

# 咪唑啉与其中间产物酰胺缓蚀性能的比较

铁志伟<sup>1</sup> 魏振禄<sup>2</sup> 赵景茂<sup>1,3\*</sup>

(1. 北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029; 2. 大庆油田有限责任公司采气分公司, 大庆 163453;

3. 北京化工大学 材料科学与工程学院 材料电化学过程与技术北京市重点实验室, 北京 100029)

**摘 要:** 使用油酸和二乙烯三胺在不同温度下合成了油酸基酰胺(A1)、油酸基咪唑啉(AM)以及既含有酰胺又含有咪唑啉(A2)的3种缓蚀剂。采用电化学阻抗谱(EIS)和极化曲线对3种合成产物在CO<sub>2</sub>饱和的质量分数3.5%的NaCl溶液中进行缓蚀性能评价。EIS和极化曲线结果表明:A1、A2和AM均能对Q235钢在该介质中的腐蚀起到显著的抑制作用;3种合成产物的缓蚀效率由高到低为AM>A2>A1,说明咪唑啉的缓蚀效果比酰胺的好。通过量子化学的方法研究了咪唑啉分子和酰胺分子的缓蚀机理,理论计算结果表明:与酰胺分子相比,咪唑啉分子的成键能力更强,从而更容易吸引电子,与Fe基体更容易发生相互作用。通过Hirshfeld计算了咪唑啉和酰胺分子中原子的Fukui指数并分析了其反应活性位点,Fukui指数的分析结果与分子前线轨道HOMO和LUMO的分析结果一致。

**关键词:** 咪唑啉; 酰胺; 电化学方法; 量子化学计算; 缓蚀性能

**中图分类号:** TG174.42 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2018.06.003

## 引 言

腐蚀问题普遍存在于石油开采及工业生产过程中<sup>[1-3]</sup>。腐蚀可造成巨大的经济损失,Hou等<sup>[4]</sup>评估得出2014年中国的腐蚀成本大约为3100亿美元,相当于国内生产总值的3.34%。腐蚀虽然不可以完全避免,但是可通过有效的防腐蚀措施加以控制<sup>[5-7]</sup>。缓蚀剂技术常常用于油气田开发过程中<sup>[8-10]</sup>,其中咪唑啉类缓蚀剂作为一种绿色、高效的缓蚀剂得到广泛使用<sup>[11-13]</sup>。咪唑啉缓蚀剂的合成是通过脂肪酸与胺反应先生成酰胺,然后酰胺分子内脱水生成咪唑啉<sup>[14-15]</sup>。但是咪唑啉在水溶液中不能稳定存在<sup>[16]</sup>,会部分水解生成酰胺和咪唑啉的混合物或者完全水解为酰胺。目前关于咪唑啉及其中间产物缓蚀性能比较方面的研究还比较少。程三等<sup>[17]</sup>通过动电位扫描比较了咪唑啉及其水解产物的缓蚀性能,发现在饱和CO<sub>2</sub>的油田产出水中咪唑啉的缓蚀效果优于酰胺。朱云华等<sup>[18]</sup>通过IR、XPS等方法研究了在高温碱性环境中咪唑啉缓

蚀剂对碳钢的成膜机理,实验发现咪唑啉开环生成了酰胺类物质,但并未对其进行缓蚀性能的比较。本文在不同温度下合成了咪唑啉及其中间产物酰胺,采用电化学阻抗谱(EIS)和极化曲线的方法比较了它们的缓蚀性能,并通过量子化学计算从理论上探讨了咪唑啉与酰胺的缓蚀机理。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料和仪器

#### 1.1.1 实验原料

NaCl,分析纯,北京市通广精细化工公司;油酸,分析纯,天津市大茂化学试剂厂;二乙烯三胺,分析纯,天津市福晨化学试剂厂;实验用水为去离子水。

#### 1.1.2 实验仪器

CS350电化学工作站,武汉科斯特仪器股份有限公司;TENSOR-27红外光谱仪,德国Bruker公司;HH-S21-Ni4X电热恒温水浴锅,北京长安永创科学仪器有限公司。

### 1.2 咪唑啉缓蚀剂的合成

按照物质的量比1:1.2将油酸和二乙烯三胺加入到蒸馏瓶中,温度升高至180℃反应2h,用移液管移取样品,记为A1;然后继续升温至200℃反应2h,用移液管移取样品,记为A2;最后升温至230℃反应2h,得到产物AM。图1为具体的反应过程。

收稿日期: 2018-03-12

基金项目: 国家自然科学基金(51471021)

