

文章编号:2095—0411(2015)02-0011-05

# 微溶剂法合成咪唑啉缓蚀剂及性能评价<sup>\*</sup>

林富荣,崔存凤

(江苏省精细石油化工重点实验室(常州大学),江苏 常州 213164)

**摘要:**以油酸和羟乙基乙二胺为原料,甲苯作溶剂,采用微溶剂法经过酰胺化和成环反应合成咪唑啉缓蚀剂(1),又通过与氯化苄进行季铵化反应得到咪唑啉季铵盐缓蚀剂(2),改善了水溶性。使用挂片失重法和电化学 Tafel 极化曲线法对缓蚀剂产品进行评价。并研究了缓蚀剂与 KI 复配后的缓蚀效果。结果表明,缓蚀效果随缓蚀剂浓度增加而增强,咪唑啉季铵盐的缓蚀性优于未季铵化的咪唑啉,缓蚀剂与 KI 复配后的缓蚀效果明显增强。极化曲线法表明咪唑啉季铵盐质量浓度为 250mg/L,参与复配 KI 质量浓度为 150mg/L 时,其在 20℃ 的 1mol/L  $H_2SO_4$  腐蚀环境中的缓蚀率可达到 98.2%。

**关键词:**咪唑啉;缓蚀剂;Tafel 极化曲线;复配

中图分类号:O 626

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.2095—0411.2015.02.003

## Synthesis of Imidazoline Corrosion Inhibitor with Few Solvent and Its Performance Test

LIN Fu-rong, CUI Cun-feng

(Jiangsu Key Laboratory of Fine Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** Oil soluble imidazoline corrosion inhibitor 2-(2-Heptadec-8-enyl-4,5-dihydro-imidazol-1-yl)-ethanol was synthesized via two steps of amidation and cyclization with oilic acid and  $\beta$ -hydroxyethyl-enediamine as raw materials, the methylbenzene as solvent, then the Imidazoline quaternary corrosion inhibitor, which is soluble in water, was prepared through quaternary ammonium process. The property of corrosion inhibitors was strengthened with the adding of complex reagent KI. The inhibition of corrosion inhibitors and its complex products were tested through the method of weight loss and Tafel polarization curve. Results showed that the increasing of the concentration of inhibitors could promote the inhibition, and the inhibiting effect of the Imidazoline quaternary is better than the oil soluble product, and the complex is obviously effective. The inhibition rate measured by polarization method reached to 98.2% when 250mg/L quaternary salt inhibitor and 150mg/L KI were added in acid media.

**Key words:** imidazoline; corrosion inhibitor; Tafel polarization curve; complex

腐蚀问题会给社会带来巨大的经济损失,甚至导致重大的伤亡<sup>[1-2]</sup>,因此研究有效的腐蚀防护手段具有重要意义。咪唑啉缓蚀剂是指一系列以咪唑啉环为主体的有机缓蚀剂,其结构一般包括咪唑啉环、

疏水性长碳链和亲水性支链 3 部分<sup>[3-5]</sup>。咪唑啉缓蚀剂因为其缓蚀性高、热稳定性好、毒性低、无刺激气味等优点被广泛的研究和应用<sup>[6-8]</sup>。

目前合成咪唑啉缓蚀剂的方法主要有真空法和

<sup>\*</sup> 收稿日期:2014-12-07。

作者简介:林富荣(1971—),男,山西朔州人,博士,副教授,主要从事化学工程与精细化学品合成方面研究。

溶剂法 2 种<sup>[9-10]</sup>。真空法不加溶剂,在减压条件下脱除反应生成的水。溶剂法是指主要以甲苯或二甲苯为携水剂,通过共沸带水将水从反应体系中带出,促进脱水反应进行。这两种方法各有优缺点,真空法反应温度高,反应时间短,不存在溶剂回收的问题,但其对反应设备要求较高,产物颜色比较深;溶剂法反应温度低,产物不易变色,但反应时间长,反应程度低,还存在着溶剂回收和反应温度较低的问题。

