

咪唑啉型缓蚀剂的合成及其缓蚀行为

赵 昀 熊蓉春 魏 刚*

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘 要: 以椰油酸和二乙烯三胺为反应物、二甲苯为携水剂, 制备了烷基咪唑啉类缓蚀剂, 研究了该缓蚀剂的制备工艺、分子结构与在锅炉水系统的缓蚀性能的关系。结果表明, 温度、反应时间和反应物比例是合成产率的关键因素, 烷基咪唑啉衍生物在锅炉水中对碳钢的缓蚀率可达 80 % 以上, 缓蚀剂强烈地抑制了腐蚀的阳极溶解过程, 对阴极去极化过程也有一定的抑制作用, 可认为是碳钢的以阳极为主的混合性缓蚀剂。该缓蚀剂抑制腐蚀的原因是在碳钢表面缓蚀剂吸附成膜, 有效阻挡了钢表面与水的接触。

关键词: 咪唑啉; 缓蚀剂; 制备工艺; 锅炉水

中图分类号: TG174.42

引 言

咪唑啉作为缓蚀剂于 1949 年首次在美国获得专利^[1], 目前已经广泛应用于油田^[2], 其用量约占缓蚀剂总用量的 90 % 左右。对于锅炉管道的水环境下的应用研究几乎无人涉足。本文通过优化条件合成了适用于锅炉水系统的咪唑啉类缓蚀剂, 研究了烷基咪唑啉衍生物在锅炉水中对碳钢的缓蚀行为。

1 实验部分

1.1 试剂及实验材料

二甲苯, 分析纯, 北京化工厂; 椰油酸, 分析纯, 天津市化学试剂一厂; 二乙烯三胺, 分析纯, 天津市化学试剂一厂; 碳酸氢钠, 分析纯, 北京化学试剂公司; 无水氯化钙, 分析纯, 北京化学试剂公司; 氯化苄, 化学纯, 北京化工厂; 腐蚀试片, 标准 20[#] 碳钢, 尺寸 70 mm × 13 mm × 1.5 mm, 江苏淮阴医疗器材厂。

1.2 咪唑啉及其衍生物的制备

将椰油酸和二乙烯三胺与一定量的二甲苯溶剂加入到带有分水器和温度计、搅拌器和冷凝柱的三口瓶中, 再加入沸石, 在 140 ~ 160 °C 下回流 2 h, 再在

180 ~ 210 °C 下回流 2 h, 将反应物冷却至 140 °C, 减压脱除二甲苯溶剂和未反应的二乙烯三胺, 得到咪唑啉。将咪唑啉加热至 95 ~ 110 °C, 把一定量的氯化苄慢慢加入保温一段时间后, 降至室温, 得到季铵化的咪唑啉盐。

1.3 结构表征

采用 NICOLET605XBF-IR 型红外光谱仪对产物进行结构表征。

1.4 缓蚀性能

将 3 枚标准 20[#] 碳钢试片使用 120[#] 和 300[#] 砂纸依次进行粗磨和细磨。经去离子水冲洗, 吹干。然后, 用无水乙醇脱脂, 吹干, 称质量, 装于模拟锅炉的凝结水系统中。模拟锅炉进水为含有 250 mg/L CaCl₂ 和 500 mg/L NaHCO₃ 的水溶液。锅炉压力为 0.1 MPa, 容量为 1000 mL。运行 72 h 后, 取出试片, 洗净, 干燥, 称质量。根据试片质量变化计算试片的腐蚀速率和缓蚀剂的缓蚀效率。

$$R = \frac{m_0 - m_1}{S \cdot t}$$

$$I = \frac{R_0 - R_1}{R_0} \times 100\%$$

式中, R 为腐蚀率, g/(m²·h); m_0 为试片腐蚀前质量, g; m_1 为试片腐蚀后质量, g; S 为试片表面积, m²; t 为试片暴露时间, h; I 为缓蚀率, %; R_0 为未加缓蚀剂时的腐蚀率, g/(m²·h); R_1 为加入缓蚀剂后的腐蚀率, g/(m²·h)。

