



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) UA

(11) 69871

(13) U

(51) МПК

C23F 11/14 (2006.01)

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: **u 2011 14925**
(22) Дата подання заявки: **16.12.2011**
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: **10.05.2012**
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: **10.05.2012, Бюл.№ 9**

(72) Винахідник(и):
Бондар Олена Сергіївна (UA),
Сиза Ольга Іллівна (UA),
Демченко Наталія Ростиславівна (UA),
Савченко Олеся Миколаївна (UA),
Курмакова Ірина Миколаївна (UA),
Демченко Анатолій Михайлович (UA)
(73) Власник(и):
Бондар Олена Сергіївна,
вул. Мстиславська, 138/42, м. Чернігів,
14033 (UA),
Сиза Ольга Іллівна,
вул. Варзара, 15-а, м. Чернігів, 14008 (UA),
Демченко Наталія Ростиславівна,
пр. Перемоги, 163/16, м. Чернігів, 14027 (UA),
Савченко Олеся Миколаївна,
вул. Коцюбинського, 81/37, м. Чернігів,
14000 (UA),
Курмакова Ірина Миколаївна,
вул. Мстиславська, 138/42, м. Чернігів,
14033 (UA),
Демченко Анатолій Михайлович,
пр. Перемоги, 163/16, м. Чернігів, 14027 (UA)

(54) ІНГІБІТОРИ МІКРОБНОЇ КОРОЗІЇ СТАЛІ НА РОСЛИННІЙ СИРОВИНІ

(57) Реферат:

Інгібітори корозії з біоцидною дією являють собою синергетичну композицію, одержану на основі модифікованої гірчичної олії та нових похідних четвертинних солей бромід 1,3-діарил-6,7,8,9-тетрагідро-5Н-імідазо[1,2-α]азепініуму (18 мас.%). Захисний ефект в нейтральних середовищах з бактеріальною сульфат-редукцією 85,8-97,9%.

UA 69871 U

Корисна модель належить до області захисту металоконструкцій та обладнання від мікробної корозії сталі, індукованої сульфатвідновлювальними бактеріями (СВБ).

В нафтодобувній промисловості застосовується ряд інгібіторів корозії з біоцидною дією, зокрема:

- СНПХ-1004 (ТУ 2458-011-12966038-2001) - реагент на основі алкілпіридинійброміду комплексної дії для пригнічення росту СВБ та захисту від корозії нафтопромислового обладнання і комунікацій в системі утилізації стічних вод (від 5 до 25 г/м³);

- "Катасол 28-5-1/н" (ТУ 2482-002-49811247-08), який у пластових мінералізованих водах, що містять вуглекислоту та сірководень при концентрації 30 г/м³, забезпечує захист на рівні 95 % та повністю пригнічує ріст планктонних СВБ при концентрації 100-150 мг/дм³ та адгезованих - при 600 мг/дм³.

Найбільш близьким аналогом до запропонованої корисної моделі є інгібітор МГ-ЧДТУ (ТУУ 26.6-05460798-001-2005), який являє собою композицію модифікованої гірчиної олії і гетероциклічної сполуки та рекомендований для захисту металевих конструкцій у нейтральних і лужних середовищах, а також для захисту сталі від мікробіологічної корозії.

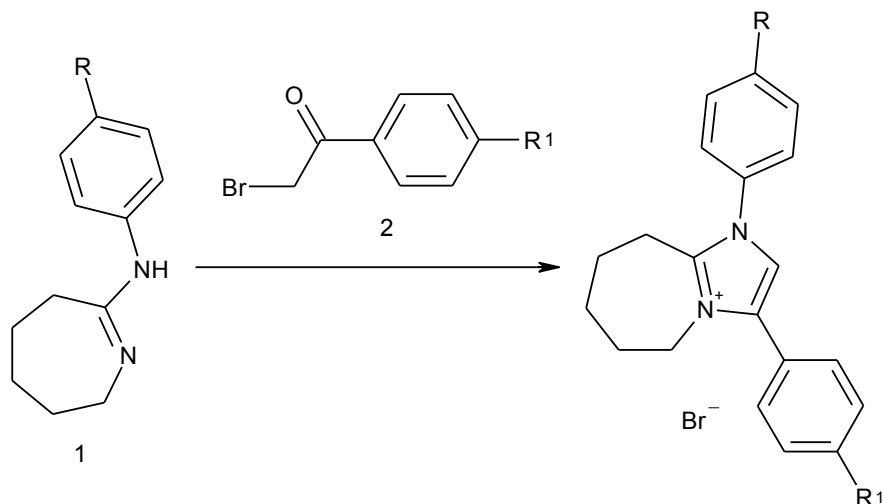
Недоліком інгібітора МГ-ЧДТУ є невисока ефективність при захисті сталі в нейтральних середовищах з бактеріальною сульфатредукцією.