第一作者: 男,1993年生,硕士生

\*通信联系人

E-mail: zhaojm1@mail.buct.edu.cn

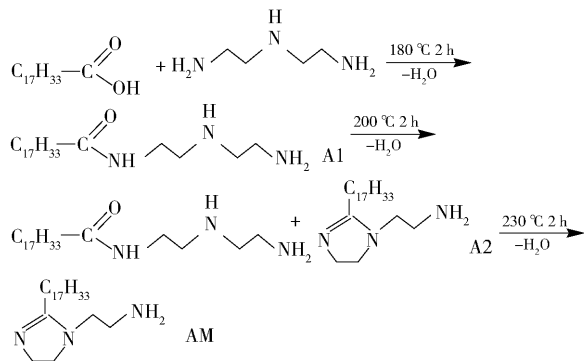


图1 咪唑啉缓蚀剂的合成

Fig. 1 Synthesis of the imidazoline inhibitors

### 1.3 红外光谱分析

为了分析不同反应温度下合成产物的结构,采用 TENSOR-27 红外光谱仪对产物 A1、A2 和 AM 进行红外光谱分析,扫描条件为:分辨率  $4\text{ cm}^{-1}$ ,扫描范围  $4000 \sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。

### 1.4 电化学测试

使用 CS350 电化学工作站进行 EIS 和极化曲线测试。采用三电极体系,其中饱和甘汞电极作为参比电极(RE),铂片电极作为辅助电极(CE),Q235 钢制成的电极作为工作电极(WE),其测试面积为  $1\text{ cm}^2$ 。测试温度  $60\text{ }^\circ\text{C}$ ,溶液为 3.5% (质量分数)的 NaCl 溶液。通入  $\text{CO}_2$  1 h,使得  $\text{CO}_2$  在溶液中达到饱和状态,然后分别添加 100 mg/L 的 A1、A2 和 AM。EIS 扫描范围  $0.01 \sim 100\,000\text{ Hz}$ ,电位的扰动幅值  $\pm 5\text{ mV}$ 。用 ZSimpWin 软件拟合电化学参数,用式(1)计算缓蚀率  $\eta_e$ 。

$$\eta_e = \frac{R_i - R_0}{R_i} \times 100\% \quad (1)$$

式中, $R_0$ 和  $R_i$ 分别为没有添加缓蚀剂和添加缓蚀剂后经拟合得到的总电阻。

极化曲线测试的电位(相对于开路电位)扫描范围  $-200 \sim 200\text{ mV}$ ,扫描速率  $0.5\text{ mV/s}$ 。极化曲线测试结果经过拟合后得到腐蚀电流密度  $i_{\text{corr}}$ ,利用式(2)计算缓蚀率  $\eta_p$ 。

$$\eta_p = \frac{i_{\text{corr}} - i_{\text{corr}(\text{inh})}}{i_{\text{corr}}} \times 100\% \quad (2)$$

式中, $i_{\text{corr}}$ 和  $i_{\text{corr}(\text{inh})}$ 分别为没有添加缓蚀剂和添加了缓蚀剂后经拟合得到的碳钢的腐蚀电流密度。

### 1.5 量子化学计算

在 Material Studio 6.0 中,使用 DMOL3 模块,采用 B3LYP 方法优化咪唑啉和酰胺的分子结构,然后通过计算优化后结构的单点能就可以得到 HOMO、

LUMO、 $\Delta E$ 、原子电荷分布等量子化学参数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱

图2为 A1、A2 和 AM 的红外谱图。 $3\,300\text{ cm}^{-1}$ 处为 N—H 的伸缩振动吸收峰, $2\,922\text{ cm}^{-1}$ 处和  $2\,850\text{ cm}^{-1}$ 处分别为 C—H 的不对称和对称伸缩振动吸收峰, $1\,460\text{ cm}^{-1}$ 处为 C—N 的伸缩振动吸收峰<sup>[19]</sup>。酰胺的特征吸收峰在  $1\,554\text{ cm}^{-1}$ 和  $1\,654\text{ cm}^{-1}$ 处,咪唑啉的特征吸收峰在  $1\,608\text{ cm}^{-1}$ 处<sup>[20-21]</sup>。由图2可以看出,合成产物 A1 的红外谱图中咪唑啉的特征吸收峰并不明显,而酰胺的特征吸收峰非常强,说明在  $180\text{ }^\circ\text{C}$  反应 2 h 时得到的产物基本都是酰胺。与 A1 的红外谱图相比,A2 的红外谱图中咪唑啉的特征吸收峰开始增强,而酰胺的特征吸收峰逐渐弱化,说明酰胺开始部分脱水转化成咪唑啉。通过 AM 的红外谱图可以看出,咪唑啉的特征吸收峰变得非常强,而酰胺的特征吸收峰基本消失,说明咪唑啉为主要产物。