1.5 电化学测试

采用 CT-2 型恒电位仪, 以动电位扫描法测定

收稿日期: 2006-05-19

基金项目: 国家“十五”科技攻关项目(2002BA313B05)

第一作者: 男, 1980 年生, 硕士生

*通讯联系人

E-mail: weigangmail @263.net

碳钢的极化曲线。工作电极为 A3 钢,其有效面积为 1.00 cm^2 。辅助电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极。腐蚀介质为含 250 mg/L CaCl_2 和 500 mg/L NaHCO_3 的水溶液,温度是 $(40 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。扫描速度为 30 mV/min 。

采用德国 ZAHNER Me technik 的 IM6e 型交流阻抗谱仪测试交流阻抗谱。开始频率为 $1 \times 10^4\text{ Hz}$,结束频率为 $1 \times 10^{-3}\text{ Hz}$,信号的幅度是 1 mV 。腐蚀介质为含 CaCl_2 (250 mg/L) 和 NaHCO_3 (500 mg/L) 的水溶液,室温。工作电极为 A3 钢,有效面积为 1.00 cm^2 ,辅助电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极。

2 结果与讨论

2.1 咪唑啉的制备工艺

影响咪唑啉产率的因素有酸/胺的摩尔比、反应温度、反应时间和携水剂(二甲苯)的用量等。

2.1.1 酸/胺摩尔比 制备过程中,改变酸与胺的摩尔比,保持其他条件不变,制备出了一系列的咪唑啉,通过出水量计算产率,实验结果见表 1。

表 1 酸/胺摩尔比对咪唑啉产率的影响

Table 1 Effect of varying the molar proportion of acid and amine on the yield of imidazoline

$n_{\text{酸}}$	$n_{\text{胺}}$	产率/ %	$n_{\text{酸}}$	$n_{\text{胺}}$	产率/ %
1	1	80.5	1	1.2	94.4
1	1.05	83.3	1	1.3	97.2
1	1.1	83.3	1	1.4	97.2

文献[3]认为,胺过量时,能有效抑制副反应的发生。由表 1 可以看出,酸胺比应为 $1:1.1 \sim 1:1.3$ 时,略微的胺过量既有助于咪唑啉的合成,同时又有效的抑制了副反应的发生。但胺不宜过量太多,这是因为胺过量太多,对反应产率的增加不明显。考虑到后续工艺中要将多余的二甲苯和二乙烯三胺减压蒸馏去除,实验中选用脂肪酸与二乙烯三胺的摩尔比为 $1:1.3$ 。

2.1.2 反应温度 反应温度是该反应中的重要因素之一。该反应由脱水和环化 2 步组成,反应温度的控制非常重要。通常情况下,需控制产生 2 个温度段,即加成脱水段($140 \sim 160^\circ\text{C}$)和环化脱水段($180 \sim 210^\circ\text{C}$),以达到 2 步脱水的目的。所以 2 个温度段的温度高低以及温度段间的升温过程都成为影响该反应的重要因素。选用的 $n_{\text{酸}}/n_{\text{胺}}$ 为 $1:1.3$,

反应 8 h。

出水量越多表示反应进行的越彻底。从图 1 中可以看出,适当提高反应最高温度可提供高活性成分,促进合成反应的进行。这是因为温度过低,反应物不能很好的形成均相状态,以致不能充分接触,从而影响到有活性的反应物种的含量。但当最高反应温度进一步提高时,出水量并没有相应增加,其原因在于过高的反应温度则会引起副反应,增大咪唑啉被氧化的可能性,同时也导致整个反应的能耗消耗过大,所以最高反应温度也不宜过高,实验表明,最高温度在 $210 \sim 220^\circ\text{C}$ 之间为宜。

