



**МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ
ДЛЯ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ
ЗАЩИТЫ**

**MATERIALS AND EQUIPMENT
FOR CORROSION PROTECTION**

doi:10.31615/j.corros.prot.2023.109.3-2

**Исследование бактерицидных свойств амидов
на основе природной нефтяной кислоты и аминов**

Н.К. Дадашова✉, В.М. Аббасов, Э.А. Мамедов, Д.Б. Агамалиева, А.Г. Талыбов

Институт Нефтехимических процессов имени Ю. Г. Мамедалиева,
Азербайджан, AZ 1025, г. Баку, проспект Ходжалы, д. 30

e-mail: ragimli.nesrin@mail.ru

Аннотация. В настоящее время защита оборудования нефтяной промышленности от коррозии с научной, технической и экономической точки зрения остается одной из наиболее важных задач. Учитывая актуальность темы, для защиты нефтепромыслового оборудования и трубопроводов от общей и микробиологической коррозии был синтезирован бактерицид – ингибитор комплексного действия. В данной работе представлен анализ результатов научных исследований в области синтеза, изучения свойств и поиска областей применения синтезированных амидов на основе аминов (анилина, бензиламина) и природной нефтяной кислоты (ПНК). Были приготовлены растворы полученных соединений в изопропиловом спирте и исследованы их свойства в качестве бактерицидного средства против сульфатредуцирующих бактерий. Растворы соединений амида бензиламина ПНК и амида анилина ПНК в изопропиловом спирте при концентрации 50 мг/л проявили бактерицидный эффект соответственно равный 90 и 86%, а при концентрации 150 мг/л – 97 и 90% соответственно. Раствор амида бензиламина ПНК в изопропиловом спирте при концентрации 250 мг/л проявляет 100%-ный бактерицидный эффект.

Было установлено, что синтезированные амиды обладают высокой бактерицидно-ингибирующей активностью в отношении сульфатредуцирующих бактерий, в связи с чем могут быть использованы в качестве ингибиторов коррозии в нефтяной промышленности.

Ключевые слова: микробиологическая коррозия, бактерицид-ингибитор, защитный эффект, сульфатредуцирующие бактерии, амиды, природная нефтяная кислота.

Для цитирования: Дадашова Н. К., Аббасов В. М., Мамедов Э. А., Агамалиева Д. Б., Талыбов А. Г. Исследование бактерицидных свойств амидов на основе природной нефтяной кислоты и аминов // Практика противокоррозионной защиты. – 2023. – Т. 28, № 3. – С. 18-26. doi:10.31615/j.corros.prot.2023.109.3-2

Статья получена 06.02.2023, опубликована 01.09.2023.

**Study of bactericidal properties amides based
on natural petroleum acid and amines**

N.K. Dadashova✉, V.M. Abbasov, E.A. Mamadov, D.B. Agamaliyeva, A.H. Talybov

Institute of Petrochemical Processes named after Y. H. Mamedaliyev,
30, Khojaly av., Baku, AZ 1025, Azerbaijan

e-mail: ragimli.nesrin@mail.ru

Abstract. At present, the protection of oil industry equipment from corrosion from a scientific, technical and economic point of view remains one of the most important tasks. Given the relevance of the topic, a bactericide was synthesized to protect oilfield equipment and pipelines from general and microbiological corrosion - an inhibitor of complex action. This paper presents an analysis of the results of scientific research in the field of synthesis, study of properties and search for areas of application of the synthesized amides based on amines (aniline, benzylamine) and natural petroleum acid (NPA). Solutions of the obtained compounds in isopropyl alcohol were prepared and their properties as a bactericidal agent against sulfate-reducing bacteria were studied. Solutions of the compounds of benzylamine amide NPA and aniline amide NPA in isopropyl alcohol at a concentration of 50 mg/l showed a bactericidal effect equal to 90 and 86%, respectively, and at a concentration of 150 mg/l – 97 and 90%, respectively. A solution of benzylamine amide NPA in isopropyl alcohol at a concentration of 250 mg/l exhibits a 100% bactericidal effect.

It was found that the synthesized amides have a high bactericidal-inhibiting activity against sulfate-reducing bacteria, and therefore can be used as corrosion inhibitors in the oil industry.

Keywords: microbiological corrosion, inhibitor bactericide, protective effect, sulfate-reducing bacteria, amide, natural petroleum acid.

For citation: Dadashova, N. K., Abbasov, V. M., Mamadov, E. A., Agamaliyeva, D. B., & Talybov, A. H. (2023). Study of bactericidal properties amides based on natural petroleum acid and amines. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 28(3), 18-26. doi:10.31615/j.corros.prot.2023.109.3-2

Received February 06, 2023. Published September 01, 2023.

Введение

Микробиологическая коррозия представляет собой серьезную проблему в различных отраслях промышленности [1-3]. Сульфатредуцирующие бактерии (СРБ) являются одним из преобладающих типов бактерий, вызывающих микробиологическую коррозию [4, 5]. Коррозионное разрушение металлов в первую очередь связано с сульфид-ионами, которые могут образовывать сульфиды металлов и разрушать пассивную пленку, что приводит к коррозии.

