

# 含氮杂环季铵盐离子液体缓蚀剂的合成及其性能研究

杨晓燕<sup>1</sup>, 王鼎立<sup>2\*</sup>, 潘丽艳<sup>3</sup>, 阳绪洲<sup>4</sup>

- (1.西南石油大学化学化工学院, 四川 成都 610500;  
2.西南石油大学石油与天然气工程学院, 四川 成都 610500;  
3.新疆油田公司工程技术研究院, 新疆 克拉玛依 834000;  
4.成都通能压缩天然气有限公司, 四川 成都 610091)

**摘要:**以苯甲胺、环氧氯丙烷、1-溴代十二烷、喹啉为原料,通过开环反应和季铵化反应合成了1-(3-(苄基氨基)-2-羟丙基)喹啉-1-氯化铵(BZ-1-KL)以及1-(3-(苄基(十二烷基)氨基)-2-羟丙基)喹啉-1-氯化铵(BZ-N-KL)2种季铵盐型缓蚀剂。利用红外光谱对产物进行了结构表征,并通过静态挂片失重法和电化学分析法对其缓蚀效果进行评价。当温度为60℃,BZ-1-KL和BZ-N-KL质量分数为1.0%时,对P110的缓蚀率分别为93.10%、93.51%,且均符合Langmuir单分子层等温吸附。量子化学计算结果表明,2种缓蚀剂的能隙差较小,主要通过苯环、喹啉等与铁形成稳定的配位键达到缓蚀效果。

**关键词:**氮杂环;离子液体;酸化缓蚀剂;量子化学

中图分类号:TE357

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)06-0185-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.06.038

## Synthesis of nitrogen-containing heterocyclic quaternary ammonium salt ionic liquid for corrosion inhibitors and its properties

YANG Xiao-yan<sup>1</sup>, WANG Ding-li<sup>2\*</sup>, PAN Li-yan<sup>3</sup>, YANG Xu-zhou<sup>4</sup>

- (1.College of Chemistry & Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;  
2.Petroleum Engineering School, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;  
3.The Research Institute of Engineering and Technology, PetroChina Xinjiang Oilfield Company, Karamay 834000, China; 4.Chengdu Tongneng Compressed Natural Gas Co., Ltd., Chengdu 610091, China)

**Abstract:** Two kinds of quaternary ammonium salt corrosion inhibitors, 1-(3-(benzylamino)-2-hydroxypropyl) quinoline-1-ammonium chloride (BZ-1-KL) and 1-(3-(benzyl(dodecyl)amino)-2-hydroxypropyl) quinoline-1-ammonium chloride (BZ-N-KL), are synthesized by ring-opening reaction and quaternization reaction with benzylamine, epichlorohydrin, 1-bromododecane and quinoline as raw materials. The structures of products are characterized by infrared spectroscopy, and their corrosion inhibition effects are evaluated by static weight loss method and electrochemical analysis. The inhibition rates of BZ-1-KL and BZ-N-KL to P110 are 93.10% and 93.51%, respectively when the addition amount of BZ-1-KL and BZ-N-KL alone is 1.0% at 60℃. The adsorption type belongs to mixed adsorption, mainly chemical adsorption, which is consistent with the isotherm adsorption of Langmuir monolayer. The results from quantum chemistry calculation show that the energy gap difference between these two corrosion inhibitors is small, and the corrosion inhibition effect is mainly achieved by forming stable coordination bonds with iron through benzene rings, quinoline and other groups.