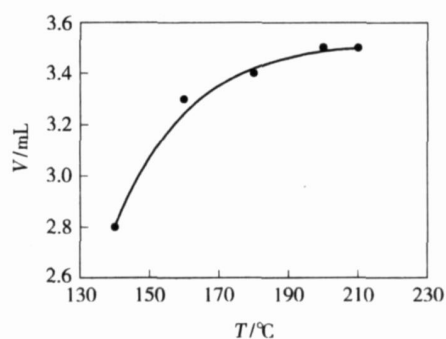


图 1 反应温度和出水量的关系

Fig. 1 Volume of water liberated as a function of reaction temperature

2.1.3 回流反应时间 选用酸/胺的摩尔为 $1:1.3$,实验发现,加热温度在 140°C 以下,约 2 h 后分水器中有水出现,加热到 140°C 以上,分水器中很快就有水分出,保持温度在 $140 \sim 160^\circ\text{C}$ 之间回流 2 h,出水量增加很少,逐步提高温度到 180°C ,分水器中很快又有水分出,结果见表 2。

表 2 回流时间和出水量的关系

Table 2 Volume of water liberated after different refluxing time

t/h	V/mL	t/h	V/mL
0.5	0.3	6	3.4
2	2.6	8	3.5
4	3.3	10	3.5

在 $180 \sim 210^\circ\text{C}$ 之间回流 2 h,分水器不再有水分出时结束实验。由出水量计算反应物的转化率,结果如图 2 所示。由图 2 可知,回流前 4 h 内,反应的速度快,反应进度超过 80%,回流 4 h 后,反应速度大幅度降低,这是因为随着反应物浓度的降低,反应物分子之间有效碰撞的几率降低。超过 8 h 后反

应转化率没有什么变化,故回流反应的合成时间以 8 h 为佳。

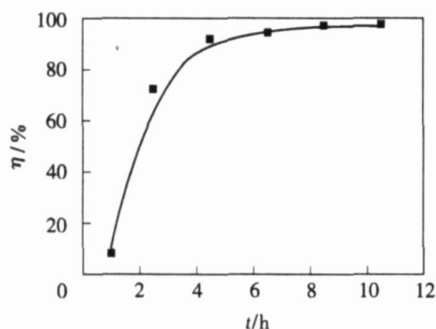


图 2 回流时间和转化率()的关系

Fig. 2 Percentage conversion () as a function of refluxing time

2.1.4 携水剂用量 携水剂(二甲苯)一方面可使反应物有良好的溶解性,便于进行反应;另一方面携水剂能和反应生成的水共沸,从而起到及时排水的作用,使反应向生成产物的方向进行。选 $n_{\text{酸}}/n_{\text{胺}}$ 为 1:1.3 及反应时间为 8 h,得到不同量的携水剂和出水量的关系,结果列于表 3。

表 3 携水剂用量和出水量的关系

Table 3 Volume of water liberated with different amounts of water carrier

二甲苯	酸/胺	V/ mL	二甲苯	酸/胺	V/ mL
0.10		1.5	0.25		3.5
0.15		2.3	0.30		3.5
0.20		3.1			

由表 3 可知,当携水剂的量不够时,会影响反应的最终转化率,出水量很少,携水剂在总体积为 25 % 左右即可达到好的出水效果,过多的携水剂不能明显推动反应进程,考虑到后续实验需要减压蒸除携水剂,用量在 25 % 为宜。

2.2 咪唑啉型缓蚀剂结构与其缓蚀性能的关系

以椰油酸和二乙烯三胺为原料合成了烷基咪唑啉衍生物类缓蚀剂,采用称质量法、红外光谱法研究了其结构与在锅炉水系统中的缓蚀性能的关系。具有突出缓蚀性能的咪唑啉衍生物的红外谱图如图 3 所示。由图 3 可以看出,在 1544 cm^{-1} 处出现了较强的 N—H 弯曲振动特征吸收峰,在 1608 cm^{-1} 处为咪唑啉环的 C=N 伸缩振动形成的特征吸收峰,在 1653 cm^{-1} 处有椰油酸中的 C=C 的特征吸收峰,表明产物为咪唑啉衍生物。由以上数据还可以知道,该咪