实验以油酸和羟乙基乙二胺为原料,加入适量的甲苯,采用微溶剂法合成了咪唑啉缓蚀剂(1)。微溶剂法既克服了真空法脱水困难和产品颜色深的缺点,也克服了溶剂法反应温度无法高过溶剂沸点、反应时间长、反应程度低的缺点。缓蚀剂(1)继续和氯化苄反应合成水油两溶性的咪唑啉季铵盐缓蚀剂(2),改善了产品的水溶性。实验中分别检测了两种咪唑啉缓蚀剂的缓蚀效果,并通过添加复配剂 KI 检测了复配对缓蚀剂的增强作用。

## 1 实验部分

### 1.1 原料和仪器

油酸(AR),上海凌峰化学试剂有限公司;羟乙基乙二胺(AR),常州山峰化工有限公司;氯化苄(AR),上海国药集团化学试剂有限公司。RCC-II 旋转挂片腐蚀测试仪,高邮市三创石化设备厂;CHI 660d 电化学测试工作站,上海辰华仪器有限公司。

### 1.2 微溶剂法合成缓蚀剂

取 28.2g(0.1mol)油酸和 15.3g(0.15mol)羟乙基乙二胺加入 250mL 烧瓶中,烧瓶与分水器相连,再加入 40mL 甲苯作为溶剂和携水剂,开始加热反应。受甲苯沸点影响,当系统升温至 110℃后分水器上方有稳定回流,但系统温度不再上升。通过分水器逐渐蒸出溶剂,至分水器上方冷凝管处恰有回流倒流回烧瓶,此时烧瓶中微量的溶剂主要以汽相形式存在,既能不断的携带出水,反应温度也能升高到既定 130℃。该温度下进行酰胺化反应 4h 后,继续升温至 180℃反应 3h 完成成环反应,降温得到淡黄色油溶性咪唑啉缓蚀剂(1)。再以制备得到的缓蚀剂(1)作为原料,加入甲苯溶剂 60mL 和 19.0g(0.15mol)氯化苄,在 110℃条件下反应 1h,进一步季铵化,然后脱除溶剂得到了水油两溶性的咪唑啉季铵盐缓蚀剂(2)。合成反应式如图 1。

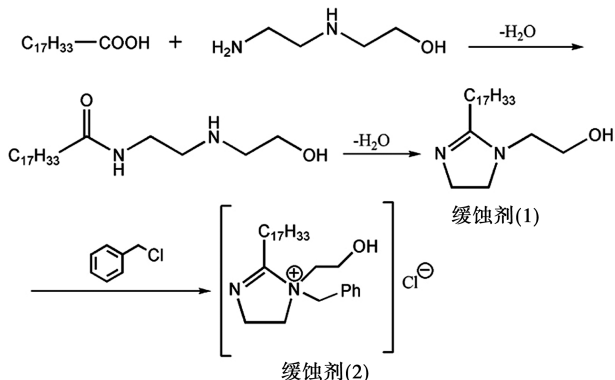


图 1 咪唑啉及季铵盐缓蚀剂合成反应式

Fig. 1 Synthesis reaction of imidazoline corrosion inhibitors

### 1.3 缓蚀剂效果评价

实验以 A3 钢片为腐蚀考察对象,  $H_2SO_4$  水溶液为腐蚀环境,采用挂片失重法和电化学 Tafel 极化曲线法进行缓蚀率测试。这两种方法均是参照 SY/T5273-2000 油田采出水用缓蚀剂性能评价方法,分别通过对比不添加缓蚀剂和添加缓蚀剂后 A3 钢片质量和腐蚀电流的改变,来对缓蚀剂的效果进行评价。

