

# 妥尔油基羟乙基咪唑啉的合成及缓蚀性能研究

张高飞<sup>1,2</sup>, 张威<sup>1,2\*</sup>, 王丰收<sup>1,2</sup>

(1. 中国日用化学研究院有限公司, 山西太原 030000; 2. 上海发凯化工有限公司, 上海 201505)

**摘要:**以羟乙基乙二胺和妥尔油脂肪酸为原料,通过正交试验合成了妥尔油基羟乙基咪唑啉,利用 FT-IR 对其进行表征,并研究了其在盐酸体系中的缓蚀性能。结果表明,妥尔油基羟乙基咪唑啉最佳合成工艺为:羟乙基乙二胺与妥尔油脂肪酸的摩尔比为 1.2、反应温度梯度为 130~210℃、升温速率为 20℃/h。缓蚀性能测试结果表明,在 90℃、盐酸质量分数为 4%、妥尔油基羟乙基咪唑啉质量浓度为 300 mg/L 时,缓蚀效率高达 94.3%,能够有效抑制酸对 A<sub>3</sub> 钢片的腐蚀,该吸附行为符合 Langmuir 吸附等温式。

**关键词:**妥尔油脂肪酸;咪唑啉;缓蚀剂

中图分类号:TQ423

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)06-0151-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.06.031

## Synthesis of tall oil-based hydroxyethyl imidazoline and study on its corrosion inhibition properties

ZHANG Gao-fei<sup>1,2</sup>, ZHANG Wei<sup>1,2\*</sup>, WANG Feng-shou<sup>1,2</sup>

(1. China Research Institute of Daily Chemistry Co., Ltd., Taiyuan 030000, China;

2. Shanghai Fine Chemical Co., Ltd., Shanghai 201505, China)

**Abstract:** Tall oil-based hydroxyethyl imidazoline is synthesized by orthogonal experiment from hydroxyethyl ethylenediamine and tall oil fatty acid that is a higher carbon complex fatty acid. The structure of the sample is characterized by FT-IR. The corrosion inhibition performance of tall oil-based hydroxyethyl imidazoline in hydrochloric acid system are investigated. The optimum synthesis process is obtained as follows; the molar ratio of hydroxyethyl ethylenediamine to tall oil fatty acid is 1.2, the reaction temperature gradient is 130~210℃, and the heating rate is 20℃ per hour. Corrosion inhibition performance test shows that corrosion inhibition efficiency is as high as 94.3% when the mass concentration of tall oil-based hydroxyethyl imidazoline is 300 mg·L<sup>-1</sup> in a 4 wt.% hydrochloric acid solution at 90℃. Tall oil-based hydroxyethyl imidazoline has a good inhibition efficiency for A<sub>3</sub> mild steel in acid solution. The absorption is found to follow Langmuir adsorption isotherm.

**Key words:** tall oil fatty acid; imidazoline; corrosion inhibitor

酸腐蚀是石油和天然气中长期存在的问题,全世界每年投入大量的资金从事与腐蚀有关的防护研究工作<sup>[1-2]</sup>。在全球范围内,生产石油和天然气的矿井有三分之一呈现酸性<sup>[3]</sup>,金属防蚀抑蚀极为重要。咪唑啉类缓蚀剂因其缓蚀性能良好、低毒、低刺激、易生物降解而被广泛应用于金属缓蚀等领域<sup>[4-6]</sup>,目前在酸性缓蚀剂中,咪唑啉类缓蚀剂市场份额约为 30.82%<sup>[7]</sup>。

咪唑啉表面活性剂的合成一般为脂肪酸与多乙烯多胺在一定条件下脱水缩合生成咪唑啉中间体,再季铵化反应引入亲水基团,季铵化时一般都需要用碱性试剂作催化剂,因此咪唑啉中间体上的咪唑啉环大部分会被水解<sup>[8]</sup>。研究表明,咪唑啉的缓蚀性能与咪唑啉环的含量有很大的关系,咪唑啉环含