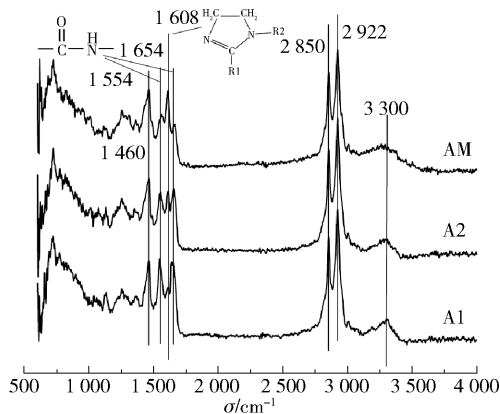


图2 不同反应温度下得到产物的红外光谱

Fig. 2 IR spectra of the products obtained at different reaction temperatures

### 2.2 电化学性能

#### 2.2.1 EIS 分析

Q235 钢在分别添加合成产物 A1、A2 和 AM 的  $\text{CO}_2$  饱和的 3.5% NaCl 溶液中的电化学阻抗谱如图3所示。通过图3(a)可以得出,在不添加缓蚀物质的空白溶液(Blank)中,阻抗谱由高频端的容抗弧、低频端的感抗弧以及容抗弧3部分组成。高频端容抗弧是一个近似压扁的半圆,其与电极表面的电荷转移电阻  $R_{\text{ct}}$  有关,代表了腐蚀阻力的大小<sup>[22-23]</sup>。由于电极表面产生了一些腐蚀产物,使其变得不均一,因此出现了低频端的感抗弧<sup>[24-25]</sup>。与空白溶液

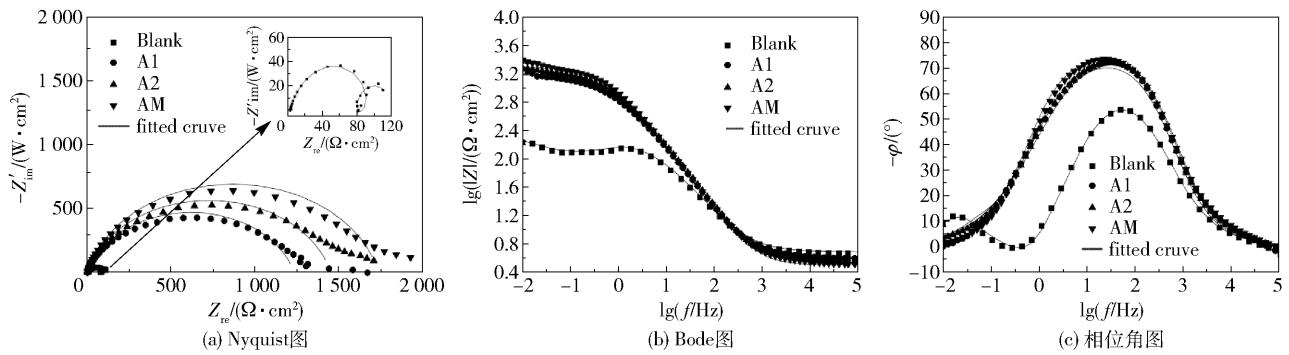


图 3 Q235 钢在添加不同合成产物的 CO<sub>2</sub> 饱和盐水中的电化学阻抗图谱

Fig. 3 EIS plots of Q235 steel measured with different synthetic products in CO<sub>2</sub>-saturated brine solution

相比,添加 A1、A2 和 AM 后, Nyquist 图中容抗弧半径显著变大, Bode 图(图 3(b))中低频端的阻抗值显著增大,并且相位角( $\varphi$ )(图 3(c))变宽,说明 3 种缓蚀物质均能对 Q235 钢在 CO<sub>2</sub> 饱和的 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀起到抑制作用。

用图 4 的等效电路图对 EIS 谱图进行拟合,其中用图 4(a)拟合在空白溶液中得到的 EIS 谱图,用图 4(b)拟合添加合成产物后测得的 EIS 谱图。图 4 中  $R_s$  代表溶液的电阻;  $C_{PE}$  和弥散指数  $n$  一起组成常相位角元件 CPE, 弥散指数  $n$  是电极表面不均一程度的量度;  $R_{ct}$  代表电荷转移电阻;  $L$  代表感抗;  $R_L$  代表感抗的电阻;  $C_f$  代表膜层的电容;  $R_f$  代表膜层的电阻。  $R_t$  为拟合得到的总电阻, 可用式(3)计算

$$R_t = R_{ct} + R_L + R_f \tag{3}$$

双电层电容一般通过式(4)计算<sup>[26-27]</sup>

$$C_{dl} = C_{CPE} \times (2\pi f_{max})^{n-1} \tag{4}$$

式中  $f_{max}$  为 Nyquist 图中虚部最大时的频率。通过 ZSimpWin 拟合软件对电化学参数进行拟合, 结果列

于表 1 中。

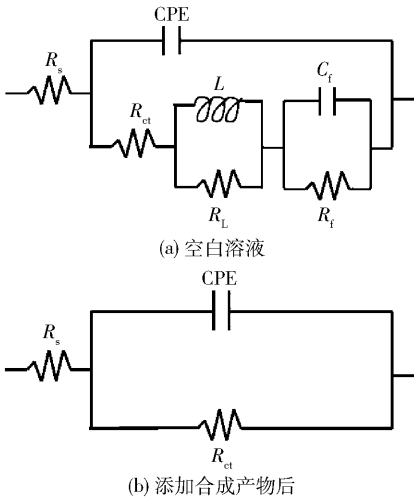


图 4 添加不同合成产物后测得的电化学阻抗谱的拟合电路

Fig. 4 The electrochemical equivalent circuits used to fit EIS spectra measured after adding different synthetic products