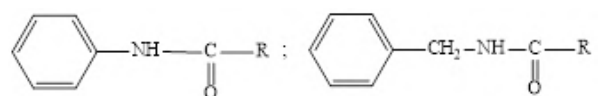
Одним из широко распространенных и эффективных методов борьбы с общей и микробиологической коррозией является применение реагентов, обладающих бактерицидными и ингибирующими свойствами [6]. Для подавления жизнедеятельности СРБ большой интерес представляют азотсодержащие соединения.

Учитывая вышеизложенное, целью данной работы является разработка новых эффективных азотсодержащих соединений на основе аминов (анилина и бензиламина) с природной нефтяной кислотой, которые расширят ассортимент

применяемых на нефтепромыслах реагентов комплексного действия.

Экспериментальная часть и анализ полученных результатов

Амиды были синтезированы на основе природной нефтяной кислоты и аминов (анилина и бензиламина) [7]. В результате реакции были получены следующие амиды:



где R – природная нефтяная кислота.

Физико-химические показатели синтезированных соединений приведены в табл. 1.

Идентификация состава и структуры синтезированных амидов природной нефтяной кислоты определены методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры образцов регистрировали на ИК-Фурье спектрометре ALPHA (фирма BRUKER, Германия) на кристалле SeZn в диапазоне волновых частот 600...4000 см^{-1} .

На ИК-спектре амида анилина ПНК (рис. 1) наблюдаются следующие полосы поглощения (п.п.): при 690 см^{-1} , 749 см^{-1} , 1441 см^{-1} , 1497 см^{-1} , 1599 см^{-1} , 3037 см^{-1} колебания

Таблица 1. Физико-химические показатели синтезированных амидов

Table 1. Physical and chemical parameters of the synthesized amides

Наименование / Name	Амид анилина ПНК / Aniline amide NPA	Амид бензиламина ПНК / NPA benzylamine amide
Кинематическая вязкость при 50 °С, мм ² /с / Kinematic viscosity at 50 °С, mm ² /s	61,362	95,262
Кинематическая вязкость при 100 °С, мм ² /с / Kinematic viscosity at 100 °С, mm ² /s	7,5960	10,044
Температура замерзания, °С / Freezing point, °С	-18	-15
Показатель преломления, n_D^{20} / Refractive index, n_D^{20}	1,5279	1,5224