唑啉衍生物中有含未共用电子对的氮,该原子可与金属元素配位结合形成牢固的化学吸附层,并且双键也可以通过 π 键的作用在金属表面发生化学吸附。该衍生物在锅炉水中对碳钢的缓蚀率可达 80 % 以上(图 4)。

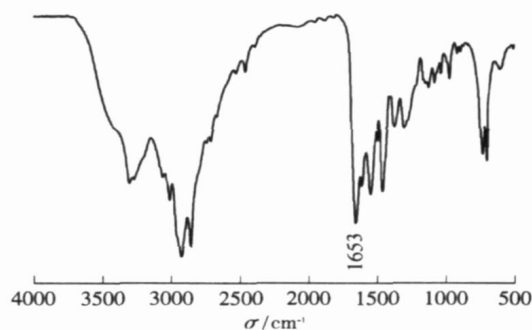


图 3 咪唑啉衍生物的红外谱图

Fig. 3 IR spectra of imidazoline derivative

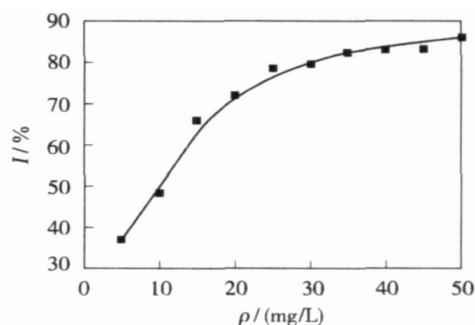


图 4 缓蚀剂在锅炉水中对碳钢的缓蚀率

Fig. 4 Corrosion inhibition effect of imidazoline inhibitor in boiler solution

2.3 咪唑啉类缓蚀剂的缓蚀机理

2.3.1 缓蚀剂对电极过程的抑制作用 在不同浓度的烷基咪唑啉衍生物的模拟锅炉溶液中,测试了碳钢电极的动电位极化曲线(图 5)。实验发现,在添加了缓蚀剂后碳钢电极的腐蚀电位上升了 100 mV 以上,且随着缓蚀剂浓度的增加而提高。缓蚀剂加入后,阳极极化曲线剧烈地向极化电流减小的方向移动,电极已由空白时的活化状态转入钝化状态,钝化电流随缓蚀剂浓度的增加而减小。缓蚀剂对阴极极化曲线的影响相对较弱,使曲线向极化电流减小的方向移动,曲线的斜率有所增加。因此,缓蚀剂强烈地抑制了腐蚀的阳极溶解过程,对阴极去极化过程也有一定的抑制作用,可认为是碳钢的以阳极为主的混合性缓蚀剂。根据极化曲线的特征及其随缓蚀剂浓度增加而移动的情况,也可认为该缓

蚀剂是碳钢的阳极抑制型钝化剂。

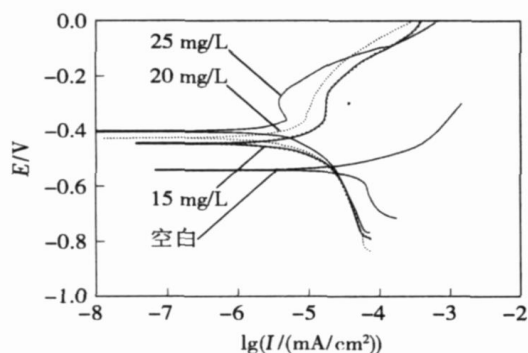


图 5 碳钢在模拟锅炉溶液中的动电位极化曲线

Fig. 5 Polarization behavior of steel in a simulated boiler solution

2.3.2 缓蚀剂在电极上的吸附特征 采用交流阻抗技术可以快速评价膜层的耐蚀性能,并能够获得膜层下金属的电化学信息。高频端反映膜层信息,高频区容抗弧的大小表示膜层的介电性能与屏蔽性能,低频端则体现金属/溶液界面的信息,低频区容抗弧的大小可反映金属腐蚀过程的电荷传递电阻。