#### 1.3.1 挂片失重法测试

将规格为 5cm×2.5cm×0.2cm 的 A3 钢片悬挂在 RCC-II 旋转挂片腐蚀测试装置上,然后将钢片浸泡在作为腐蚀环境的  $H_2SO_4$  溶液中进行腐蚀测试。测试温度为 20℃,  $H_2SO_4$  溶液的浓度为 1mol/L,钢片浸泡时间为 2h。

$$\text{缓蚀率计算公式: } \eta = \frac{\Delta m_0 - \Delta m}{\Delta m_0} \times 100\%$$

式中:  $\Delta m_0$  为未加缓蚀剂的质量差,  $\Delta m$  为添加缓蚀剂的质量差。

#### 1.3.2 电化学测试

应用 CHI 660d 电化学工作站进行 Tafel 极化曲线测试,以暴露面积为 1cm×1cm 的 A3 钢片作工作电极,铂电极为辅助电极,甘汞电极为参比电极。设定电位扫描范围为 -0.7~-0.2V,扫描速度为 10mV/s。使用浓度为 1mol/L 的  $H_2SO_4$  溶液作测试腐蚀环境,测试温度为 20℃,钢片浸泡时间 2h。

$$\text{缓蚀率计算公式: } \eta = \frac{i_{\text{corr}} - i'}{i_{\text{corr}}} \times 100\%$$

式中:  $i_{\text{corr}}$  为未添加缓蚀剂的腐蚀电流,  $i'$  为添加缓蚀剂的腐蚀电流。

## 2 结果与讨论

## 2.1 不同质量浓度缓蚀剂缓蚀性能测试

实验首先在温度为 20℃ 的条件下,分别测定了在添加有不同质量浓度缓蚀剂(1)和缓蚀剂(2)的 1mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中,A3 钢片浸泡 2h 后的 Tafel 极化曲线,实验结果如图 2 和图 3 所示。

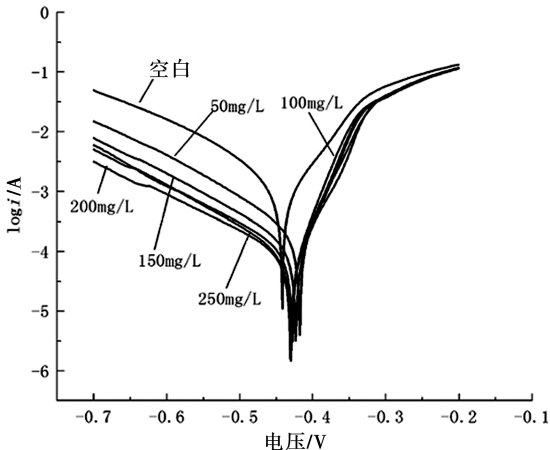


图 2 A3 碳钢在不同质量浓度缓蚀剂(1)腐蚀液中的 Tafel 极化曲线  
Fig. 2 Tafel polarization curves of inhibitor (1) in different concentration

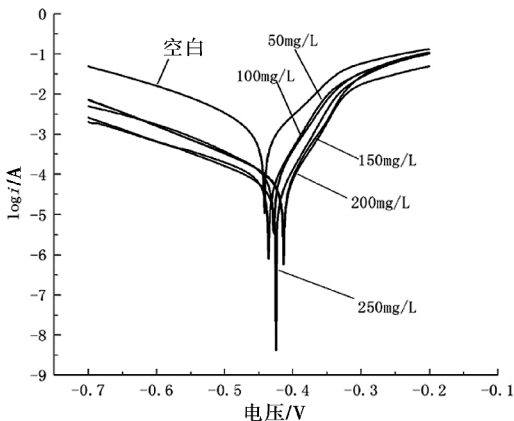


图 3 A3 碳钢在不同质量浓度缓蚀剂(2)腐蚀液中的 Tafel 极化曲线  
Fig. 3 Tafel polarization curves of inhibitor (2) in different concentration