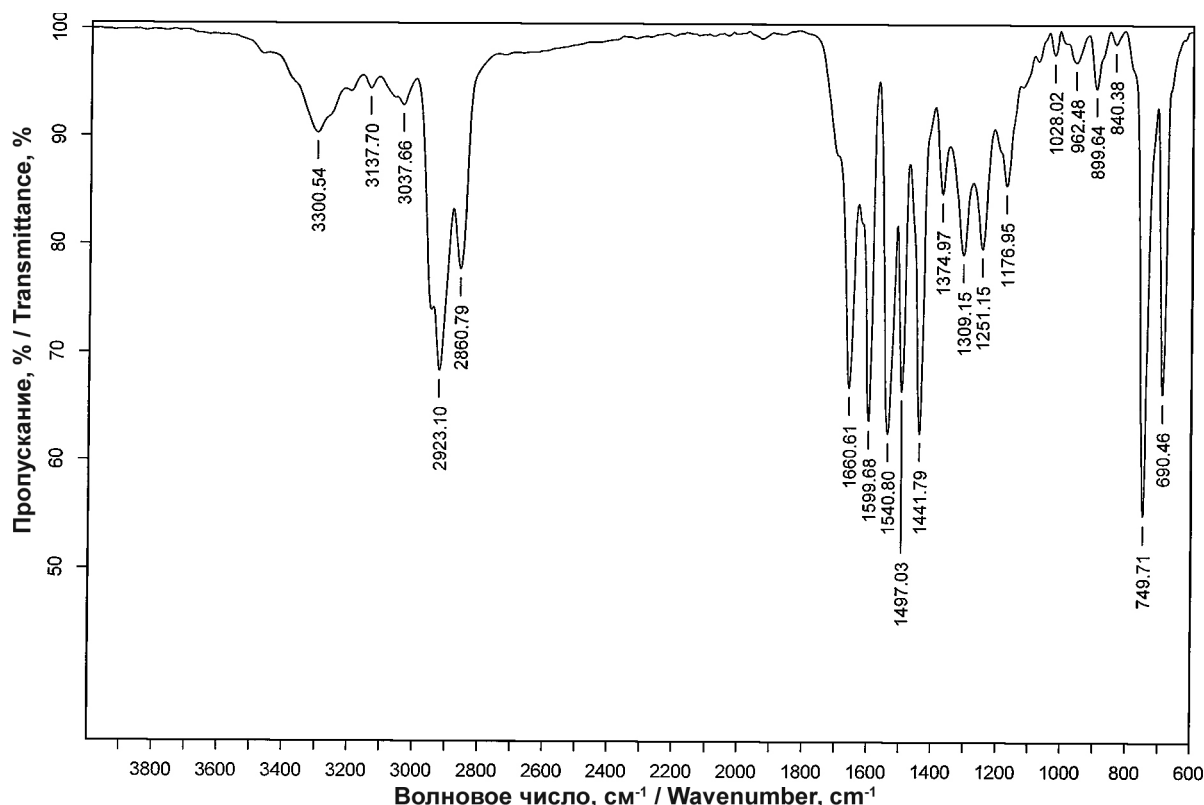


Рис.1. ИК-спектр амида анилина ПНК

Fig.1. IR spectrum of aniline amide NPA

$C-H$ связи замещенного бензольного кольца; при 1374 см^{-1} деформационные колебания $C-H$ связи CH_2 - и CH_3 - групп, при 2860 см^{-1} и 2923 см^{-1} валентные колебания $C-H$ связи CH_2 - и CH_3 - групп, при 1251 см^{-1} валентные колебания $C-N$ связи, при 1540 см^{-1} деформационные колебания $N-H$ связи, при 3137 см^{-1} и 3300 см^{-1} валентные колебания $N-H$ связи, при 1660 см^{-1} валентные колебания $C=O$ связи амида.

На 1H ЯМР-спектре (рис. 2) амида анилина природной нефтяной кислоты (δ , $CDCl_3$, 300 МГц): 0.91-0.98 (тр, $3H$, CH_3), 1.31-2.63 (мулт. $CH+CH_2+CH_3$), 4.77 (CH_2-Ph), 6.69-7.59 (мулт. $5H$, $Ar-H$), 8.10 (син. $1H$, $N-H$).

На ^{13}C ЯМР – спектре (рис. 3) амида анилина природной нефтяной кислоты (300МГц, $CDCl_3$, δ): 14.19 (CH_3), 19.68, 22.75, 29.42, 29.76, ($CH+CH_2+CH_3$), 31.98 (CH_2-Ph), 115.26, 118.66, 120.16, 120.24, 124.15, 128.88, 129.31, 138.19, 146.33 ($CH=CH$ аром.), 171.77, 172.21($C=O$).

На ИК-спектре амида бензиламина ПНК (рис. 4) наблюдаются следующие полосы

поглощения (п.п.): при 695 см^{-1} , 728 см^{-1} , 1496 см^{-1} , 1607 см^{-1} , 3030 см^{-1} деформационные колебания $C-H$ связи замещенного бензольного кольца, при 1376 см^{-1} и 1453 см^{-1} деформационные колебания $C-H$ связи $-CH_2$ и $-CH_3$ групп соответственно, при 2855 см^{-1} , 2922 см^{-1} , 2950 см^{-1} валентные колебания $C-H$ связи $-CH_2$ и $-CH_3$ групп. Кроме перечисленных полос поглощения, имеются валентные колебания $C-N$ связи при 1241 см^{-1} , при 1641 и 2064 см^{-1} валентные колебания $C=O$ и $N-H$ связей амида соответственно, при 1543 см^{-1} деформационные, а при 3278 см^{-1} валентные колебания $N-H$ связи амина.

На 1H ЯМР-спектре (рис. 5) амида бензиламина ПНК (δ , $CDCl_3$, 300МГц): 0.88-0.91 (тр, $3H$, CH_3), 1.28-2.19 (мулт. $CH+CH_2+CH_3$), 4.38-4.39 (д, CH_2-Ph , $J_{HH}=5.1\text{ Гц}$), 6.39 (син. $1H$, $N-H$); 7.24-7.33. (мулт. $5H$, $Ar-H$).

На ^{13}C ЯМР-спектре (рис. 6) амида бензиламина ПНК (300МГц, $CDCl_3$, δ): 14.17 (CH_3), 19.70- 36.90 ($CH+CH_2+CH_3$), 43.44 (CH_2-Ph), 127.33, 127.73, 128.60, 138.61, ($CH=CH$ аром.), 172.81, 173.34($C=O$).