表 1 Q235 钢在添加合成产物后测得的 EIS 谱图的拟合参数和缓蚀率

Table 1 Electrochemical parameters and inhibition efficiency obtained by fitting the EIS spectra of Q235 steel after adding different synthetic products

样品	$R_s/$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$C_{CPE}/$ ( $\text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \mu\Omega^{-1}$ )	$n$	$C_{dl}/$ ( $\text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \mu\Omega^{-1}$ )	$R_{ct}/$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$L/$ ( $\text{H} \cdot \text{cm}^2$ )	$R_L/$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$C_f/$ ( $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$R_f/$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$R_t/$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$\eta_e/$ %
Blank	3.026	586.7	0.7861	256.4	77.09	5.369	27.1	0.2272	40.34	144.53	—
A1	3.580	254.3	0.8321	207.7	1229	—	—	—	—	1229	88.2
A2	3.224	228.7	0.8443	189.6	1462	—	—	—	—	1462	90.1
AM	3.113	204.6	0.8599	172.8	1733	—	—	—	—	1733	91.7

由表 1 数据可以看出,与空白溶液相比,添加合成产物后双电层电容  $C_{dl}$  减小, 电荷转移电阻  $R_{ct}$  增加, 说明所合成产物对 Q235 钢在本文实验环境中的腐蚀起到了明显的抑制作用。由表 1 中数据可

得,  $C_{dl}(\text{AM}) < C_{dl}(\text{A2}) < C_{dl}(\text{A1}) < C_{dl}(\text{Blank})$ ,  $R_{ct}(\text{AM}) > R_{ct}(\text{A2}) > R_{ct}(\text{A1}) > R_{ct}(\text{Blank})$ , 说明在本文的腐蚀体系中, 合成产物的缓蚀效果由高到低满足条件  $\text{AM} > \text{A2} > \text{A1}$ , 表明咪唑啉的缓蚀效果优

于酰胺。

2.2.2 极化曲线分析

图 5 所示为 Q235 钢在添加不同合成产物后测得的 CO<sub>2</sub> 饱和盐水中的极化曲线。可以看出,与空白实验相比,添加合成产物 A1、A2 和 AM 后自腐蚀电位  $E$  正移,自腐蚀电流密度  $i_{\text{corr}}$  显著减小,说明 A1、A2、AM 均属于阳极抑制型缓蚀剂,而且对 Q235 钢的腐蚀起到比较明显的抑制作用。表 2 为极化曲线对应的拟合数据,可以看出合成产物的缓蚀效率由高到低为 AM > A2 > A1。因此,极化曲线结果也说明咪唑啉的缓蚀效果好于酰胺,此结果与 EIS 分析得到的结果一致。

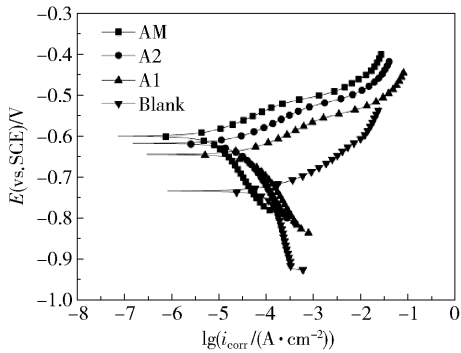


图 5 Q235 钢在添加不同合成产物的 CO<sub>2</sub> 饱和盐水中的极化曲线

Fig.5 The polarization curves of Q235 steel measured with different synthetic products in CO<sub>2</sub>-saturated brine solution

表 2 Q235 钢在添加不同合成产物后的极化曲线拟合参数与缓蚀率

样品	$E(\text{vs. SCE})/\text{mV}$	$\beta_a/(\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$	$\beta_c/(\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$	$i_{\text{corr}}/(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	腐蚀速率/(mm·a <sup>-1</sup> )	$\eta_p/\%$
Blank	-733	48.6	-464.3	151.6	1.7790	—
A1	-636	66.7	-99.2	22.5	0.2640	85.16
A2	-618	67.2	-107.5	16.8	0.1971	88.92
AM	-601	65.9	-98.0	10.7	0.1256	92.94

2.3 量子化学计算分析

2.3.1 缓蚀剂分子优化后的几何构型

图 6 所示为在 Material Studio 6.0 理论计算软件中,通过 B3LYP 理论水平优化后得到的分子的几何构型。其中图 6(a)代表咪唑啉分子,图 6(b)代表酰胺分子。咪唑啉分子中有 3 个 N 原子,其中两个 N 原子在咪唑啉环上,1 个 N 原子在侧链上。而酰胺分子由 3 个 N 原子、1 个 O 原子及疏水碳链组成。

2.3.2 计算所得参数与缓蚀性能的关系

利用优化后的分子通过密度泛函理论可以计算得到一些量子化学参数,与前轨道理论有关联的一些量子化学参数如式(5)~(10)所示<sup>[28]</sup>

$$I = -E_{\text{HOMO}} \tag{5}$$
$$A = -E_{\text{LUMO}} \tag{6}$$
$$\chi = \frac{I + A}{2} \tag{7}$$
$$\eta = \frac{I - A}{2} \tag{8}$$
$$S = \frac{1}{\eta} \tag{9}$$
$$\omega = \frac{\chi^2}{2\eta} \tag{10}$$