所以,本文用电化学交流阻抗技术研究了碳钢电极在空白和加入烷基咪唑啉衍生物缓蚀剂的模拟锅炉水系统中的腐蚀行为。图 6 为碳钢电极在空白溶液和含有 25 mg/L 缓蚀剂溶液中的阻抗谱。

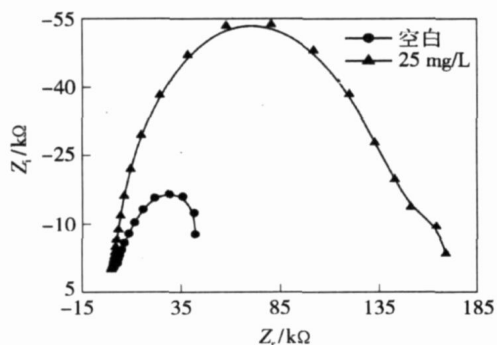
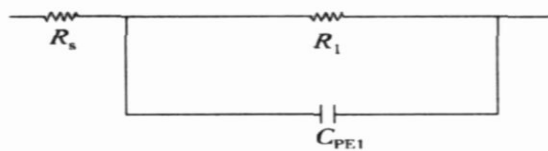


图 6 缓蚀剂的模拟锅炉溶液中的 Nyquist 图

Fig. 6 Nyquist plots of a solution with corrosion inhibitor

由图 6 可以看出,与空白的阻抗复平面相比较,在添加缓蚀剂后,在高频区的容抗弧半径变大,说明电极表面极化电阻 R_p 增大,界面电容 C 减小。表明添加缓蚀剂后,缓蚀性粒子排除掉原来吸附在碳钢表面上的 H_2O 分子,因此在缓蚀性吸附分子覆盖的表面部分,碳钢电极与溶液之间的界面层由原来的 H_2O 分子层变为吸附的缓蚀性粒子层,从而产生了屏蔽效应,达到了保护效果。

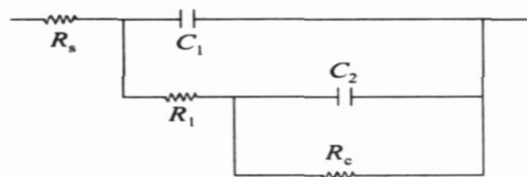
同时,加有缓蚀剂的阻抗复平面在低频区出现了另外一个容抗弧,这说明出现了另一个时间常量。表明在缓蚀剂存在下,除了因与金属表面相连的缓蚀剂吸附层而产生的表面电荷转移外,还有一个额外的电化学过程,即缓蚀剂和溶解在溶液中并处于碳钢表面的铁离子生成了螯合物,并吸附在碳钢表面^[4]。Chen^[5]发现,对于吸附性强的缓蚀剂,其阻抗谱表现为 2 次时间常数型图谱,表明这种缓蚀剂在金属表面形成了可测量的强韧性吸附膜。因此,可以得知咪唑啉缓蚀剂能够在碳钢表面形成有强烈吸附作用的膜,以阻止腐蚀的进行。所以,空白和加有咪唑啉衍生物类缓蚀剂的溶液在交流阻抗测定时的等效电路如图 7 和图 8 所示。