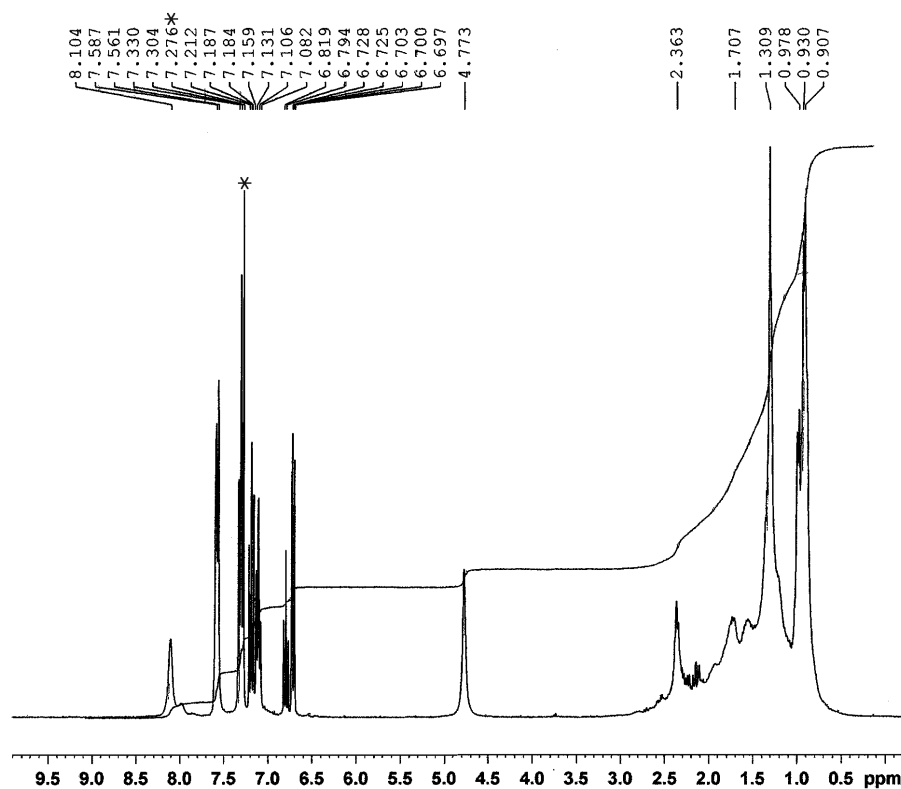


Рис. 2. ^1H ЯМР-спектр амида анилина ПНК
Fig. 2. ^1H NMR spectrum of aniline amide NPA

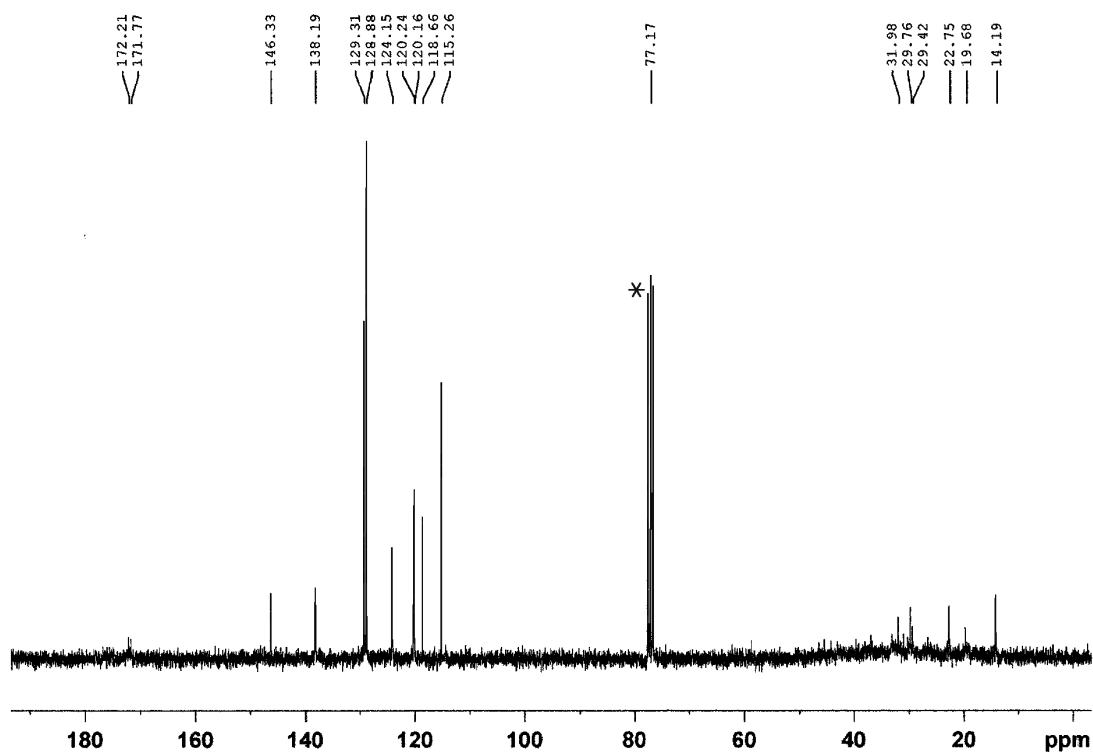


Рис. 3. ^{13}C ЯМР-спектр амида анилина ПНК
Fig. 3. ^{13}C NMR spectrum of aniline amide NPA

