

文章编号:1007-6492(2001)03-0062-03

高级脂肪酰胺基烷基咪唑啉的合成及缓蚀研究

王慧龙¹, 韩秀丽², 郑家乐¹

(1.华中理工大学化学系,湖北 武汉 430074; 2.郑州大学化学工程学院,河南 郑州 450002)

摘 要:以有机脂肪酸和二亚乙基三胺为原料,合成了一种高级脂肪酰胺基烷基咪唑啉化合物,利用静态失重法、动电位扫描极化曲线法研究了其对 HCl-H₂S 盐水体中碳钢的缓蚀作用。结果表明,对于碳钢在 HCl-H₂S 盐水质中,该化合物是性能优异的缓蚀剂,其缓蚀效率随浓度的增加而增大,受温度的变化影响不大,是一种以阳极控制为主的混合型缓蚀剂。该缓蚀剂在性能上要优于同类型的国外产品。

关键词:碳钢; 硫化氢; 咪唑啉; 缓蚀剂

中图分类号: TG 174.42

文献标识码: A

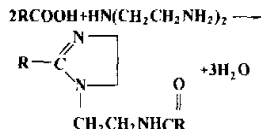
0 引言

众所周知,由于原油中含有大量的无机盐类、石油酸和硫化物,所以在加工炼制过程中设备的腐蚀问题非常严重,其中常减压蒸馏塔顶、塔盘及冷却水系统的腐蚀问题尤为突出^[1],其腐蚀环境主要是 HCl-H₂S-NaCl-H₂O 引起的电化学腐蚀。添加缓蚀剂是一种见效快、方便易行的方法之一。研究表明,长碳链脂肪胺类及咪唑啉类化合物对酸性 H₂S 体系中碳钢的腐蚀具有较好的抑制作用^[2-4]。我们在实验室中选定了一种自然界来源丰富的有机脂肪酸为主要原料,将其和有机胺缩合合成了一种高级脂肪酰胺基烷基咪唑啉缓蚀剂。通过腐蚀失重和电化学测试,研究了其在 HCl-H₂S-NaCl-H₂O 介质中对碳钢的缓蚀作用,并与 Nalco EC1020A 和 KURITA E1572 两种国外产品的性能进行了对比,以期对这类缓蚀剂的开发应用有所帮助。

1 实验

1.1 咪唑啉化合物的合成

咪唑啉化合物的合成参考有关文献进行^[5],考虑到反应温度过高影响产物的颜色并且操作困难,我们采用程序升温法和真空法合并使用。其反应如下:



在 250 mL 三口烧瓶上,分别安装分水器、回流冷凝管和搅拌器。按一定的比例将脂肪酸和二亚乙基三胺加入反应器后搅拌加热。反应在 130~150℃ 下维持 4 h,然后在 2.5 h 内升温至 180~200℃,恒温 2 h,反应过程中不断有水馏出。再使体系减压反应 2 h,冷却至室温得产品。

1.2 缓蚀性能评价

实验介质为含 H₂S (0.2 g/L) 和 NaCl (0.5 g/L) 的盐酸溶液 (0.4 g/L)。溶液中 H₂S 浓度采用碘量法标定^[6],然后用除氧蒸馏水进行调节。

实验材料为 A3 钢,化学组成为:0.16% C, 0.10% Si, 0.40% Mn, 0.02% S, 0.013% P。失重实验的试片尺寸为 40 mm × 20 mm × 3 mm,实验温度 95 ± 1℃,腐蚀时间 8 h。动电位扫描极化曲线测量采用传统的三电极体系,镶嵌 A3 钢为工作电极,暴露面积 1 cm²,用金相砂纸打磨抛光;参比电极是饱和甘汞电极 (SCE);辅助电极为铂电极。测试在 AUTEST 腐蚀测试系统上进行,电位扫描范围 $E_{\text{corr}} \pm 200$ mV,扫描速度 0.2 mV/s。

2 结果与讨论

高温失重实验数据见表 1。由表 1 可知,加入

收稿日期:2001-05-08;修订日期:2001-06-10

作者简介:王慧龙(1971-),男,河南省新乡市人,华中理工大学博士研究生,主要从事精细化学品的合成及材料腐蚀与防护方面的研究。

极少量的咪唑啉化合物就可以有效地抑制碳钢在 HCl-H₂S 盐水体系中的腐蚀,咪唑啉化合物的缓蚀效率随着使用浓度的增加而增大.表 1 同时显示,我们合成的产品缓蚀性能要优于相同条件下的 Nalco EC1020A 和 KURITA E1572 这两种国外产品.