**Key words:** nitrogen-containing heterocyclic; ionic liquid; acidizing corrosion inhibitor; quantum chemistry

在油气井开采过程中,常常通过酸化来提高产量,但是注入的酸液会腐蚀油井、注水井和集输管道等,从而导致生产停滞及经济损失;合理使用缓蚀剂是防止金属及合金在环境介质中发生腐蚀的有效方法<sup>[1-3]</sup>。目前常用的酸化缓蚀剂类型有咪唑啉类、曼尼希碱类、季铵盐类离子液体等缓蚀剂,其中季铵盐离子液体绿色环保、稳定、可设计,被广泛应用于油气田开发<sup>[4-5]</sup>。研究表明,在缓蚀剂分子上引入

多核基团的主链或引入芳香烃、环烷基等短侧链,均可使缓蚀剂在金属界面形成紧密排列的吸附膜,增强其缓蚀性能<sup>[6-7]</sup>。虽然离子液体缓蚀剂在腐蚀介质中对碳钢的缓蚀机理及性能研究取得一定的进展<sup>[8-9]</sup>,但仍存在一些不足。因此,进一步研究离子液体缓蚀剂的缓蚀机理对新型、高效的离子液体缓蚀剂的应用具有重要意义。

基于此,笔者以苯甲胺、环氧氯丙烷、1-溴代十

收稿日期:2019-08-26;修回日期:2020-04-08

作者简介:杨晓燕(1996-),女,硕士研究生,研究方向为有机和高分子合成,874208834@qq.com;王鼎立(1992-),男,博士研究生,研究方向为油田化学,通讯联系人,1352343705@qq.com。

二烷等为合成中间体,再与喹啉季胺化反应合成 2 种新型的喹啉季铵盐氯化缓蚀剂(BZ-1-KL、BZ-N-KL)。通过静态挂片失重法、电化学腐蚀分析法考察了离子液体缓蚀剂的缓蚀性能,探讨了两者之间的缓蚀性能存在差异的原因,并通过量子化学计算得到了最高占据轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO),为进一步研究缓蚀机理提供理论支撑。

## 1 实验部分

### 1.1 实验药品及仪器

苯甲胺、环氧氯丙烷、碳酸氢钠( $\text{NaHCO}_3$ )、喹啉、1-溴代十二烷、无水乙醇、甲醇、乙醚、丙酮、37% 盐酸(HCl)等,均为分析纯,成都市科龙化工试剂厂生产;P110 试片(50 mm×10 mm×3 mm),山东省阳信县晟鑫科技有限公司生产。

WQF-520A 型傅里叶变换红外光谱仪(KBr 压片),北京瑞利分析仪器(集团)公司生产;Quanta 450 型环境扫描电子显微镜,美国 FEI 公司生产;CHI660E 电化学工作站,上海辰华仪器有限公司生产。

### 1.2 实验步骤

首先通过苯甲胺、环氧氯丙烷和 1-溴代十二烷开环等反应合成中间体,再与喹啉季胺化反应合成含氮杂环离子液体缓蚀剂,合成路线如图 1 所示。

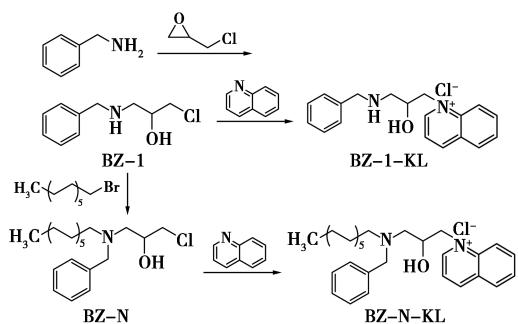


图 1 含氮杂环季铵盐离子液体的合成路线

#### 1.2.1 中间体 BZ-1 的合成

在 250 mL 三口烧瓶中加入 24.65 g(0.23 mol) 苯甲胺、50 mL 甲醇,在搅拌下逐滴加入 23.13 g 环氧氯丙烷(0.25 mol),40℃ 下搅拌 24 h。得到白色粉末 37.31 g,产率为 81.23%。

#### 1.2.2 中间体 BZ-N 的合成

在 100 mL 三口烧瓶中加入 14.98 g(75 mmol) BZ-1、6.27 g  $\text{NaHCO}_3$  和 50 mL 甲醇,在搅拌下用恒压滴液漏斗逐滴加入 20.69 g(83 mmol) 溴代十二