В основу корисної моделі поставлено задачу створення композиції, ефективної при захисті сталі в нейтральних середовищах з бактеріальною сульфатредукцією на основі модифікованої гірчиної олії і нових гетероциклічних сполук з біоцидною дією по відношенню до СВБ.

Поставлена задача вирішується тим, що інгібітори мікробної корозії сталі, згідно з корисною моделлю, являють собою синергетичну композицію модифікованої гірчиної олії і нових похідних четвертинних солей імідазоазепінію, які виявляють біоцидні властивості щодо сульфатвідновлювальних бактерій.

Четвертинні солі імідазоазепінію (бромід 1,3-діарил-6,7,8,9-тетрагідро-5Н-імідазо[1,2-α]азепініуму) можуть бути легко одержані таким чином: розчин еквімолярних кількостей відповідних амідів 1 і заміщених бромід фенацилів 2 в етилацетаті кип'яють зі зворотним холодильником до утворення об'ємного осаду (1-5 годин); реакційну суміш охолоджують, розчинник декантують, осад промивають ефіром, додають 20-50 мл оцтового ангідриду і кип'яють 5 годин. Після охолодження розчинник випарюють у вакуумі, остаток розтирають з ацетоном, відфільтровують.

Схема одержання бромід 1,3-діарил-6,7,8,9-тетрагідро-5Н-імідазо[1,2-α]азепініуму:



БІА I R=H, R¹=H; БІА II R=Cl, R¹=H

Характеристику отриманих сполук (вихід, температури плавлення, розрахований та визначений по елементним аналізом якісний та кількісний склад, дані ПМР-спектроскопії) наведено у табл. 1 та 2.

Таблиця 1

Характеристика бромід 1,3-діарил-6,7,8,9-тетрагідро-5Н-імідазо[1,2-α]азепініуму

Сполука	Бруто-формула	Вихід, %	Т.пл. °С	Знайдено, %		Розраховано, %	
				N	Br	N	Br
БІА І	C ₂₀ H ₂₁ BrN ₂	68	282-284	7,43	21,40	7,58	21,70
БІА ІІ	C ₂₀ H ₂₀ BrClN ₂	77	211-213	6,84	19,71	6,93	19,83

Таблиця 2

Дані ПМР-спектроскопії бромід 1,3-діарил-6,7,8,9-тетрагідро-5Н-імідазо[1,2-α]азепініуму (розчинник ДМСО-d6)

Сполука	6,7,8(CH ₂) ₃ м	9-CH ₂ м	5-CH ₂ м	2-Н	Ароматич. протони
БІА І	1,81-1,92	3,06	4,25	8,07	7,55-7,74 10Н
БІА ІІ	1,89-2,01	3,19	4,33	7,86	7,56-7,84 (9Н)

Заявлену корисну модель реалізують таким чином:

- 5 в модифіковану гірчичну олію вводять синтезовані похідні четвертинних солей імідазоазепінію в наступних пропорціях:

модифікована гірчична олія 82 %

похідні четвертинних солей

імідазоазепінію

18 %.

Введення похідних четвертинних солей імідазоазепінію, які є синергістами, підвищує біоцидні та адсорбційні властивості інгібітора, внаслідок чого підвищується його захисна ефективність. Отримані інгібітори мікробної корозії мають високу розчинність у мінералізованій воді, одноатомних спиртах, бензині, мінеральному маслі.

Інгібітори 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.

Захисні властивості інгібіторів з біоцидною дією, які заявляють, і найближчого аналогу (інгібітор на основі модифікованої гірчичної олії МГ-ЧДТУ) оцінювали гравіметричним методом та на зразках сталі Ст3пс: при температурі 28 °С - у середовищі Постгейта "В", інокульованому СВБ (початковий титр 10⁹ кл/мл).

Концентрація інгібіторів 4 г/л. Час випробувань - 240 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), глибинним показником ($P = K \cdot 8,76 / 7,86$, мм/рік) та значенням захисного ефекту $Z_m = (1 - 1/\gamma_m) \times 100$, %.