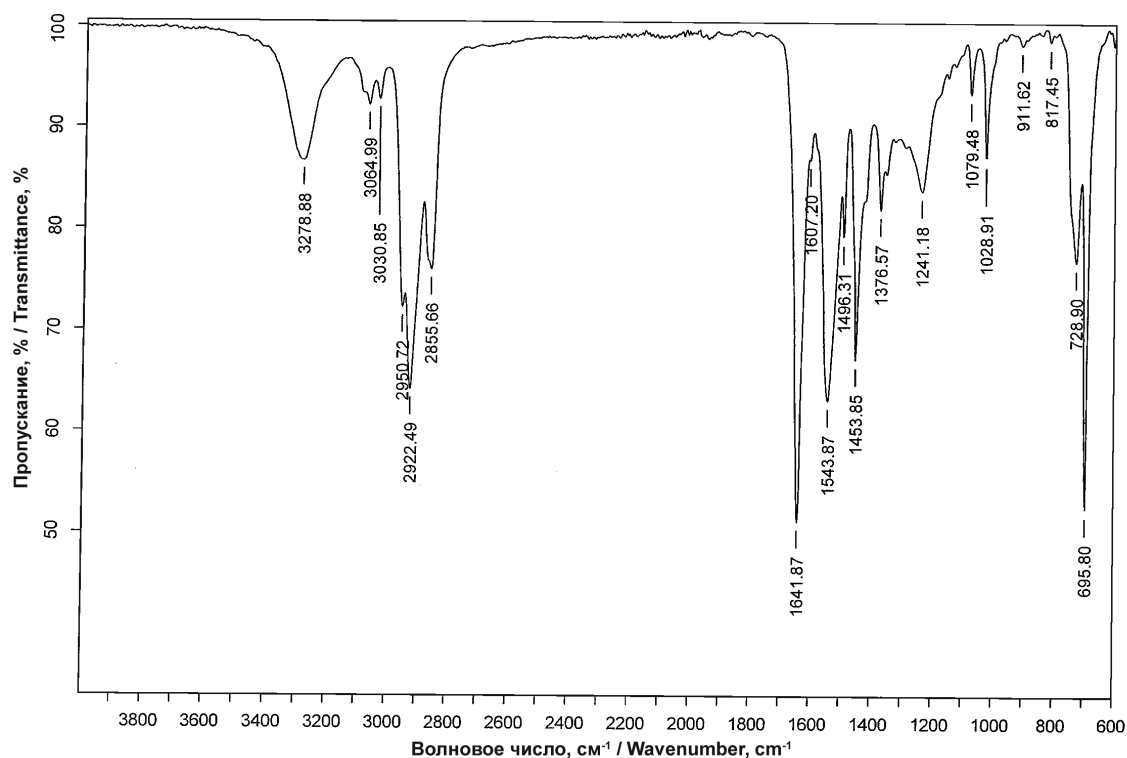


Рис. 4. ИК спектр амида бензиламина ПНК
Fig. 4. IR spectrum of benzylamine amide NPA

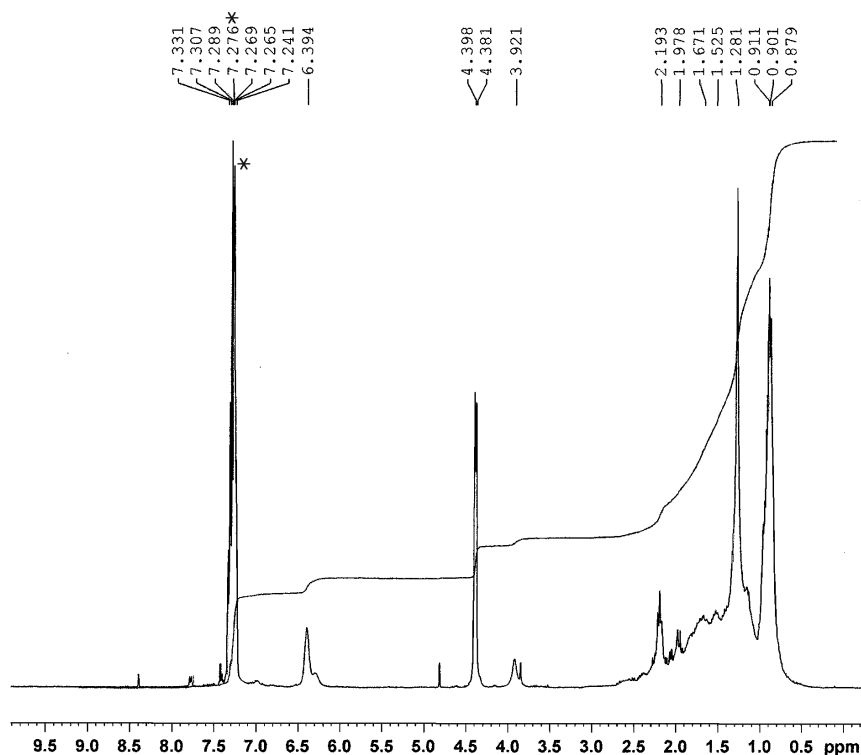


Рис. 5. ¹H ЯМР спектр амида бензиламина ПНК
Fig. 5. ¹H NMR spectrum of benzylamine amide NPA