烷,60℃ 冷凝回流下搅拌 24 h。得到白色粉末 20.36 g,产率为 73.76%。

#### 1.2.3 含氮杂环季铵盐离子液体的合成

在 100 mL 三口烧瓶中加入一定量的中间体和 50 mL 无水乙醇,在搅拌下逐滴加入适量喹啉[ $n$ (中间体): $n$ (喹啉) = 1:1.1],80℃ 冷凝回流下搅拌 24 h。产物旋蒸后用乙醚洗涤 3 次,并在 8 kPa、45℃ 下干燥 48 h,产率约为 50%。

### 1.3 缓蚀性能评价

#### 1.3.1 静态腐蚀速率测试

参照 SY/T 5405—1996《酸化用缓蚀剂性能实验方法及评价指标》<sup>[10]</sup>,将 P110 试片用磨砂纸逐级打磨抛光至 10 000#,用去离子水和丙酮清洗、干燥、称重后浸入加有一定量缓蚀剂的 15% HCl 中,采用静态挂片失重法,在常压及腐蚀温度分别为 30、60℃ 和 90℃ 下测量试片的缓蚀率和腐蚀速率,计算式如下:

$$v_i = 10^6 \Delta m_i / (A_i \cdot \Delta t) \quad (1)$$

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

式中: $v_i$  为加入缓蚀剂后钢片的腐蚀速率,  $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ;  $\Delta t$  为腐蚀反应时间,  $\text{h}$ ;  $\Delta m_i$  为钢片腐蚀失重,  $\text{g}$ ;  $A_i$  为钢片表面积,  $\text{mm}^2$ ;  $\eta$  为缓蚀率, %;  $v_0$  为未加缓蚀剂的总平均腐蚀速率,  $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

#### 1.3.2 电化学腐蚀测试

在 15% HCl 中分别加入一定量的缓蚀剂用作为电化学腐蚀溶液,采用标准的三电极系统(将 P110 钢片进行封涂处理,露出  $1 \text{ cm}^2$  圆形端面为工作电极,以铂电极为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极)。利用 CHI660E 电化学工作站测量极化曲线和交流阻抗曲线,实验温度为 25℃。动电位扫描曲线测试由阴极向阳极进行,扫描范围为相对于开路电位  $\pm 250 \text{ mV}$ ,扫描速率为  $0.5 \text{ mV/s}$ 。交流阻抗曲线测定时施加的交流信号幅度为  $\pm 5 \text{ mV}$ ,阻抗测量频率为  $0.01 \sim 10^5 \text{ Hz}$ ,采用对数扫频,并将实验所得数据用 ZSimDemo 软件进行拟合。

### 1.4 腐蚀试片表面分析

P110 试片分别在 15% HCl 中和加有质量分数 1.0% BZ-N-KL 的 15% HCl 中于 60℃ 浸泡腐蚀,4 h 后取出试片,依次用去离子水和丙酮冲洗试样表面并干燥,利用 Quanta 450 环境扫描电子显微镜对腐蚀后的试样进行表面形貌分析,并与腐蚀前的试片表面进行比较。

## 1.5 量子化学计算

初始构型采用 Material Studio 6.1 软件的 Visualizer 模块构建,利用 Dmol3 模块优化分子构型,运用密度泛函理论(DFT)对缓蚀剂分子进行量子化学计算。为了研究缓蚀剂分子在金属表面的吸附情况,根据前线分子轨道理论,引入以下计算方法<sup>[11-13]</sup>:

$$\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \quad (3)$$

$$\chi = -(E_{\text{LUMO}} + E_{\text{HOMO}})/2 \quad (4)$$

$$\eta = (E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}})/2 \quad (5)$$