量越高,缓蚀性能越好<sup>[9]</sup>。咪唑啉中间体在酸性条件下带正电,有一定的水溶性,温度越高,酸溶性越好<sup>[10]</sup>,因此咪唑啉中间体在炼油行业、石油天然气的开采和集输等领域不需要季铵化,能直接当作缓蚀剂使用<sup>[11]</sup>。如今大部分的咪唑啉脂肪酸原料是月桂酸、油酸或椰子油酸,鲜有妥尔油酸合成咪唑啉的报导,笔者采用可再生生物质材料-妥尔油脂肪酸与羟乙基乙二胺正交试验合成了妥尔油基羟乙基咪唑啉,得到其最佳合成工艺,并研究了其在酸性溶液中的缓蚀性能。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

妥尔油脂肪酸(FA2), CP, 无锡市恒懋科贸有

收稿日期:2019-08-09;修回日期:2020-04-09

基金项目:国家重点研发计划(2017YFB0308903)

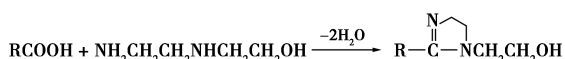
作者简介:张高飞(1985-),男,硕士,工程师,主要从事表面活性剂研发及应用研究,fei-85@163.com;张威(1975-),女,博士,教授级高工,研究方向为表面活性剂的研发与应用,通讯联系人,chemzhangwei@163.com。

限公司生产;羟乙基乙二胺,AR,上海泰坦科技股份有限公司生产;氮气,99.99%,上海海洲特种气体有限公司生产。

V70 傅里叶变换红外光谱仪、Advance III 400 MHz 核磁共振波谱仪, Bruker 公司生产; K100 全自动表面张力仪,德国 KRÜSS 公司生产。

## 1.2 实验原理

妥尔油脂肪酸与羟乙基乙二胺在惰性气体的保护下,用真空脱水法合成妥尔油基羟乙基咪唑啉,合成路线如下:



其中:R 为妥尔油脂肪酸烷基部分。

## 1.3 妥尔油基羟乙基咪唑啉的制备

把妥尔油脂肪酸和羟乙基乙二胺加入装有搅拌、温度计和减压蒸馏装置的四口烧瓶中,在氮气保护和真空条件下进行脱水缩合反应,梯度升温反应至没有水蒸出后,除去瓶内残留的羟乙基乙二胺,得到妥尔油基羟乙基咪唑啉。

## 1.4 缓蚀性能测试

采用静态失重法测试缓蚀性能。将 A<sub>3</sub> 碳钢试片分别浸入缓蚀剂质量浓度分别为 50、100、200、300、400 mg/L 和 500 mg/L 的质量分数为 4% 盐酸水溶液中,静置 4 h 后取出,洗净后干燥,称重。腐蚀速率  $v$  和缓蚀率  $\eta$  的计算式为<sup>[12]</sup>:

$$v = \Delta m / (A \times T) \quad (1)$$

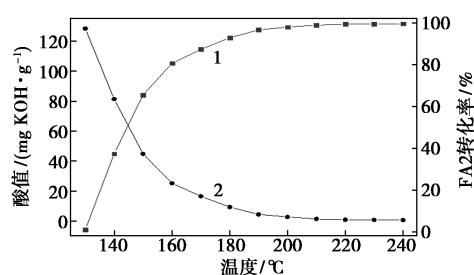
$$\eta = [(v_0 - v) / v_0] \times 100\% \quad (2)$$

式中: $\Delta m$  为 A<sub>3</sub> 钢片缓蚀测试前后质量差, g;  $A$  为 A<sub>3</sub> 钢片表面积, 0.002 8 m<sup>2</sup>;  $T$  为试验时间, h;  $v_0$  为未加咪唑啉时 A<sub>3</sub> 碳钢片的腐蚀速率, g/(m<sup>2</sup>·h);  $v$  为加了咪唑啉时 A<sub>3</sub> 碳钢片的腐蚀速率, g/(m<sup>2</sup>·h)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 温度对反应的影响