从图中可以看出,添加缓蚀剂(1)和(2)后,腐蚀电流相对于在空白酸中有了显著的降低,并且随缓蚀剂质量浓度增加腐蚀电流也随之减小。当缓蚀剂质量浓度接近 250mg/L 时,腐蚀电流趋于稳定,基本不再变化。通过使用 CHI 660d 电化学工作站中的软件拟合,可以得到不同质量浓度缓蚀剂条件下的腐蚀电流  $i_{corr}$ 。与空白酸中的腐蚀电流为 1 059 $\mu$ A 相比,250mg/L 的缓蚀剂(1)和(2)的腐蚀电流分别降低为 85.39 $\mu$ A 和 53.22 $\mu$ A,缓蚀效果明显。

根据上述 Tafel 极化曲线法测试中腐蚀电流变化量计算缓蚀率,得到了极化法测定的缓蚀剂质量浓度和缓蚀率的关系;在测试环境与极化法相同的条件下,采用挂片法对不同质量浓度缓蚀剂(1)和缓蚀剂(2)进行缓蚀率测定,得到挂片法测定的缓蚀率随质量浓度变化的曲线,如图 4 和图 5 所示。

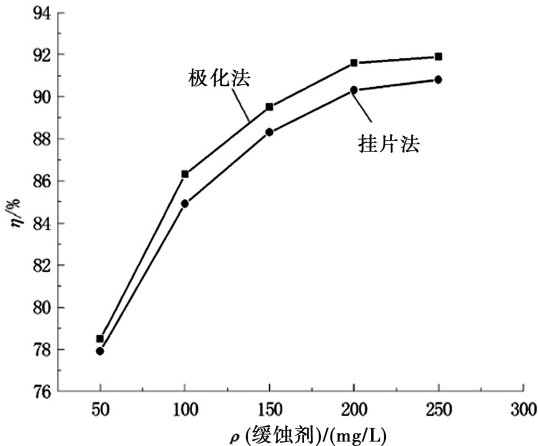


图 4 A3 碳钢在缓蚀剂(1)酸溶液的缓蚀率曲线  
Fig. 4 Corrosion rate curves of A3 carbon steel in acid solution with inhibitor (1)

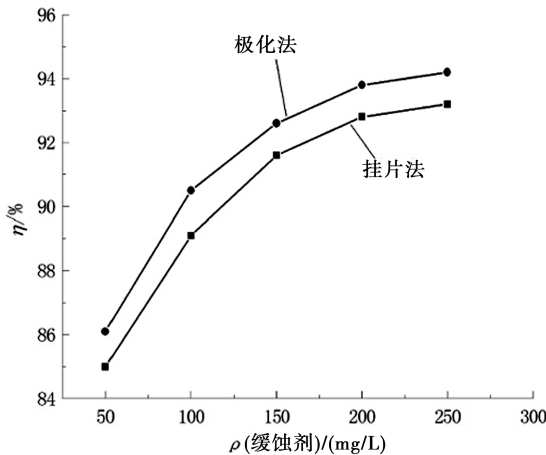


图 5 A3 碳钢在缓蚀剂(2)酸溶液中的缓蚀率曲线  
Fig. 5 Corrosion rate curves of A3 carbon steel in acid solution with inhibitor (2)

实验表明缓蚀剂(1)和缓蚀剂(2)添加量为 50mg/L 时,缓蚀率就分别达到了 77.8% 和 85.0%;而且随着添加量的增加,缓蚀率也有所增大,当质量浓度增大到 250mg/L 时,缓蚀率基本稳定,此时最高缓蚀率分别达到 91.2% 和 94.2%,表明缓蚀剂(1)和(2)都具有良好的缓蚀性,在添加量为 250mg/L 时达到了最佳缓蚀效果。