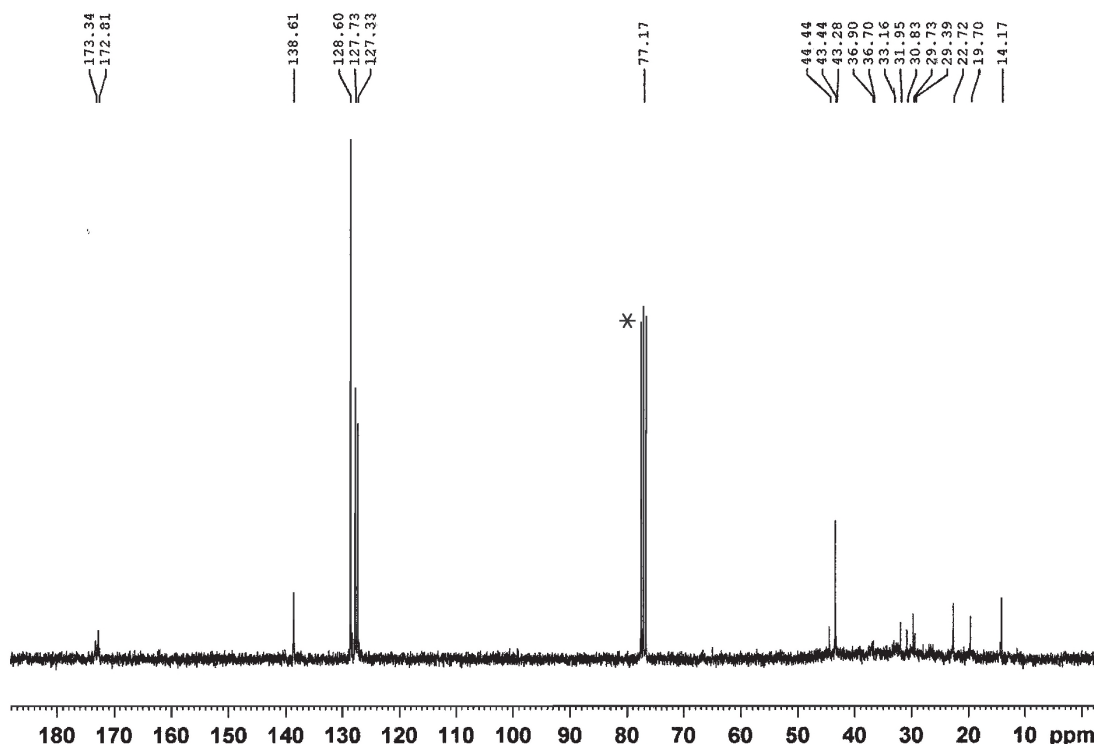


Рис. 6. ^{13}C ЯМР спектр амида бензиламина ПНК
Fig. 6. ^{13}C NMR spectrum of benzylamine amide NPA

Исследование бактерицидных свойств

Изучено влияние синтезированных соединений на жизнедеятельность сульфатредуцирующих бактерий. В опытах использовали СРБ вида «*Desulfovibrio desulfuricans*» и штамм 1143. СРБ – облигатные анаэробные бактерии, восстанавливающие сульфаты до сероводорода. Для развития СРБ наиболее подходящей средой является питательная среда Postgate В с pH в пределах 7,0...7,5 [8]. Влияние синтезированных образцов на инкубационный период СРБ изучалось в течение 14 дней. В течение первых 24 часов наблюдалось эффективное бактерицидное действие исследуемых образцов на жизнедеятельность СРБ при концентрациях 50, 150 и 250 мг/л (рис. 7).

По известной методике [9-11] были проведены исследования по выявлению бактерицидно-ингибирующих свойств синтезированных амидов. Результаты экспериментов показаны в табл. 2.

Как видно из данных табл. 2, растворы амидов бензиламина ПНК и анилина ПНК в изопропиловом спирте при концентрации 50 мг/л проявили бактерицидный эффект

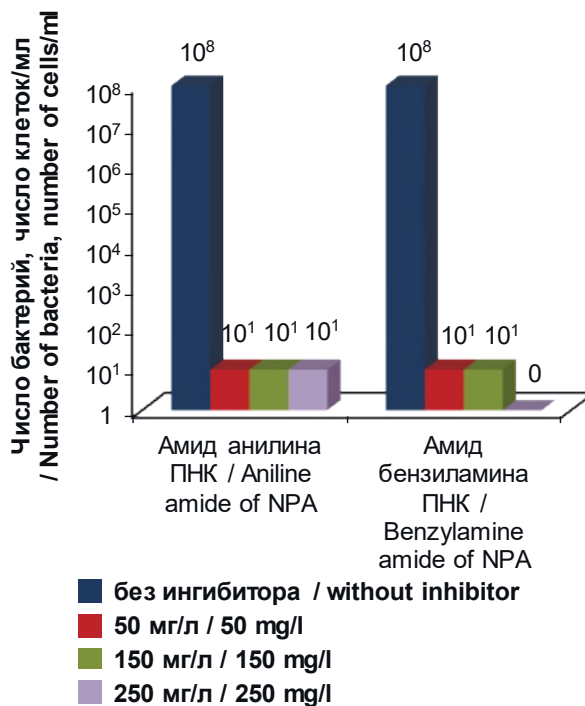


Рис. 7. Влияние образцов амидов на основе ПНК и аминов на количество СРБ
Fig. 7. Effects of samples of amides based on NPA and amines on the amount of CRP

Таблица 2. Бактерицидные свойства реагентов по итогам лабораторных испытаний
Table 2. Bactericidal properties of the reagents according to the results of laboratory tests

Условное обозначение и состав комплекса / Symbol and composition of the complex	Концентрация, мг/л / Concentration, mg/l	Число бактерий (число клеток/мл) / The number of bacteria (number of cells/ml)	Содержание H_2S , мг/л / Content H_2S , mg/l	Защитный эффект, $\sum_{бак}$, % / Protective effect, $\sum_{bac}$, %
Амид бензиламина ПНК / NPA benzylamine amide	50	101	37,5	90
	150	101	10,9	97
	250	-	-	100
Амид анилина ПНК / Aniline amide NPA	50	101	52,5	86
	150	101	37,5	90
	250	101	26	93
Контроль – I. Содержание H_2S в среде без тест-культуры 24 мг/л / Control – I. The content of H_2S in the medium without the test culture 24 mg/l				
Контроль – II. Содержание H_2S в среде с тест-культуры 375 мг/л / Control – II. The content of H_2S in the medium with the test culture 375 mg/l				
Контроль – III. Количество бактерий в питательной среде 10^8 число клеток/мл / Control – III. The number of bacteria in the medium 10^8 number of cells/ml				

соответственно равный 90 и 86%, а при концентрации 150 мг/л – 97 и 90%.