羟乙基乙二胺与 FA2 投料摩尔比为 1.2, 真空为 13 300 Pa, 升温速率为 20℃/h 时, 考察梯度温度对酸值和 FA2 转化率的影响, 如图 1 所示。由图 1 中可以看出, 梯度温度越高, 酸值越小, FA2 转化率越高。当梯度温度大于 190~210℃ 时, 酸值和 FA2 转化率变化速率变小, 梯度温度为 240℃ 时, 酸值为 0.71 mg·KOH/g, FA2 转化率为 99.45%, 说明反应基本结束, 妥尔油基羟乙基咪唑啉收率为 98.6%, 因此较佳的反应温度为 190~210℃。

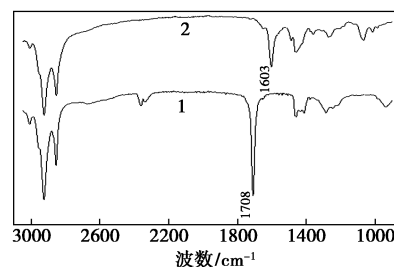


1—酸值;2—FA2 转化率

图 1 温度对酸值和 FA2 转化率的影响

### 2.2 红外结构表征

妥尔油脂肪酸和妥尔油基羟乙基咪唑啉的红外谱图如图 2 所示。由图 2 中可以看出, 3 281 cm<sup>-1</sup> 附近为 NH<sub>2</sub> 的伸缩振动峰; 3 006 cm<sup>-1</sup> 附近为 C=C 伸缩振动峰; 2 923 cm<sup>-1</sup> 附近为 CH<sub>3</sub> 伸缩振动峰, 2 853 cm<sup>-1</sup> 附近为 CH<sub>2</sub> 中 C—H 键的对称伸缩振动; 1 708 cm<sup>-1</sup> 附近为 COOH 上的羰基振动峰; 1 603 cm<sup>-1</sup> 附近为 C=N 特征吸收峰; 1 457 cm<sup>-1</sup> 附近为 C—H 键的弯曲振动吸收; 1 359 cm<sup>-1</sup> 附近处的吸收峰为 CH<sub>2</sub> 特征吸收峰; 1 284 cm<sup>-1</sup> 附近处为 C—O 振动峰; 1 270 cm<sup>-1</sup> 附近处为 C—N 键的伸缩振动。妥尔油脂肪酸在 1 708 cm<sup>-1</sup> 附近 COOH 上的羰基特征振动峰在妥尔油基羟乙基咪唑啉的红外图谱中已经消失, 妥尔油基羟乙基咪唑啉在 1 603 cm<sup>-1</sup> 附近处的特征吸收峰表明合成了咪唑啉环, 结果表明合成了妥尔油基羟乙基咪唑啉。



1—妥尔油脂肪酸;2—妥尔油基羟乙基咪唑啉

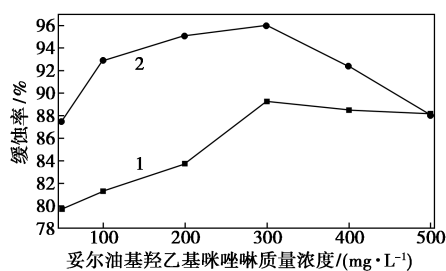
图 2 妥尔油脂肪酸和妥尔油基羟乙基咪唑啉红外谱图

### 2.3 缓蚀性能测试

#### 2.3.1 质量浓度对缓蚀率的影响

在质量分数为 4% 盐酸溶液体系中, 用静态失重法试验得出的妥尔油基羟乙基咪唑啉质量浓度与缓蚀率的关系如图 3 所示。由图 3 中可以看出, 随着妥尔油基羟乙基咪唑啉质量浓度的增大, 缓蚀率逐渐提高, 当质量浓度增大至 300 mg/L, 30℃ 时对 A<sub>3</sub> 碳钢片缓蚀率为 89.3%; 90℃ 时对 A<sub>3</sub> 碳钢片缓

蚀率为 94.3%, 缓蚀率均最高, 但是随着妥尔油基羟乙基咪唑啉质量浓度的继续增加, 缓蚀性能有所下降, 这是因为在酸性水溶液中妥尔油基羟乙基咪唑啉溶解度有限, 随着妥尔油基羟乙基咪唑啉质量浓度的增加, 分子间的相互排斥力越大, 出现浓度极值现象<sup>[13]</sup>。