表 1 不同浓度的缓蚀剂对 HCl-H₂S-NaCl 介质中碳钢的缓蚀效果 (95±1℃)

Table 1 Corrosion parameters for mild steel in HCl-H₂S-NaCl solutions in absence and presence of different concentrations of the inhibitors from weight loss measurements (95±1℃)

缓蚀剂浓度/ (mg/L)	酰胺基咪唑啉		EC1020A		E1572	
	腐蚀速率/ (g·m ⁻² ·h ⁻¹)	缓蚀效率/%	腐蚀速率/ (g·m ⁻² ·h ⁻¹)	缓蚀效率/%	腐蚀速率/ (g·m ⁻² ·h ⁻¹)	缓蚀效率/%
0	10.950	-	10.950	-	10.950	-
5	1.263	88.5	2.210	79.8	2.739	75.0
10	0.766	93.0	1.731	84.2	2.720	75.2
15	0.635	94.2	1.600	85.4	2.334	78.68
20	0.548	95.0	1.245	88.6	2.061	81.2

图 1 是常温下碳钢在空白溶液与含有 20 mg/L 酰胺基烷基咪唑啉化合物的 HCl-H₂S 盐水体系中腐蚀电位随时间的变化关系.从图中可以发现,当咪唑啉加入到腐蚀介质中后, E_{corr} 值明显正移,随着时间的增加逐渐趋于稳定,这表明咪唑啉化合物在金属表面形成了稳定的吸附膜,从而有效地阻抑了铁的溶解过程.

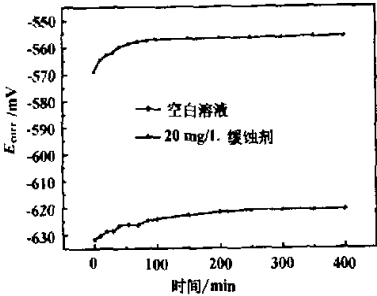


图 1 E_{corr} 和时间的关系曲线

Fig.1 Relationship between E_{corr} and time

图 2 为常温下碳钢在含有不同浓度的咪唑啉化合物的 HCl-H₂S 盐水介质中的动电位扫描极化曲线.由图 2 可以看出,酰胺基烷基咪唑啉化合物的加入使腐蚀电位 E_{corr} 值变正,腐蚀电流 i_{corr} 下降,随着浓度的增大,缓蚀作用增强,这和腐蚀失重的结论一致.同时从极化曲线上看出,和空白溶液相比,加入咪唑啉化合物后阴极极化曲线的斜率也有较大的增加,说明该化合物是属于以抑制阳极反应为主的混合型缓蚀剂^[7].

图 3 表示 HCl-H₂S 盐水介质中,碳钢的腐蚀速度随温度的变化关系.由图 3 知,碳钢的腐蚀速度与温度之间的关系符合 Arrhenius 公式.由 lg i_{corr}~1/T 图进行线性回归后计算得出碳钢在不加咪唑啉化合物的空白溶液中的活化能为

14.14 kJ·mol⁻¹,而加入 20 mg/L 咪唑啉缓蚀剂后活化能为 26.23 kJ·mol⁻¹.这说明,咪唑啉化合物的加入大大提高了腐蚀反应的活化能,有效地抑制了腐蚀反应的进行,从而达到缓蚀的作用.由图 3 不同温度下碳钢在空白溶液和加有 20 mg/L 缓蚀剂的 HCl-H₂S 盐水介质中的值计算得到咪唑啉化合物的缓蚀效率随温度的变化见图 4.图 4 表明,在非常宽的温度范围内,咪唑啉缓蚀剂都具有优异的缓蚀效果,其缓蚀效率随温度的升高变化很小.