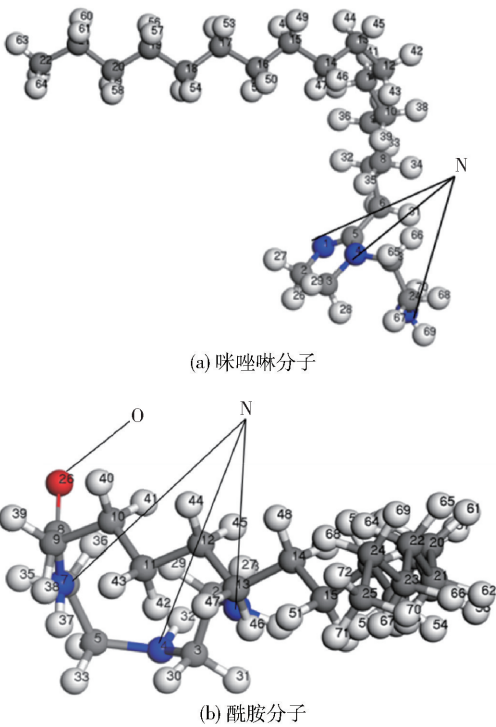


图 6 咪唑啉和酰胺分子在 B3LYP 理论水平优化的几何构型

Fig.6 Optimized structures for imidazoline and amide molecules at the B3LYP level



式中,  $E_{\text{HOMO}}$  为 HOMO 轨道对应的能量,  $E_{\text{LUMO}}$  为 LUMO 轨道对应的能量,  $I$  为电离势能,  $A$  为电子亲核势能,  $\chi$  为电负性,  $\eta$  为硬度,  $S$  为软度,  $\omega$  为亲电指数。经过量子化学计算便可得到以上这些量子化学计算参数, 列于表 3。

表 3 咪唑啉和酰胺分子在 B3LYP 理论水平的量子化学参数

Table 3 Quantum chemical parameters for imidazoline and amide molecules at the B3LYP level					
样品	$E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$	$E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$	$\Delta E/\text{eV}$	$I/\text{eV}$	$A/\text{eV}$
咪唑啉	-5.819	0.557	6.376	5.819	-0.557
酰胺	-5.470	1.405	6.875	5.470	-1.405

样品	$\chi/\text{eV}$	$\eta/\text{eV}$	$S/\text{eV}^{-1}$	$\omega/\text{eV}$
咪唑啉	2.631	3.188	0.314	1.086
酰胺	2.033	3.438	0.291	0.601

$\Delta E$  能够用来度量缓蚀剂分子和金属的成键能力<sup>[29]</sup>。 $\Delta E$  的数值越小, 说明缓蚀剂分子和金属的成键能力越强, 进而表面缓蚀剂分子越容易吸附在金属的表面。由表 3 可以得出,  $\Delta E$ (咪唑啉) <  $\Delta E$ (酰胺)。因此, 咪唑啉分子与金属的成键能力要比酰胺分子与金属的成键能力强, 咪唑啉分子从而更易在金属表面吸附成膜。电负性( $\chi$ )是一种度量分子中原子吸引电子能力强弱的指标, 随着  $\chi$  数值的增大, 分子中原子吸引电子的能力增强<sup>[30-31]</sup>。量子化学计算结果表明,  $\chi$ (咪唑啉) >  $\chi$ (酰胺)。因此, 咪唑啉分子中的原子吸引电子的能力比酰胺分子中的原子吸引电子的能力更强。随着缓蚀剂分子软度( $S$ )的增大, 缓蚀剂分子与金属表面的相互作用能力也逐渐变强<sup>[32]</sup>。计算结果表明,  $S$ (咪唑啉) >  $S$ (酰胺), 说明咪唑啉分子与 Fe 基体相互作用的能力比酰胺分子与 Fe 基体相互作用的能力强, 咪唑啉分子比酰胺分子更能通过与 Fe 基体的相互作用吸附在金属 Fe 的表面。量子化学的前线轨道理论表明, HOMO 和 LUMO 是分子发生化学反应的主要指标, 它们分别是对缓蚀剂分子的失去/得到电子的能力的度量。图 7 所示为两种缓蚀剂分子的 HOMO 和 LUMO 轨道分布图。可以直观看出, 咪唑啉分子的 HOMO 和 LUMO 主要分布在咪唑啉环周围。酰胺分子的 HOMO 分布在 3 个 N 原子周围, 其 LUMO 主要分布在 O 原子周围。这种分布使得咪唑啉分子的咪唑啉环优先朝向 Fe 的表面, 酰胺分子的 N 原子和 O 原子朝向 Fe 的表面, 而两种分子的烷基