Біоцидну дію оцінювали за діаметром зони пригнічення росту СВБ методом дифузії в агар та за впливом речовин на чисельність бактерій у планктоні та біоплівці при біокорозії сталі. 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. Результати досліджень біоцидної дії БІА на СВБ представлено в табл. 3.

Таблиця 3

Біоцидні властивості четвертинних солей імідазоазепінію

Сполука	Діаметр зони пригнічення росту СВБ при певній концентрації інгібітора, мм			Чисельність СВБ,	
	0,1 %	0,2 %	2 %	планктон	біоплівка
Без інгібітора	-	-	-	2,5 · 10 ⁷	1,3 · 10 ⁵
БІА І	12,0 ± 0,6	14,3 ± 0,3	36,7 ± 0,9	1,3 · 10 ³	1,3 · 10 ²
БІА ІІ	14,7 ± 0,3	18,0 ± 0,6	20,0 ± 0,6	2,5 · 10 ⁴	1,3 · 10 ¹

Пригнічення розвитку СВБ за умов біокорозії сталі четвертинними солями імідазоазепінію спостерігається на 2-4 порядки у біоплівці та на 3-4 порядки у планктоні порівняно з контролем.

Результати випробувань запропонованих композицій та найближчого аналогу (інгібітора МГ-ЧДТУ) наведені у табл. 4.

Таблиця 4

Показники мікробної корозії сталі СтЗпс у середовищі Постгейта "В" інокульованому СВБ (початковий титр 10^9 кл/мл)

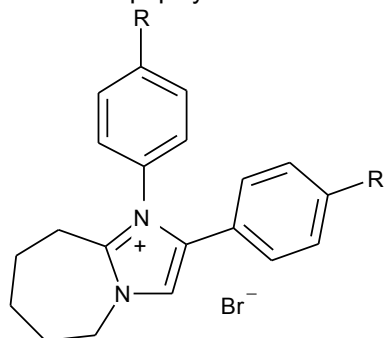
Інгібітор	Концентрація, г/л	Швидкість корозії K_m , г/(м ² ·год.)	Глибинний показник П, мм/рік	γ_m	Z_m , %
Без інгібітора	-	$2,38 \cdot 10^{-2}$	$2,67 \cdot 10^{-2}$	-	-
Найближчий аналог	4,0	$6,63 \cdot 10^{-3}$	$7,42 \cdot 10^{-3}$	3,59	72,2
МГ-БІА I	4,0	$1,15 \cdot 10^{-3}$	$1,29 \cdot 10^{-3}$	24,65	95,9
МГ-БІА II	4,0	$5,74 \cdot 10^{-4}$	$6,43 \cdot 10^{-4}$	49,30	97,9
МГ	4,0	$2,03 \cdot 10^{-2}$	$2,28 \cdot 10^{-2}$	1,17	14,5
БІА I	0,7	$3,21 \cdot 10^{-3}$	$3,59 \cdot 10^{-3}$	7,41	86,5
БІА II	0,7	$2,22 \cdot 10^{-3}$	$2,48 \cdot 10^{-3}$	10,72	90,7

Як видно із результатів випробувань інгібітори серії МГ+БІА ефективно захищають сталі від біокорозії, індукованої сульфатвідновлювальними бактеріями ($Z_m=85,8-97,9$ %). Їх ефективність зумовлена синергетичним ефектом четвертинних солей імідазоазепінію в композиції з модифікованою гірчиною олією та біоцидною дією БІА на СВБ. Інгібітори МГ+БІА і найближчий аналог повністю пригнічують ріст бактерій біоплівки і планктону.

Інгібітори серії МГ-БІА, що заявляють, порівняно із найближчим аналогом, мають вищу ефективність протикорозійного захисту у нейтральних середовищах з бактеріальною сульфатредукцією на 13,6-25,7 %, яка зумовлена біоцидною дією четвертинних солей імідазоазепінію до сульфатвідновлювальних бактерій та синергетичним ефектом з модифікованою гірчиною олією.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Інгібітори корозії з біоцидною дією, які **відрізняються** тим, що являють собою синергетичну композицію, одержану на основі модифікованої гірчиної олії (82 мас.%) та нових похідних четвертинних солей бромід 1,3-діарил-6,7,8,9-тетрагідро-5Н-імідазо[1,2-α]азепініуму (18 мас.%), загальної формули



БІА I R=H, R¹=H;

БІА-II R=H, R¹=Cl,

захисний ефект в нейтральних середовищах з бактеріальною сульфат-редукцією становить 85,8-97,9 %.

Комп'ютерна верстка Л. Ціхановська

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