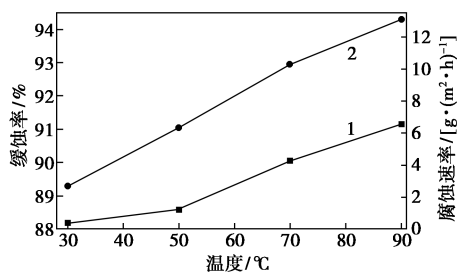


1—30℃; 2—90℃

图3 妥尔油基羟乙基咪唑啉质量浓度对缓蚀性能的影响

### 2.3.2 温度对缓蚀率的影响

在妥尔油基羟乙基咪唑啉质量浓度为 300 mg/L、盐酸溶液质量分数为 4% 的体系中, 考察温度对缓蚀率的影响, 如图 4 所示。由图 4 中可以看出, 随着温度的升高, 缓蚀率和腐蚀速率逐渐增加。主要由于温度越高, 溶液中妥尔油基羟乙基咪唑啉分子运动加剧, 传质速率加大, 增大了水相中的溶解度, 在 A<sub>3</sub> 碳钢表面形成的吸附膜越致密, 提高了缓蚀率<sup>[14]</sup>。温度升高, 盐酸溶液中氢离子活性变大, 吸附在 A<sub>3</sub> 碳钢表面的分子脱附速度也增加, 析氢腐蚀速度加快, 使得腐蚀速率增大<sup>[15]</sup>。



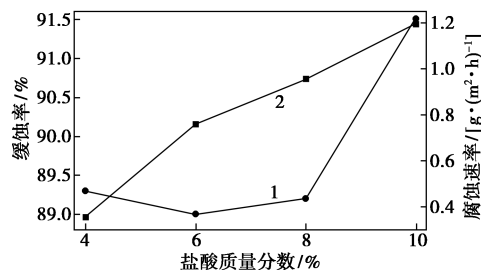
1—缓蚀率; 2—腐蚀速率

图4 温度对缓蚀率的影响

### 2.3.3 酸质量分数对缓蚀率的影响

在 30℃、妥尔油基羟乙基咪唑啉质量浓度为 300 mg/L 时, 考察盐酸质量分数对缓蚀效果的影响, 结果图 5 所示。由图 5 中可以看出, 随着盐酸质量分数的增加, A<sub>3</sub> 钢片缓蚀率和腐蚀速率也逐渐增大。这是由于妥尔油基羟乙基咪唑啉能够和氢离子结合生成带正电的水溶性分子, 吸附在 A<sub>3</sub> 碳钢表面

形成金属保护层, 抑制金属腐蚀。当盐酸质量分数增加时, 溶液的氢离子浓度也增大, 氢离子和妥尔油基羟乙基咪唑啉正电分子相互排斥, 从而使妥尔油基羟乙基咪唑啉金属保护层变薄, 降低缓蚀效率<sup>[16]</sup>。



1—缓蚀率; 2—腐蚀速率

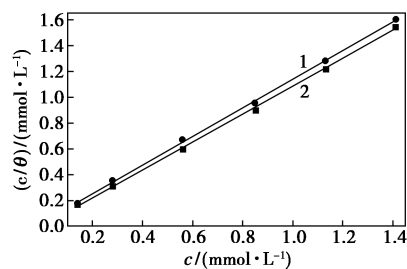
图5 盐酸质量分数对缓蚀率的影响

### 2.3.4 A<sub>3</sub> 碳钢表面的吸附行为研究

妥尔油基羟乙基咪唑啉分子层的覆盖度为  $\theta$  ( $\theta = \eta$ ), 以  $c/\theta$  对  $c$  作图, 用 Langmuir 吸附等温式进行拟合, 对 A<sub>3</sub> 碳钢表面的吸附行为进行研究, 结果如图 6 所示。由图 6 中可以看出, 妥尔油基羟乙基咪唑啉在 A<sub>3</sub> 碳钢表面的吸附行为符合 Langmuir 吸附等温式:

$$c/\theta = 1/Ka + c \quad (3)$$

式中:  $Ka$  为 Langmuir 常数;  $c$  为缓蚀剂浓度。



1—30℃; 2—90℃

图6 A<sub>3</sub> 钢表面 Langmuir 吸附等温式拟合

根据 Langmuir 吸附等温式可计算出  $Ka$ ,  $Ka$  与吸附吉布斯自由能  $\Delta G_m$  的关系为<sup>[17]</sup>:

$$Ka = (1/55.5) \exp^{(-\Delta G_m/RT)} \quad (4)$$

式中: 55.5 为 1 L 溶液中水的物质的量;  $R$  为 8.314 J/(mol·K);  $T$  为热力学温度, K。

Langmuir 吸附等温式拟合参数如表 1 所示。

表1 Langmuir 吸附等温式拟合参数

温度/ ℃	线性斜率	$R^2$	$Ka/(L \cdot mol^{-1})$	$\Delta G_m/(kJ \cdot mol^{-1})$
30	1.10560	0.99966	$3.0303 \times 10^4$	-18.72
90	1.08208	0.99953	$3.27869 \times 10^5$	-29.62

从表 1 中可以看出,拟合的线性斜率、 $R^2$  均约等于 1,表明妥尔油基羟乙基咪唑啉分子在  $A_3$  碳钢表面的吸附行为符合 Langmuir 吸附等温模型;斜率约为 1,表明妥尔油基羟乙基咪唑啉在  $A_3$  碳钢表面属于单分子层吸附; $\Delta G_m$  为  $-18 \sim -29$  kJ/mol,说明妥尔油基羟乙基咪唑啉在  $A_3$  碳钢片上的吸附行为是一种自发行为,30℃ 时,主要以物理吸附为主,90℃ 时以化学吸附为主<sup>[18]</sup>。

### 3 结论

(1)以羟乙基乙二胺和较高碳链复杂脂肪酸—妥尔油脂肪酸为原料,采用真空脱水法合成了妥尔油基羟乙基咪唑啉,利用傅里叶变换红外光谱仪对其结构进行了表征,得到最佳工艺为:羟乙基乙二胺与妥尔油脂肪酸摩尔比为 1.2,反应温度梯度范围为 130~210℃,升温速率为 20℃/h,妥尔油脂肪酸转化率为 99.2%。

(2)用静态失重法研究了妥尔油基羟乙基咪唑啉在盐酸溶液中对  $A_3$  钢片的缓蚀性能及表面的缓蚀吸附行为。结果表明,在 90℃、质量分数 4% 的盐酸溶液中,加入妥尔油基羟乙基咪唑啉的质量浓度为 300 mg/L 时,缓蚀效率高达 94.3%,缓蚀效果良好。

(3)妥尔油基羟乙基咪唑啉对  $A_3$  钢片的缓蚀吸附行为符合 Langmuir 吸附等温式,是一种自发行为,属于单分子层吸附模型,30℃ 时,主要以物理吸附为主,90℃ 时以化学吸附为主。