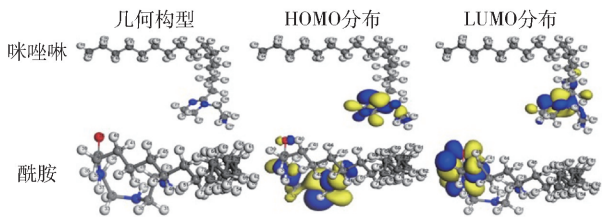


图 7 咪唑啉和酰胺分子的前线轨道 HOMO 和 LUMO 分布图

Fig. 7 Distribution diagrams of HOMOs and LUMOs of imidazoline and amide molecules

支链远离 Fe 的表面形成疏水的保护膜层。

2.3.3 两种分子的反应活性部位分析

在几何优化的基础上, 对两种缓蚀剂分子通过 Hirshfeld 计算 Fukui 指数来分析它们的反应活性位点, 即通过使用 Fukui 指数来分析缓蚀剂分子的局部反应活性<sup>[33]</sup>。缓蚀剂分子的亲电指数用  $f_k^-$  表示, 亲核指数用  $f_k^+$  表示。表 4 列出了两种分子的 Fukui 指数, 可以看出, 咪唑啉分子的 N(1) 和 N(4) 原子的  $f_k^-$  最大, 表面咪唑啉环上的 N(1) 和 N(4) 原子是向金属提供电子的亲电中心。酰胺分子中 N(4) 原子上的  $f_k^-$  最大, 说明酰胺分子中的 N(4) 原子是向金属提供电子的亲电中心。同理, 咪唑啉分子的亲核中心主要在 N(1) 和 C(5) 原子上, 酰胺分子的亲核中心主要在 O(26) 原子上。Fukui 指数分布如图 8 所示。Fukui 指数分析的结果与 2.3.2 节的分子前线轨道 HOMO 和 LUMO 分析的结果一致。

表 4 咪唑啉和酰胺分子的 Fukui 指数  
Table 4 Fukui index values for imidazoline and amide molecules

样品	原子 ( <i>i</i> )	$f_{k,i}(r)^-$	$f_{k,i}(r)^+$
咪唑啉	N(1)	0.180	0.150
	C(2)	0.036	0.032
	C(3)	0.033	0.020
	N(4)	0.146	0.046
	C(5)	0.060	0.150
酰胺	N(1)	0.067	0.003
	N(4)	0.242	0.014
	C(5)	0.034	0.011
	N(7)	0.009	0.079
	O(26)	0.043	0.184

3 结论

(1) 油酸和二乙烯三胺按照物质的量比 1:1.2

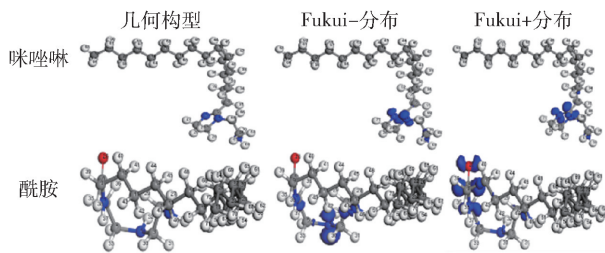


图8 咪唑啉和酰胺分子的 Fukui 指数分布

Fig.8 Fukui index distribution for imidazoline and amide molecules

反应时,在 180 ℃ 反应得到的产物基本都是油酸酰胺,在 200 ℃ 反应得到的产物是油酸酰胺和油酸咪唑啉的混合物,而在 230 ℃ 反应得到的主要产物是油酸咪唑啉。

(2) 电化学阻抗和极化曲线结果均表明咪唑啉的缓蚀效果优于酰胺。

(3) 量子化学计算结果表明,与酰胺分子相比,咪唑啉分子的成键能力更强,从而更容易吸引电子,更容易与 Fe 基体发生相互作用。通过计算 Fukui 指数分析了两种分子的反应活性位点,所得结果与分子前线轨道 HOMO 和 LUMO 分析的结果一致。

## 参考文献:

- [1] SONG X Q, YANG Y X, YU D L, et al. Studies on the impact of fluid flow on the microbial corrosion behavior of product oil pipelines[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2016, 146: 803-812.
- [2] BIOMORGI J, HERNÁNDEZ S, MARÍN J, et al. Internal corrosion studies in hydrocarbons production pipelines located at Venezuelan Northeastern[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2012, 90(9): 1159-1167.
- [3] LAUMB J D, GLAZEWSKI K A, HAMLING J A, et al. Corrosion and failure assessment for CO<sub>2</sub> EOR and associated storage in the Weyburn Field[J]. Energy Procedia, 2017, 114: 5173-5181.
- [4] HOU B R, LI X G, MA X M, et al. The cost of corrosion in China[J]. npj Materials Degradation, 2017, 1: 4.
- [5] YANG Z Q, WANG L D, SUN W, et al. Superhydrophobic epoxy coating modified by fluorographene used for anti-corrosion and self-cleaning[J]. Applied Surface Science, 2017, 401: 146-155.
- [6] 薛致远, 毕武喜, 陈振华, 等. 油气管道阴极保护技

术现状与展望[J]. 油气储运, 2014, 33(9): 938-944.