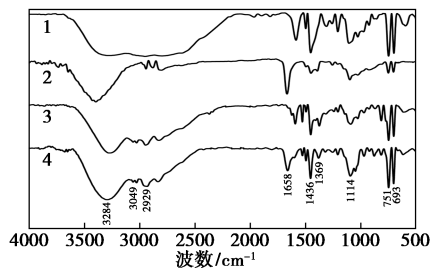
$$\Delta N = \chi/2\eta \quad (6)$$

其中: $\Delta E$ 为能隙差,eV; $\chi$ 为电负性,eV; $\eta$ 为整体硬度,eV; $\Delta N$ 为最大电子转移数,表示分子给出电子能力的大小; $E_{\text{LUMO}}-E_{\text{HOMO}}$ 为最高轨道与最低轨道的能量差。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱表征

将产物提纯后进行红外光谱分析,结果如图2所示。对于 BZ-N-KL, 3 284  $\text{cm}^{-1}$  处为 O—H 的伸缩振动峰, 3 049  $\text{cm}^{-1}$  和 1 658  $\text{cm}^{-1}$  分别为苯环的 C—H 的伸缩振动峰和骨架振动峰, 2 929  $\text{cm}^{-1}$  和 1 452~1 388  $\text{cm}^{-1}$  分别为—CH<sub>3</sub>、—CH<sub>2</sub>—的伸缩振动峰和变形振动峰, 1 114  $\text{cm}^{-1}$  为 C—O 的伸缩振动峰, 751  $\text{cm}^{-1}$  和 693  $\text{cm}^{-1}$  为苯环单取代的吸收峰。通过对比发现, 1 204  $\text{cm}^{-1}$  为 BZ-1 中 N—H 弯曲振动峰, 1 658  $\text{cm}^{-1}$  左右为 BZ-1-KL、BZ-N-KL 中喹啉—C=N 的伸缩振动峰, 1 531  $\text{cm}^{-1}$  为 BZ-1-KL 中 N—H 弯曲振动峰。由此可知, 所合成的为目标产物。



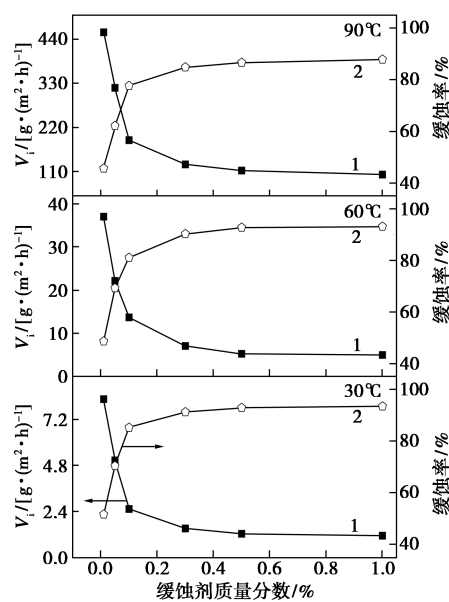
1—BZ-1; 2—BZ-N; 3—BZ-1-KL; 4—BZ-N-KL

图2 产物的红外谱图

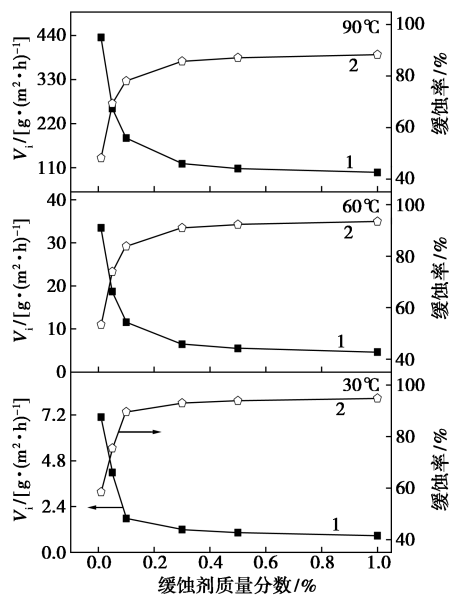
### 2.2 缓蚀剂的缓蚀性能研究

在一定温度下,以缓蚀剂质量分数分别为 0.01%、0.05%、0.1%、0.3%、0.5%、1.0% 及未添加缓蚀剂的 15% HCl 为空白对照,腐蚀 4 h,测定 P110