结果同时表明,经季铵化处理的咪唑啉缓蚀剂(2)的缓蚀性能要优于未季铵化的咪唑啉缓蚀剂(1),是因为该咪唑啉季铵盐缓蚀剂在缓蚀剂(1)基

础上增加了一个苄基,相当于另一个支链,据文献报道,咪唑啉环上的支链在一定条件下对缓蚀剂的缓蚀性能有增强作用<sup>[11]</sup>。另外,苯环中的共轭结构、季铵盐中含有的氯离子与金属之间也有一定的吸附性<sup>[12-14]</sup>,所以这些基团与咪唑啉混合作用后,其缓蚀性能也会产生增强作用。

实验测定结果表明,同样条件下 Tafel 极化曲线法测试缓蚀率要高于挂片失重法测试结果。这种现象应该从 2 种方法计算缓蚀率的公式上得到解释。

A3 钢片在酸溶液中的腐蚀过程实际上是金属 Fe 的电化学腐蚀,Fe 在酸溶液中发生腐蚀反应:

阳极反应:  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ ;

阴极反应:  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

根据挂片失重法和极化曲线法计算缓蚀率公式,式中  $\Delta m_0$  表示单位时间内消耗的金属铁的质量,等同于生成铁离子的质量。根据电化学公式,酸溶液中发生腐蚀反应时交换的电子摩尔量相当于铁离子摩尔量的 2 倍;即  $n = \Delta m_0 / 28$ 。

再根据库仑定律  $i_{\text{corr}} \times t = Q = N_A \times n \times e$  ( $e$  为元电荷),令单位时间  $t$  为 1,则:

$$i_{\text{corr}} = N_A \times n \times e = 1/28 \times N_A \times \Delta m_0 \times e$$

由此,电流  $i_{\text{corr}}$  之比等于单位时间内金属消耗量  $\Delta m_0$  之比,  $i_{\text{corr}} / \Delta m_0$  为恒定值。

从公式可以得出,挂片失重法与极化曲线法的缓蚀率计算公式是对等的,所以 2 种方法测试所得缓蚀率情况理论上应该是一致的。极化曲线法测试的腐蚀电流就是吸附稳定后的瞬时值,而挂片法得到的缓蚀率则是测定时间内的平均值。缓蚀剂在金属表面吸附刚稳定时缓蚀性最好,这可能也是极化曲线法测定的缓蚀率要略高于挂片法的缓蚀率的原因,如图 4 和图 5 所示。

## 2.2 KI 复配对缓蚀性能的增强作用

复配是增强缓蚀剂缓蚀能力的重要技术,通过添加复配剂能有效的提高缓蚀率,更大程度上减少腐蚀<sup>[15-16]</sup>。本实验应用 KI 做复配剂来检测其对合成缓蚀剂性能的增幅效果。测试已经表明缓蚀剂(1)和(2)在质量浓度为 250mg/L 时能达到最大值,实验在该质量浓度缓蚀剂的基础上再向其中添加质量浓度为 50、100mg/L 和 150mg/L 的复配剂 KI,应用极化曲线法测试复配后的缓蚀性能,如图 6 和图 7 所示。