- XUE Z Y, BI W X, CHEN Z H, et al. Situation and outlook for cathodic protection technology of oil & gas pipeline[J]. Oil & Gas Storage and Transportation, 2014, 33(9): 938-944. (in Chinese)
- [7] 张大全, 高立新, 周国定. 国内外缓蚀剂研究开发与展望[J]. 腐蚀与防护, 2009, 30(9): 604-610.
- ZHANG D Q, GAO L X, ZHOU G D. Recent progress and prospect for corrosion inhibitor science and technology[J]. Corrosion & Protection, 2009, 30(9): 604-610. (in Chinese)
- [8] 段永锋, 于凤昌, 崔新安. 缓蚀剂在油气田集输系统的应用与研究进展[J]. 石油与天然气, 2010, 24(6): 26-30.
- DUAN Y F, YU F C, CUI X A. Research and development of inhibitors used in oil-gas gathering and transportation system[J]. Oil & Gas, 2010, 24(6): 26-30. (in Chinese)
- [9] ZHAO J M, DUAN H B, JIANG R J. Synergistic corrosion inhibition effect of quinoline quaternary ammonium salt and gemini surfactant in H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> saturated brine solution[J]. Corrosion Science, 2015, 91: 108-119.
- [10] 任呈强, 张军平, 刘道新, 等. 噻唑在油气井环境中对油管钢的电化学缓蚀机理研究[J]. 机械工程材料, 2005, 29(3): 22-24.
- REN C Q, ZHANG J P, LIU D X, et al. Electrochemical research on inhibition mechanism of thiazole in gas or oil field[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2005, 29(3): 22-24. (in Chinese)
- [11] LI Y Z, XU N, GUO X P, et al. Inhibition effect of imidazoline inhibitor on the crevice corrosion of N80 carbon steel in the CO<sub>2</sub>-saturated NaCl solution containing acetic acid[J]. Corrosion Science, 2017, 126: 127-141.
- [12] ZHANG H H, GAO K W, YAN L C, et al. Inhibition of the corrosion of X70 and Q235 steel in CO<sub>2</sub>-saturated brine by imidazoline-based inhibitor[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2017, 791: 83-94.
- [13] JEVREMOVIĆ I, SINGER M, NEŠIĆ S, et al. Inhibition properties of self-assembled corrosion inhibitor talloil diethylenetriamine imidazoline for mild steel corrosion in chloride solution saturated with carbon dioxide[J]. Corrosion Science, 2013, 77: 265-272.
- [14] ABBASOV V M, GULIYEV A A, JABRAILZADEH S Z, et al. Synthesis of imidazoline derivatives on the basis of triethylenetetramine and naphthenic acids and research of imidazoline derivatives as corrosion inhibitor[J]. Interna-