### 参考文献

- [1] Perez T E. Corrosion in the oil and gas industry: An increasing challenge for materials [J]. JOM, 2013, 65(8): 1033-1042.
- [2] Ali Mobarakinejad. Effect of imidazoline corrosion inhibitors on erosion/corrosion processes—an electrochemical investigation [J]. Meeting Abstracts, 2018, 01(14): 1084-1084.
- [3] Al-Janabi Y T, Al-Ajwad H A. Corrosivity and corrosion inhibition of wet-sour crude oil wells [J]. NACE International, 2015, 3: 15-19.
- [4] Xu Yuanhong, Xu Hujun. Synthesis and surface active properties of a gemini imidazoline amphoteric surfactant [J]. Journal of Surfactants and Detergents, 2016, 19(5): 909-913.
- [5] Yang Chengxin, Liu Yushuang, Liu Yong, et al. Study on the synergistic inhibition effect of imidazoline and mercaptoethanol on the corrosion of carbon steel in tarim oilfield [C]. 2018 2nd International Conference on Energy and Power Engineering (EPE 2018), Chendu, China, 2018-03: 103-108.
- [6] Moses M Solomon, Saviour A Umoren, Mumtaz A Quraishi, et al. Myristic acid based imidazoline derivative as effective corrosion inhibitor for steel in 15% HCl medium [J]. Journal of Colloid And Interface Science, 2019, 551: 47-60.
- [7] Obot I B, Moses M Solomon, Saviour A Umoren, et al. Progress in the development of sour corrosion inhibitors: Past, present, and future perspectives [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2019, 79: 1-18.
- [8] 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.
- [9] 王霞, 上官昌淮, 陈玉祥. 温度对咪唑啉缓蚀剂成环程度及缓蚀性能的影响 [J]. 腐蚀与防护, 2011, 32(1): 21-23.
- [10] 熊颖, 陈大钧, 张磊, 等. 一种咪唑啉类抗高温酸化缓蚀剂的制备与性能评价 [J]. 钻采工艺, 2007, (4): 141-143.
- [11] 孙飞, 傅晓萍, 李本高. 咪唑啉缓蚀剂的研究与应用 [J]. 石油炼制与化工, 2014, 45(6): 96-102.
- [12] 张高飞, 张威, 王丰收. 油酸咪唑啉磺酸盐的合成及性能研究 [J]. 应用化工, 2019, 48(2): 318-321, 326.
- [13] 王佳, 曹楚南. 缓蚀剂阳极脱附现象的研究——IV. 缓蚀剂浓度极值现象 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 1996, (1): 15-19.
- [14] 杜敏, 王彬, 张静, 等. 温度对新型咪唑啉抑制  $CO_2$  腐蚀的影响 [J]. 材料保护, 2010, 43(9): 20-23, 27.
- [15] 陈荣静, 丁伟. 酸性环境下铁的电化学腐蚀实验的研究 [J]. 化学教学, 2017, (1): 57-61.
- [16] 郭睿, 程敏, 杨江月, 等. 月桂酸咪唑啉硫酸酯盐缓蚀剂在  $A_3$  钢表面吸附成膜行为 [J]. 化工进展, 2017, 36(1): 336-342.
- [17] 陈国浩. 二氧化碳腐蚀体系缓蚀剂的缓蚀机理及缓蚀协同效应研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2012.
- [18] 金继红. 大学化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2014: 199-202.
- [15] 李卓汉, 凌云, 杨卫国. 硫铁矿掺烧硫酸亚铁的焙烧反应方程研究 [J]. 化学工程师, 2011, (5): 26-28.
- [16] 孙日圣, 卢芳仪, 蒋柏泉. 钛白厂副产硫酸亚铁综合利用展望 [J]. 江西化工, 1998, (6): 4-7.
- [17] 凌云, 李卓汉, 杨卫国. 硫铁矿掺烧硫酸亚铁炉渣铁资源数据研究—渣数据计算公式 [J]. 化学工程师, 2011, (3): 12-16.
- [18] Lee J Y, Kim Y C, Lee K K. Hydrogeological investigation and discharge control of a nutrient-rich acidic solution from a coastal phosphogypsum stack at Yecheon, Korea [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2004, 151(1-4): 143-164.
- [19] 杨宗志. 拜耳公司硫酸法钛白的无公害生产 [J]. 中国涂料, 1996, (4): 42-44.
- [20] 唐文骞, 杨同莲. 掺烧废硫酸亚铁制硫酸技术经济的讨论 [J]. 无机盐工业, 2013, 45(4): 38-40.
- [21] Singh M. Effect of phosphatic and fluoride impurities of phosphogypsum on the properties of selenite plaster [J]. Cement Concrete Res, 2003, 33(9): 1363-1369.
- [22] 尚晓梅, 高磊. 硫铁矿掺烧硫酸亚铁生产硫酸试验小结 [J]. 硫酸工业, 2002, (4): 19-20.
- [23] 纪罗军, 黄新, 明素荣. 硫酸亚铁掺烧硫铁矿制硫酸联产铁精粉的方法: 中国, 201110316619.X [P]. 2011-10-18.
- [24] 彭安铮. 节能减排循环经济南京钛白公司纪实 [J]. 钛白, 2009, (6): 23-424.

(上接第 150 页)