194,9	218,3	-	-
Ст3	20 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	40	1	2	43,7	46,9	4,5	77,8
Ст3	20 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	60	1	-	715,5	801,4	-	-
Ст3	20 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	60	1	2	197,8	221,5	3,6	72,4
інгібітор ТТМА-Б								
Ст3	3,5 % HCl	20	24	0,5	0,005	0,005	13,3	93,0
Ст3	10 % HCl	20	22	2	0,49	0,55	9,0	88,9
Ст3	10 % HCl	40	1	2	6,9	7,7	6,1	83,6
Ст3	10 % HCl	60	1	2	37,5	42,0	4,6	78,3

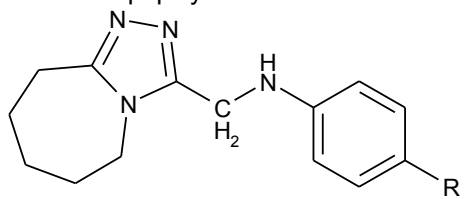
Ст3	20 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20	22	2	7,8	8,7	1,6	37,5
Ст3	20 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	40	1	2	48,4	54,2	4,0	75,0
Ст3	20 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	60	1	2	218,6	244,8	3,3	69,7
Ст3	Постгейт В +СВБ (рН=7)	28	240	-	16,0•10 <sup>-3</sup>	17,9•10 <sup>-3</sup>	-	-
Ст3	Постгейт В +СВБ (рН=7)	28	4320	2	2,24•10 <sup>-3</sup>	2,51•10 <sup>-3</sup>	7,92	87,4

5 Як видно із результатів випробувань інгібітори ТТМА та ТТМА-Б захищають сталі від кислотної корозії і є найбільш ефективними (93,0-98,6 %) в розчинах 3,5 % НСІ (робоче середовище процесів промивки теплоенергетичного обладнання). Крім того інгібітор ТТМА-Б гальмує корозію ініційовану сульфатвідновлювальними бактеріями, що зумовлено його біоцидною дією щодо СВБ (діаметр пригнічення розвитку бактерій становить більше 60 мм) і розширює його спектр застосування для процесів нафтодобування (від буріння свердловин до транспортування), очищення стічних вод, добування та переробки сульфідів металів.

10 Інгібітори ТТМА та ТТМА-Б, що заявляються, порівняно з прототипом мають вищу ефективність протикорозійного захисту у кислих хлоридних розчинах на 9-12 %.

#### ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

15 Водорозчинні інгібітори кислотної корозії (захисний ефект у хлоридній кислоті 78,3-98,6%; у сульфатній - 37,5-72,4%), які **відрізняються** тим, що є розчинними у воді та водних розчинах та отримані кип'ятінням розчину відповідного гідразиду в пропан-2-олі та 7-метоксі-3,4,5,6-тетрагідр-2H-азепіну, охолодженням, відділенням осаду та перекристалізацією з пропан-2-олу, загальної формули:



20 де ТТМА: R = Cl; ТТМА-Б: R = СН<sub>3</sub>, який має також біоцидну дію щодо сульфатвідновлювальних бактерій та гальмує корозію сталі в середовищах з бактеріальною сульфатредукцією на 87,4%.

---

Комп'ютерна верстка В. Мацело

---

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