- tional Journal of Engineering and Innovative Technology, 2015, 5(4): 21–23.
- [15] 李志元, 王素芳, 林蓓, 等. 水溶性咪唑啉缓蚀剂的合成及缓蚀性能评价[J]. 工业水处理, 2015, 35(2): 83–85.
- LI Z Y, WANG S F, LIN B, et al. Synthesis and evaluation of the aqueous soluble imidazoline quaternary ammonium salt corrosion inhibitor[J]. Industrial Water Treatment, 2015, 35(2): 83–85. (in Chinese)
- [16] 铁志伟, 魏振禄, 赵景茂. 咪唑啉类缓蚀剂在不同条件下的水解研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2017, 44(5): 66–71.
- TIE Z W, WEI Z L, ZHAO J M. Hydrolysis of an imidazoline corrosion inhibitor under different conditions[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2017, 44(5): 66–71. (in Chinese)
- [17] 程三飞, 邱于兵, 陈振宇, 等. 咪唑啉及其水解产物的缓蚀性能比较[J]. 材料保护, 2008, 41(增刊): 155–157.
- CHENG S F, QIU Y B, CHEN Z Y, et al. Corrosion inhibition performance of imidazoline and its hydrolyzate[J]. Materials Protection, 2008, 41(Suppl): 155–157. (in Chinese)
- [18] 朱云华, 于萍, 廖冬梅, 等. 咪唑啉在高温碱性环境中对碳钢的成膜机理研究[J]. 材料保护, 2002, 35(4): 20–22.
- ZHU Y H, YU P, LIAO D M, et al. Film formation mechanism of corrosion inhibitor imidazoline for carbon steel in high temperature alkaline solution[J]. Materials Protection, 2002, 35(4): 20–22. (in Chinese)
- [19] 齐志远. 油酸基咪唑啉的合成及自组装方式对其缓蚀性能的影响[D]. 北京: 中国石油大学, 2016.
- QI Z Y. Synthesis of oleic acid-imidazoline corrosion inhibitor and the effect of self-assembly method on its performance[D]. Beijing: China University of Petroleum, 2016. (in Chinese)
- [20] KONG X J, QIAN C D, FAN W Y, et al. Experimental and QSAR study on the surface activities of alkyl imidazoline surfactants[J]. Journal of Molecular Structure, 2018, 1156: 164–171.
- [21] FEI F L, HU J, WEI J X, et al. Corrosion performance of steel reinforcement in simulated concrete pore solutions in the presence of imidazoline quaternary ammonium salt corrosion inhibitor[J]. Construction and Building Materials, 2014, 70: 43–53.
- [22] OGUZIE E E, ADINDU C B, ENENEBAKU C K, et al. Natural products for materials protection: mechanism of corrosion inhibition of mild steel by acid extracts of *pip-er guineense*[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(25): 13603–13615.
- [23] ZHANG K G, YANG W Z, XU B, et al. Corrosion inhibition of mild steel by bromide-substituted imidazoline in hydrochloric acid[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2015, 57: 167–174.
- [24] ZHANG C, DUAN H B, ZHAO J M. Synergistic inhibition effect of imidazoline derivative and L-cysteine on carbon steel corrosion in a CO<sub>2</sub>-saturated brine solution[J]. Corrosion Science, 2016, 112: 160–169.
- [25] HAQUE J, ANSARI K R, SRIVASTAVA V, et al. Pyrimidine derivatives as novel acidizing corrosion inhibitors for N80 steel useful for petroleum industry: a combined experimental and theoretical approach[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2017, 49: 176–188.
- [26] TORRES V V, RAYOL V A, MAGALHÃES M, et al. Study of thioureas derivatives synthesized from a green route as corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution[J]. Corrosion Science, 2014, 79: 108–118.
- [27] ZHANG H H, GAO K W, YAN L C, et al. Inhibition of the corrosion of X70 and Q235 steel in CO<sub>2</sub>-saturated brine by imidazoline-based inhibitor[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2017, 791: 83–94.
- [28] XIA G Q, JIANG X H, ZHOU L M, et al. Enhanced anticorrosion of methyl acrylate by covalent bonded N-alkylpyridinium bromide for X70 steel in 5 M HCl[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 27: 133–148.
- [29] SALHI A, TIGHADOUINI S, EI-MASSAOUDI M, et al. Keto-enol heterocycles as new compounds of corrosion inhibitors for carbon steel in 1 M HCl: weight loss, electrochemical and quantum chemical investigation[J]. Journal of Molecular Liquids, 2017, 248: 340–349.
- [30] CHERMETTE H. Chemical reactivity indexes in density functional theory[J]. Journal of Computational Chemistry, 1999, 20(1): 129–154.
- [31] 周维中, 田国才. 烷基咪唑啉离子液体缓蚀剂缓蚀机理的理论研究[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2017, 42(3): 1–9.
- ZHOU W Z, TIAN G C. Theoretical studies of mechanism of alkylimidazolium ionic liquids as corrosion inhibitors[J]. Journal of Kunming University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2017, 42(3): 1–9. (in Chinese)
- [32] GUO L, REN X L, ZHOU Y, et al. Theoretical evalua-

tion of the corrosion inhibition performance of 1, 3-thiazole and its amino derivatives [J]. Arabian Journal of Chemistry, 2015, 10: 121–130.

[33] FUKUI K. Role of frontier orbitals in chemical reactions [J]. Science, 1982, 218(4574): 747–754.

## Comparison of the corrosion inhibition performance of imidazoline and its intermediate amide

TIE ZhiWei<sup>1</sup> WEI ZhenLu<sup>2</sup> ZHAO JingMao<sup>1,3\*</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. Gas Production Branch Company of Daqing Oilfield Company Ltd., Daqing 163453;

3. Beijing Key Laboratory of Electrochemical Process and Technology for Materials, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Three kinds of corrosion inhibitors A1, A2 and AM were synthesized by a step-heating method. Three-stage step heating of a mixture of oleic acid and diethylenetriamine in the molar ratio of 1:1.2 successively afforded an oleic acid amide (A1), which on further heating underwent cyclization to form a mixture (denoted A2) of an imidazoline and unreacted A1, followed by—at the highest temperature—complete conversion to the imidazoline (denoted AM). The products were characterized by infrared spectroscopy. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamic polarization curves methods were used to evaluate the corrosion inhibition performance of A1, A2 and AM in a 3.5% (mass concentration) NaCl solution saturated with carbon dioxide. EIS and potentiodynamic polarization curves showed that A1, A2 and AM can all significantly inhibit the corrosion of Q235 steel under these conditions. The corrosion inhibition efficiency was found to decrease in the order AM > A2 > A1, indicating that the imidazoline has better corrosion inhibition than the amide. The mechanism of corrosion inhibition of imidazoline molecules and amide molecules was studied theoretically by quantum chemistry calculations. The calculations showed that the imidazoline molecules have stronger bonding ability, stronger electron attracting ability, and a stronger interaction with Fe matrix than the amide molecules. The Fukui index of atoms in imidazoline and amide molecules was calculated by the Hirshfeld method and the reactive sites in imidazoline and amide molecules were analyzed. The results of the Fukui index analysis were consistent with the results of the molecular frontier orbital HOMO and LUMO analysis.

**Key words:** imidazoline; amide; electrochemical measurements; quantum chemistry calculations; corrosion inhibition

(责任编辑:吴万玲)