Растворы амидов анилина ПНК и бензиламина ПНК в изопропиловом спирте при концентрации 250 мг/л проявляют 93% и 100%-ный бактерицидный эффект соответственно. Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что синтезированные соединения проявляют высокие бактерицидные свойства.

Обсуждение результатов

Исследование бактерицидных свойств разработанных ингибиторов показало, что синтезированные амиды, растворяя плазматическую мембрану стенки бактериальной клетки, проникают в неё и подавляют рост числа СРБ в питательной среде

Postgate B. Синтезированные соединения обладают высоким бактерицидным эффектом за счёт наличия функциональных групп.

Выводы

1. Для защиты нефтепромыслового оборудования от электрохимической и микробиологической коррозии на основе природной нефтяной кислоты и аминов (анилин, бензиламин) разработан эффективный многофункциональный реагент с выходом 91...93%.

2. Изучено влияние синтезированных комплексов на микробиологическую коррозию. Защитный эффект бактерицид-ингибитора амида бензиламина ПНК при рабочей концентрации 250 мг/л составил 100%.

Литература

1. Javaherdashti R. A brief review of general patterns of MIC of carbon steel and biodegradation of concrete // *IUFS Journal Biology*. – 2009. – V. 68, № 2. – P. 65-73.
2. Coetser S. E., Cloete T. E. Biofouling and biocorrosion in industrial water systems // *Critical Reviews in Microbiology*. – 2005. – V. 31, № 4. – P. 213-232. doi:10.1080/10408410500304074
3. Gu T. New understandings of biocorrosion mechanisms and their classifications // *Microbial and Biochemical Technology*. – 2012. – V. 4, № 4. doi:10.4172/1948-5948.1000e107
4. Kent R. K., Evans S. Metallurgical and microbial aspects of microbiologically influenced corrosion (MIC). Seattle, WA: MDE Inc., p. 98108. <http://docshare01.docshare.tips/files/6999/69999528.pdf>
5. Loto C. Microbiological corrosion: mechanism, control and impact – a review. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. – 2017. – V. 92. – P. 4241-4252. doi:org/10.1007/s00170-017-0494-8
6. Каменщиков Ф. А., Черных Н. Л. Борьба с сульфатовосстанавливающими бактериями на нефтяных месторождениях. – М.: Регулярная и хаотическая динамика, – Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2007. – 412 с.
7. Dadashova N. K. Synthesis of amides of aniline and benzylamine of natural petroleum acids and their use as the components of preserving fluids // *Processes of Petrochemistry and oil Refining (PPOR)*. – 2020. – V. 2, № 1. – P. 146-154.
8. Postgate J. R., Campbell L. L. Classification of *Desulfovibrio* species the non sporulating sulfate-reducing bacteria // *Bacteriological Reviews*. – 1966, – V. 30, № 4. – P. 732-738.
9. Мамедбейли Э. Г., Бабаева В. Г., Агамалиева Д. Б., Аббасова Х. А., Ибрагимли С. И. Синтез комплексов амида норборн-5-ен-2-карбоновой кислоты с гексилбромидом и изучение их влияния на процесс биокоррозии // *Практика противокоррозионной защиты*. – 2019, – Т. 24, № 4, – С. 41-50. doi:10.31615/j.corros.prot.2019.94.4-4
10. Ибрагимова М. Д., Мамедханова С. А., Абдуллазаде А. Б., Агамалиева Д. Б.

Влияние олигометиленаарилсульфонатов на основе легкого газойля каталитического крекинга на процесс биокоррозии // *Практика противокоррозионной защиты*. – 2020. – Т. 25, № 4. – С. 18-25. doi:10.31615/j.corros.prot.2020.98.4-2

11. Аббасов В. М., Мамедбейли Э. Г., Амагалиева Д. Б., Эфендиева Л. М., Мамедова Н. М., Агазаде Е. Дж., Агамалиев З. З. Синтез производных имидазолинов на основе синтетических нефтяных кислот и их влияние на микробиологическую коррозию // *Практика противокоррозионной защиты*. – 2018. – №1 (87). – С.17-23.

