



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C23F 11/16 (2023.08); C07D 417/14 (2023.08)

(21)(22) Заявка: 2023107033, 24.03.2023

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
24.03.2023

Дата регистрации:
05.12.2023

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 24.03.2023

(45) Опубликовано: 05.12.2023 Бюл. № 34

Адрес для переписки:

614990, Пермский край, г. Пермь, ул. Букирева,
15, ПГНИУ (УНИД)

(72) Автор(ы):

Плотникова Мария Дмитриевна (RU),
Бакиев Артур Наилевич (RU),
Рубцов Александр Евгеньевич (RU),
Софронов Алексей Сергеевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Пермский государственный
национальный исследовательский
университет" (RU)

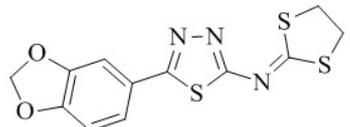
(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2706927 C1, 21.11.2019. RU
2352687 C1, 20.04.2009. GB 2324084 A, 14.10.1998.
RU 2259425 C1, 27.08.2005. RU 2000109067 A,
10.02.2002.

(54) ИНГИБИТОР КОРРОЗИИ СТАЛИ В СОЛЯНОКИСЛЫХ СРЕДАХ

(57) Реферат:

Изобретение относится к средствам защиты металлов от коррозии, а именно к применению 5-(2Н-1,3-бензодиоксол-5-мл)-N-(1,3-дителилан-2-илиден)-1,3,4-тиадиазол-2-аминa формулы 1 в качестве ингибитора коррозии стали Ст3 в диапазоне концентраций 50-200 мг/л в 15 % водном растворе HCl при температуре 20°C и при нагревании до 80°C. Изобретение может быть использовано в нефтяной промышленности для

кислотной обработки буровых скважин, а также для обработки призабойной зоны нефтяных и водонагнетательных скважин. Использование изобретения позволяет снизить скорости коррозии стали Ст3. 1 табл., 2 пр.





FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
C23F 11/16 (2023.08); *C07D 417/14* (2023.08)

(21)(22) Application: **2023107033, 24.03.2023**

(24) Effective date for property rights:
24.03.2023

Registration date:
05.12.2023

Priority:

(22) Date of filing: **24.03.2023**

(45) Date of publication: **05.12.2023** Bull. № 34

Mail address:

**614990, Permskij kraj, g. Perm, ul. Bukireva, 15,
PGNIU (UNID)**

(72) Inventor(s):

**Plotnikova Mariia Dmitrievna (RU),
Bakiev Artur Nailevich (RU),
Rubtsov Aleksandr Evgenevich (RU),
Sofronov Aleksei Sergeevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniia «Permskii gosudarstvennyi
natsionalnyi issledovatel'skii universitet» (RU)**

(54) **STEEL CORROSION INHIBITOR IN HYDROCHLORIDE ENVIRONMENTS**

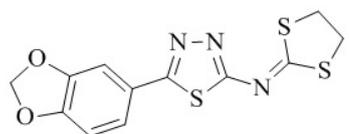
(57) Abstract:

FIELD: metal industry.

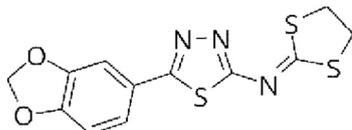
SUBSTANCE: means for protecting metals from corrosion, namely to the use of 5-(2H-1,3-benzodioxol-5-yl)-N-(1,3-dithiolan-2-ylidene)-1,3,4-thiadiazole-2-amine of Formula 1 as a corrosion inhibitor for St3 steel in the concentration range of 50-200 mg/l in a 15% aqueous solution of HCl at a temperature of 20°C and when heated to 80°C. The invention can be used in the oil industry for acid treatment of drill wells, as well as

for treatment of the bottom-hole zone of oil and water injection wells.

EFFECT: reducing the corrosion rate of St3 steel.
1 cl, 1 tbl, 2 ex



Изобретение относится к средствам защиты металлов от коррозии, а именно к использованию 5-(2Н-1,3-бензодиоксол-5-мл)-N-(1,3-дителиолан-2-илиден)-1,3,4-тиадиазол-2-амин как ингибитора коррозии малоуглеродистой стали в 15% водном растворе соляной кислоты, который может быть использован в нефтяной промышленности для кислотной обработки буровых скважин, а также для обработки призабойной зоны нефтяных и водоагнетательных скважин.



5-(2Н-1,3-бензодиоксол-5-мл)-N-(1,3-дителиолан-2-илиден)-1,3,4-тиадиазол-2-амин

Исследованное соединение относится к классу замещенных тиадиазолов, в составе которого N, S, O - атомы, а также ненасыщенные связи. В качестве ингибиторов кислотной коррозии стали применяют уратропин или производные имидазолина, которые в своем составе также имеют атомы N или аминогруппы склонные к протонированию (RU 2 706 927 C1, RU 2 352 687 C1).