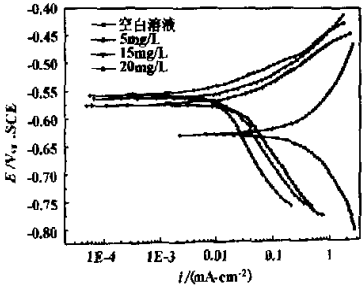


图 2 碳钢在含有不同浓度的咪唑啉化合物的 HCl-H₂S 盐水介质中的动电位扫描极化曲线

Fig.2 Effect of different concentrations of the inhibitor on polarization curves of mild steel in HCl-H₂S-NaCl solutions

在所合成的酰胺基咪唑啉缓蚀剂分子结构中含有羰基和多个 N 原子,这些 N 原子上的电子对可以和 Fe 原子形成配位键而在金属表面强烈吸附,因此使铁离子化反应的活化能大大提高而抑制阳极反应.其对阴极反应的抑制可能来源于缓蚀剂分子吸附于碳钢表面后,非极性长碳链阻止了溶液中的氢离子向金属表面的扩散,正是分子结构的上的这些特点使其具有突出的缓蚀性能.

该缓蚀剂合成简便,原料来源丰富,不仅形成保护膜的使用寿命长,而且具有较宽广的 pH 适用范围,可以有效保护油气露点前后的管线设备及塔内构件,同时在性能价格比上要优于同类型的国外产品,具有较高的社会与经济效益。

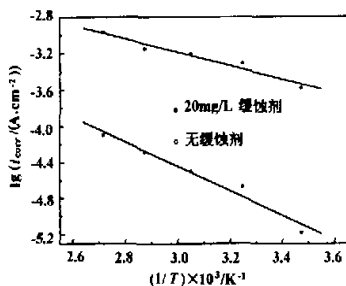


图3 $\lg i_{\text{corr}} - 1/T$ 关系曲线图

Fig.3 Relationship between $\lg i_{\text{corr}}$ and $1/T$

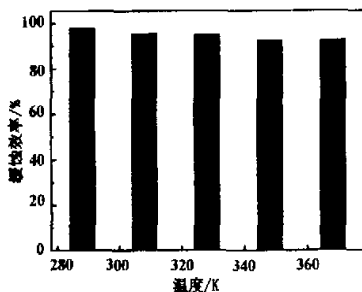


图4 缓蚀效率随温度的变化关系图

Fig.4 Relationship between inhibition efficiency and temperature

3 结束语

由脂肪酸和二亚乙基三胺合成制得的脂肪酰胺基烷基咪唑啉化合物,该化合物对碳钢在 HCl-H₂S 盐水体系中具有很好的缓蚀性能,其缓蚀效率随浓度增大而增加,受温度变化影响不大,是一种以阳极控制为主的混合型缓蚀剂。

参考文献:

- [1] 顾望平,刘小辉.加工进口高硫原油腐蚀环境分析与防护[J].石油化工腐蚀与防护,1994(2):56-58.
- [2] LAHODNY-SARC O. Corrosion inhibition in oil and gas production[A]. 6th European Symposium on Corrosion Inhibitors[C]. LAHODNY-SARC O. Ferrara; university of Ferrara, 1985. 1313-1329.
- [3] 阎丽静,杨帆,林海潮,等.长碳链多胺类系列化合物对铁在含 H₂S 的硫酸溶液中的缓蚀作用[J].中国腐蚀与防护学报,2000,21(1):19-25.
- [4] 张颖,郑家荣.碳钢在 H₂S 盐水体系中的腐蚀及防护[J].材料保护,1999,32(3):32-34.
- [5] 李广仁,冯柏成,李高宁,等.咪唑啉型表面活性剂的合成与应用[J].山东师范大学学报(自然科学版),1996,11(2):47-50.
- [6] GB 11060 I-89,天然气中硫化氢含量的测定[S].
- [7] 曹楚南.腐蚀电化学[M].北京:化学工业出版社,1994.

Synthesis and Inhibiting Behavior of Fatty Amido Alkylimidazoline Compound

WANG Hui-long¹, HAN Xiu-li², ZHENG Jia-shen¹

(1. Chemistry Department, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China; 2. College of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: A kind of Fatty Amido Alkylimidazoline Compound is synthesized by the reaction of a selected fatty acid and diethylenetriamine. Its inhibiting behavior on mild steel corrosion in H₂S and NaCl-containing hydrochloric acid solutions is investigated by means of weight loss and electrochemical methods. The results show that this imidazoline derivant is a good corrosion inhibitor to mild steel in H₂S and NaCl-containing hydrochloric acid medium. The inhibition efficiency increases with the increase in concentration for the imidazoline compound studied but is temperature-independent. The synthesized compound is a mixed-type corrosion inhibitor but is mainly controlled by anodic process. The corrosion inhibition properties are superior to the similar kinds of foreign products.

Key words: mild steel; H₂S; imidazoline compound; corrosion inhibitor