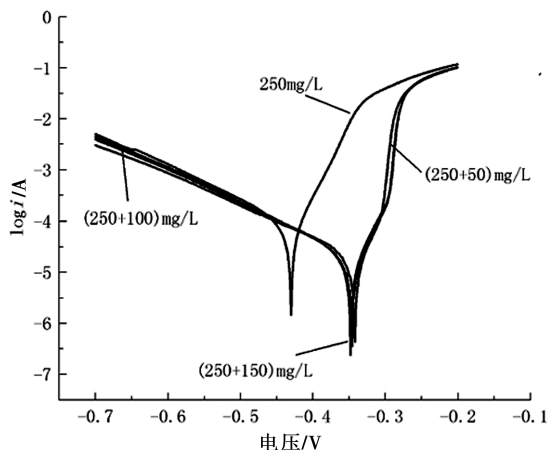


图 6 缓蚀剂(1)和 KI 复配后的 Tafel 极化曲线

Fig. 6 Tafel polarization curves of inhibitor (1) mixed with KI

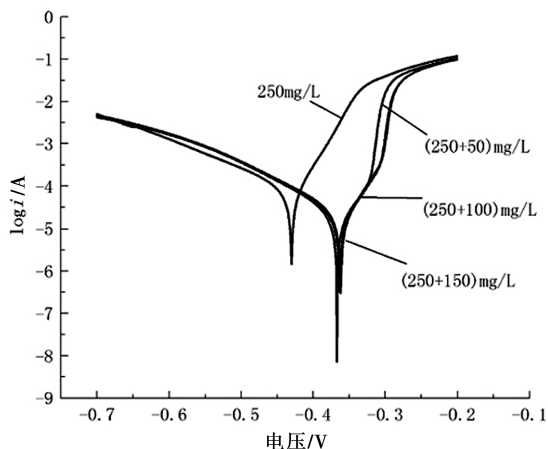


图 7 缓蚀剂(2)和 KI 复配后的 Tafel 极化曲线

Fig. 7 Tafel polarization curves of inhibitor (2) mixed with KI

图 6 和图 7 分别是咪唑啉缓蚀剂(1)和季铵盐缓蚀剂(2)复配后的极化曲线图。图中表明,添加 KI 后溶液中的腐蚀电流发生明显降低,KI 作复配剂用以增强该咪唑啉缓蚀剂产品的缓蚀效果显著。同时通过极化曲线法测试所得 250mg/L 缓蚀剂(1)和(2)与不同质量浓度 KI 复配后产品的缓蚀率,得到了缓蚀率随复配剂质量浓度变化的关系图,如图 8 所示。

从图中也可知,添加 KI 之后,缓蚀率明显有所提高。在一定范围内随 KI 质量浓度增加,复配产品的缓蚀率也略有增强,且到一定程度后缓蚀率也不再增加。同时图 8 表明,经 KI 复配后,季铵盐缓蚀剂(2)的缓蚀性能仍然比咪唑啉缓蚀剂(1)要好。经测试可得,当咪唑啉类季铵盐缓蚀剂质量浓度为 250mg/L, KI 添加量为 150mg/L 时,缓蚀剂复配产品对 A3 钢的缓蚀率达到 98.2%。



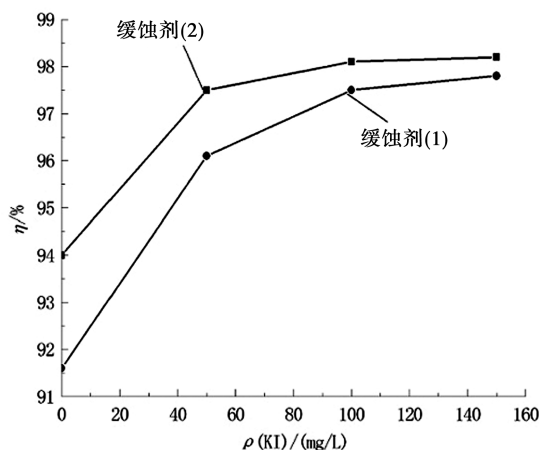


图8 不同质量浓度KI和250mg/L缓蚀剂(1)和(2)复配后的缓蚀率曲线

Fig. 8 Corrosion rate curves of inhibitor (1) and (2) mixed with different concentration of KI