R_s —溶液电阻; C_{PEI} —金属/介质界面电容; R_1 —电荷在电极和溶液之间的转移电阻

图 7 空白溶液的等效电路图

Fig. 7 Equivalent circuit for the blank solution



R_s —溶液电阻; C_1 —金属/介质界面电容; R_1 —电荷在电极和溶液之间的转移电阻; C_2 —吸附中间产物 FeX_{ads} 和电极之间的界面电容; R_2 —吸附中间产物 FeX_{ads} 的电阻

图 8 咪唑啉衍生物溶液的等效电路图

Fig. 8 Equivalent circuit for a solution the imidazoline derivative corrosion inhibitor (25 mg/L)

3 结论

(1) 合成烷基咪唑啉的适宜条件为: $n_{酸}/n_{胺}$ 为 1:1.3, 携水剂体积占反应物总体积的 25%, 在 140 左右回流, 逐步升温至 210, 回流 8 h, 产物的收率超过 90%。

(2) 烷基咪唑啉衍生物的缓蚀性能与其分子结构有很大关系, 烷基咪唑啉衍生物在锅炉水中对碳钢的缓蚀率可达 80% 以上。

(3) 烷基咪唑啉衍生物强烈抑制了腐蚀的阳极溶解过程, 对阴极去极化过程也有一定的抑制作用,

可认为是碳钢的以阳极为主的混合性缓蚀剂。根据极化曲线的特征及其随缓蚀剂浓度增加而移动的情况,也可认为该缓蚀剂是碳钢的阳极抑制型钝化剂。

(4) 烷基咪唑啉衍生物抑制腐蚀过程的原因是在碳钢表面强烈吸附成膜,有效阻挡了碳钢表面与水的接触。

参考文献:

- [1] BLAIR C M, GROVES W, GROSS W F, et al. Processes for preventing corrosion and corrosion inhibitors: US, 2466517 [P], 1948-01-10 [1949-04-05]. [http: www.freepatentsonline.com / image-2466517-1. html](http://www.freepatentsonline.com/image-2466517-1.html).
- [2] MEYER, RICHARD G. Imidazoline corrosion inhibitors: US, 411748 [P], 2003-04-11 [2004-10-14]. [http: appft1. uspto. gov/ netacgi/ nph-Parser ? Sect1 =](http://appft1.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?Sect1=PTO2&Sect2=HITOFF&p=1&u=%2Fnetathtml%2FPTO%2Fsearch-bool.html&r=1&f=G&l=50&co1=AND&d=PG01&s1=411748.APN.&OS=APN/411748&RS=APN/411748)
- [3] 张贵才, 马涛, 葛际江, 等. 咪唑啉缓蚀剂合成过程中成环程度与其性能的关系[J]. 西安石油大学学报, 2005, 20(2): 55 - 59.
- [4] SAPRE K, SEAL S, JEPSON P, et al. Investigation into the evolution of corrosion product layer (CPL) of 1018 C-steel exposed to multiphase environment using FIB and EIS techniques[J]. Corrosion Science, 2003, 45: 59 - 80.
- [5] CHEN Y, JEPSON W P. EIS measurement for corrosion monitoring under multiphase flow conditions[J]. Electrochimica Acta, 1999, 44: 4453 - 4464.

Preparation of imidazoline inhibitor and its performance

ZHAO Yun XIONG RongChun WEI Gang

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: An imidazoline corrosion inhibitor was synthesized from diethylenetriamine and coconut oleic acid using dimethylbenzene as a water carrying agent, and the optimized parameters for the preparation were obtained. It was found that the temperature, reaction time and molar ratio of the reagents are the critical factors affecting the yield of the product. Maximum corrosion inhibition efficiencies of over 80 % were obtained in boiler solutions. The imidazoline derivative was found to inhibit both anode and cathode corrosion reactions, and it can be classified as a passivating anodic-type corrosion inhibitor. The mechanism of corrosion inhibition relies on the strong absorption of the imizadoline on metal surfaces which prevents contact between the metal surface and water.

Key words: imidazoline; corrosion inhibitor; synthesis; boiler solution