Различные производные тиадиазола изучают в качестве ингибиторов коррозии углеродистой стали (M. Lebrini, M. Lagrenee, H. Vezin, L. Gengembre, F. Bentiss. *Electrochemical and quantum chemical studies of new thiadiazole derivatives adsorption on mild steel in normal hydrochloric acid medium*. Elsevier, 2005, p. 485-505), такие исследования являются перспективными в данной отрасли, так как данный класс веществ отвечает экологическим требованиям к современным ингибиторам коррозии (Tao Zh, Zhang Sh, Li W, Hou B *Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by some oxo-triazole derivatives*. Elsevier, 2009, p. 2588-2595).

Целью изобретения является поиск новых гетероциклических соединений, которые снижают скорость коррозии малоуглеродистой стали при контакте с металлическим оборудованием и имеют доступные для масштабирования методики синтеза, а также расширение спектра возможных соединений, замедляющих коррозию стали. Полученный результат заключается в том, что содержание в 15% водном растворе соляной кислоты 5-(2Н-1,3-бензодиоксол-5-мл)-N-(1,3-дителиолан-2-илиден)-1,3,4-тиадиазол-2-амин (50-200 мг/л) приводит к снижению скорости коррозии стали Ст3 (ГОСТ 380-2005) с 12 мм/год в неингибированном растворе до 0,5 - 2 мм/год при 20°C и с 3206 мм/год до 481 мм/год при 80°C в зависимости от концентрации.

Пример 1. 5-(2Н-1,3-бензодиоксол-5-мл)-N-(1,3-дителиолан-2-илиден)-1,3,4-тиадиазол-2-амин

К тонко измельченной смеси 1,3-бензодиоксо-5-карбоновой кислоты и тиосемикарбазида (1:1) добавлялась порциями POCl_3 (1:5) в течение 0,5 ч затем нагревали полученную смесь до 70°C и выдерживалась при данной температуре 4 часа. Затем реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и добавляли воду (1:5) с последующим подщелачиванием до pH 7 с помощью 50% раствора гидроксида натрия при перемешивании. Твердое вещество выделяли фильтрованием, промывали водой, сушили на воздухе и перекристаллизовывали из соответствующего растворителя. Далее полученный продукт растворяли в ДМФА и добавляли 20 М водный раствор NaOH, сероуглерод и дибромэтана последовательно в соотношении 5:1:1 с интервалом 30 мин и при непрерывном перемешивании, которое продолжали в течение 2-4 ч. Затем смесь выливали в холодную воду и полученное твердое вещество промывали водой и перекристаллизовывали из этанола.

Пример 2. Коррозионные испытания проводят в лабораторных условиях гравиметрическим (ГОСТ 9.506-87) методом в 15% водном растворе соляной кислоты

при 20°C и 80°C.

Скорость коррозии оценивали по убыли массы образцов Ст3 до и после выдержки в тестовых растворах в течение 24 часов при температуре 20°C и в течение 1 часа при 80°C. Скорость коррозии (П), степень торможения (γ) и ингибирующий эффект (Z_{тр})

5 рассчитывали по формулам:

$$П = \frac{8,76 \cdot (m_0 - m)}{S \cdot \tau \cdot \rho}$$

$$\gamma = \frac{П_0}{П}$$

$$10 \quad Z_{тр} = \frac{П_0 - П}{П_0} \cdot 100\%$$

где m₀ - масса исходного образца, г; m - масса образца после коррозионных испытания и удаления продуктов коррозии, г; S - площадь поверхности образца, м²; τ - время
15 испытания, ч; ρ - плотность Ст3, П₀ и П - скорости коррозии стали соответственно в чистом растворе и с добавкой ингибитора, мм/год.

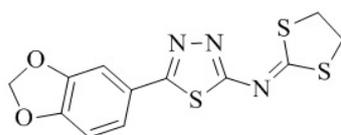
20 Таблица 1. Результаты гравиметрических испытаний
5-(2Н-1,3-бензодиоксол-5-мл)-N-(1,3-дитиолан-2-илиден)-1,3,4-
тиадиазол-2-амин в качестве ингибитора коррозии малоуглеродистой
стали в 15 % растворе соляной при температуре 20°С / 80°С

№, п/п	C _{инг} , мг/л	П, мм/год	Z, %	γ
1	-	12 / 3206	-	-
2	50	2,9 / 1443	77 / 55	4,4 / 2,2
3	100	1,2 / 705	91 / 78	11,1 / 4,6
4	200	0,5 / 481	96 / 85	24,0 / 6,7

25

(57) Формула изобретения

30 Применение 5-(2Н-1,3-бензодиоксол-5-мл)-N-(1,3-дитиолан-2-илиден)-1,3,4-
тиадиазол-2-амин с формулой



35 в качестве ингибитора коррозии стали Ст3 в диапазоне концентраций 50-200 мг/л в
15% водном растворе HCl при температуре 20°C и при нагревании до 80°C.

40

45