### 3 结 论

以油酸和羟乙基乙二胺为原料,少量甲苯为溶剂,经酰胺化和成环反应得到了咪唑啉缓蚀剂(1),继而与氯化苄反应生成咪唑啉季铵盐缓蚀剂(2)。采用挂片失重法和极化曲线法测定了这两种缓蚀剂及其与KI复配后的缓蚀性能。得出以下结论:①采用微溶剂法合成咪唑啉缓蚀剂,对合成工艺部分做了改进,解决了真空法设备要求苛刻,溶剂法反应温度不能高于溶剂沸点的问题,同时能使反应生成的水被携带出来,改善了产品合成条件;②一定条件下两种缓蚀剂的缓蚀性随质量浓度的增加而增大,当质量浓度为250mg/L时,最高缓蚀率分别达到91.2%和94.2%,均表现出了良好的缓蚀性,而且咪唑啉季铵盐缓蚀剂(2)的缓蚀效果优于未季铵化的咪唑啉缓蚀剂(1);③KI作为复配剂对该合成咪唑啉缓蚀剂的缓蚀能力有明显增强作用,而且适当的增加复配剂的质量浓度也有利于缓蚀率的进一步提高。极化曲线法测试咪唑啉季铵盐缓蚀剂质量浓度为250mg/L, KI添加量为150mg/L时,缓蚀剂产品对A3钢的缓蚀率达到98.2%。

### 参考文献:

- [1]王凤平,康万利,敬和民.腐蚀电化学原理、方法及应用[M].北京:化学工业出版社,2007:2-3.
- [2]唐静,张国福,史艳华,等.咪唑啉缓蚀剂对减粘塔塔顶流出系统的缓蚀研究[J].腐蚀与防护,2012,33(5):411-414.
- [3]张光华,强轶,牛恒,等.含氟油酸咪唑啉的合成及其缓蚀性能[J].腐蚀与防护,2012,33(11):943-948.
- [4]魏宝来,李焯,杜友如,等.一种咪唑啉季铵盐缓蚀剂的合成与性能评价[J].化工中间体,2012(3):13-16.
- [5]Yoo S H, Kim Y W, Chung K. Synthesis and corrosion inhibition behavior of imidazoline derivatives based on vegetable oil[J]. Corro Sci, 2012, 59: 42-54.
- [6]孟邱,闫慧,黄炜.咪唑啉缓蚀剂缓蚀性能研究[J].化学工业与工程,2012,29(2):28-31.
- [7]李欣昀,刘桂年,邵鹏程.常压塔顶油溶性咪唑啉类缓蚀剂的合成与实验室测试[J].化学工程与设备,2012(7):27-28.
- [8]胡倩,雷良才,杨雪娇,等.水溶性咪唑啉缓蚀剂的合成与缓蚀性能评价[J].当代化工,2012,41(2):137-139.
- [9]关建宁,宋娜,张金俊,等.咪唑啉型缓蚀剂合成方法的研究进展[J].工业水处理,2009,29(4):9-11.
- [10]朱镭,于萍,罗运柏.咪唑啉缓蚀剂的研究与应用进展[J].材料保护,2003,36(12):4-7.
- [11]Aiad I A, Hafiz A A, El-Awady M Y. Some imidazoline derivatives as corrosion inhibitors[J]. J Surf Det, 2010, 13(3): 247-254.
- [12]Oguzie E E, Li Y, Wang F H. Corrosion inhibition and adsorption behavior of methionine on mild steel in sulfuric acid and synergistic effect of iodide ion[J]. J Coll Interf Sci, 2007, 310(1): 90-98.
- [13]Ahmad I, Prasad R, Quraishi M A. Experimental and quantum chemical characterization of the adsorption of some Schiff base compounds of phthaloyl thiocarbohydrazide on the mild steel in acid solutions[J]. Mater Chem Phys, 2010, 124(2): 1155-1165.
- [14]于鼎杰,郭冰,顾小芳,等.聚苯并咪唑/两性离子修饰氧化石墨烯复合质子交换膜的制备与表征[J].常州大学学报(自然科学版),2013,25(4):69-73.
- [15]龚敏,曾宪光,罗宏.咪唑啉衍生物缓蚀剂的研究进展[J].四川理工学院学报(自然科学版),2006,19(5):13-16.
- [16]Farag A A, Hegazy M A. Synergistic inhibition effect of potassium iodide and novel Schiff bases on X65 steel corrosion in 0.5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ [J]. Corro Sci, 2013, 74: 168-177.

(责任编辑:殷丽莉)