References

1. Javaherdashti, R. (2009). A brief review of general patterns of MIC of carbon steel and biodegradation of concrete. *IUFS Journal of Biology*, 68(2), 65-73.
2. Coetser, S. E., Cloete, T. E. (2005). Biofouling and biocorrosion in industrial water systems. *Critical Reviews Microbiology*, 31(4), 213-232. doi:10.1080/10408410500304074
3. Gu, T. (2012). New Understandings of biocorrosion mechanisms and their classifications. *Journal of Microbial and Biochemical Technology*, 4(4). doi:10.4172/1948-5948.1000e107
4. Kent, R. K., Evans, S. Metallurgical and microbial aspects of microbiologically influenced corrosion (MIC). Seattle, WA: MDE Inc., p. 98108. <http://docshare01.docshare.tips/files/6999/69999528.pdf>
5. Loto, C. A. (2017). Microbiological corrosion: mechanism, control and impact – a review. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 92, 4241-4252. doi:org/10.1007/s00170-017-0494-8
6. Kamenshchikov, F. A., Chernykh, N. L. (2007). *Fighting sulfate-reducing bacteria in oil fields*. Moscow: Regular and chaotic dynamics. Izhevsk: Institute of computer research.
7. Dadashova, N. K. (2020). Synthesis of amides of aniline and benzylamine of natural petroleum acids and their use as the components of preserving fluids. *Processes of Petrochemistry and oil Refining (PPOR)*, 2(1), 146-154.
8. Postgate, J. R., Campbell, L. L. (1966). Classification of *Desulfovibrio* species the non sporulating sulfate-reducing bacteria.

Bacteriological Reviews, 30(4), 732-738.

9. Mamedbeyli, E. G., Babayeva, V. G., Aghamaliyeva, D. B., & Azizbeyli, A. R. (2020). Synthesis of imidazoline based on diethylenetriamine and norborn-5-ene-2-carbonic acid and its inorganic anion complexes and its development in biocorrosion. *Theory and Practice of Corrosion Protection* (3), 22-26. doi:10.31615/j.corros.prot.2019.94.4-4

10. Ibragimova, M. J., Mamedkhanova, S. A., Abdullazade, A. B., & Mammadova,

N. M. (2020). Influence of oligomethylenaryl sulphonates based on the light gas oil of catalytic cracking on the process of biocorrosion. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 25(4), 18-25. doi:10.31615/j.corros.prot.2020.98.4-2

11. Abbasov, V. M., Mamedbeyli, E. G., & Aghamaliyeva, D. B. (2018). Synthesis of imidazoline derivatives based on synthetic petroleum acids and their effect on microbiological corrosion. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 1(87), 17-23.

Информация об авторах

Дадашова Насрин Кямран кызы, с.н.с., Институт нефтехимических процессов имени академика Ю.Г. Мамедалиева, г. Баку, Азербайджан

Аббасов Вагиф Магеррам оглы, д.х.н., академик, директор, Институт нефтехимических процессов имени академика Ю.Г. Мамедалиева, г. Баку, Азербайджан

Мамедов Эльтон Арзуман оглы, д.т.н., профессор, заведующий отделом дел Национальной академии наук Азербайджана, г. Баку, Азербайджан

Агамалиева Дурна Бабек кызы, к.х.н., заведующая лабораторией, Институт нефтехимических процессов имени академика Ю.Г. Мамедалиева, г. Баку, Азербайджан

Талыбов Автандил Гусейнали оглы, д.х.н., доцент, гл.н.с., Институт нефтехимических процессов имени академика Ю.Г. Мамедалиева, г. Баку, Азербайджан

Information about authors

Nasrin K. Dadashova, senior, Institute of Petrochemical Processes named after Academician Yu.G. Mamedaliyev, Baku, Azerbaijan

Vagif M. Abbasov, Doctor of Chemistry, Academician, Director, Institute of Petrochemical Processes named after academician Yu.G. Mammadaliyev, Baku, Azerbaijan

Elton A. Mamadov, Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the Department of Affairs of the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan

Durna B. Agamaliyeva, Ph. D. in Chemistry, Head of the laboratory, Institute of Petrochemical Processes named after Academician Yu.G. Mamedaliyev, Baku, Azerbaijan

Avtandil H. Talybov, Doctor of Chemistry, Associate Professor, Institute of Petrochemical Processes named after Academician Yu.G. Mamedaliyev, Baku, Azerbaijan

В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова

Ингибирование сероводородной и углекислотной коррозии металлов. Универсализм ингибиторов

Объем издания: 15,25 п.л. (253 стр.)

В монографии обобщены литературные данные и результаты многолетних исследований, выполненных под руководством авторов по вопросам ингибирования коррозии углеродистой стали в сероводородных и углекислотных средах. Значительное внимание уделено разработке критериев защитной эффективности ингибиторов, особенностям кинетики и механизма разрушения стали в присутствии H_2S и CO_2 в слабокислых и близких к нейтральным минерализованным средам. Анализируется действие большого количества промышленных ингибиторов и лабораторных образцов, в том числе на основе имидазолинов, алифатических, циклических и оксиэтилированных аминов. Рассматривается их защитная эффективность, влияние на кинетику электродных реакций, бактерицидные свойства, и интегральная токсикологическая характеристика, торможение твердофазной диффузии водорода и воздействие на сохраняемость механических свойств стали в сероводородных и углекислотных средах и при совместном присутствии H_2S и CO_2 .