钢片的腐蚀速率与缓蚀率,结果如图3所示。



(a) BZ-1-KL



(b) BZ-N-KL  
1—腐蚀速率; 2—缓蚀率

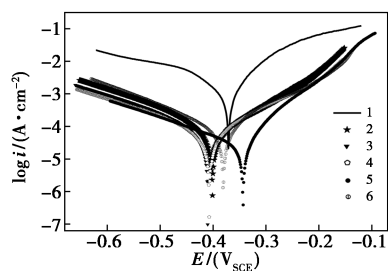
图3 缓蚀剂质量分数和温度对缓蚀性能的影响

从图3可以看出,不同质量分数的缓蚀剂对 15% HCl 中的试片均有缓蚀作用。当温度一定时,随着缓蚀剂质量分数的增大,钢片的腐蚀速率逐渐减小,缓蚀率增加。在 60℃ 下,当缓蚀剂质量分数为 1.0% 时, BZ-N-KL 和 BZ-1-KL 的腐蚀速率分别为 4.67  $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  和 4.97  $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , 缓蚀率分别为 93.51% 和 93.10%。BZ-N-KL 缓蚀性能高于石油行业标准 SY/T 5405—1996《酸化用缓蚀剂性能实验方法及评价指标》中酸化缓蚀剂三级品的要求。

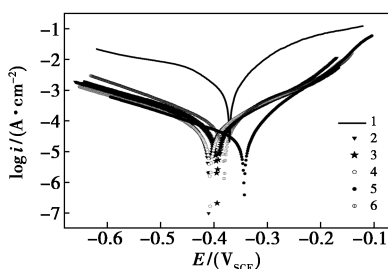
### 2.3 电化学分析

#### 2.3.1 动电位极化曲线

分别测定 P110 钢片在不同质量分数 BZ-1-KL 和 BZ-N-KL 在 15% HCl 中的极化曲线,以极化电流密度的对数对极化电位作图,将极化曲线的 Tafel 直线区外推至自腐蚀电位  $E$  处得到自腐蚀电流  $I_{\text{Corro}}$ ,缓蚀率  $IE$  由添加缓蚀剂前后的腐蚀电流计算,结果如图 4 和表 1 所示。



(a) BZ-1-KL



(b) BZ-N-KL

1—空白;2—0.05%;3—0.1%;4—0.3%;5—0.5%;6—1.0%

图 4 P110 钢片在不同缓蚀剂中的极化曲线

表 1 P110 钢片在不同缓蚀剂中的极化曲线参数

缓蚀剂	质量分 数/%	$B_a$ / mV	$B_c$ / mV	$I_{\text{Corro}}/$ ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$E/$ mV	$IE/$ %
空白	0	114.26	130.17	1692.00	-375.00	—
BZ-1-KL	0.05	102.21	138.77	93.35	-402.50	96.20
	0.10	116.67	141.20	70.22	-411.25	96.69
	0.30	119.63	153.00	57.09	-408.09	96.93
	0.50	84.30	173.82	55.08	-344.19	97.79
	1.00	132.63	138.10	39.48	-380.63	98.41
BZ-N-KL	0.05	85.64	154.70	64.31	-411.17	94.48
	0.10	113.12	123.37	56.01	-409.45	95.85
	0.30	152.42	160.08	52.01	-408.65	96.63
	0.50	160.67	159.01	37.45	-343.90	96.74
	1.00	108.57	152.16	26.98	-380.07	97.67

由图 4 和表 1 可知,对比空白组,添加 2 种缓蚀剂对腐蚀电位变化幅度影响不大,无明确趋势,说明

缓蚀剂对阳极、阴极反应均有抑制作用,为混合型缓蚀剂。此外,随着缓蚀剂质量分数的增加,自腐蚀电流密度明显减小,缓蚀率升高;当 BZ-1-KL、BZ-N-KL 质量分数为 1.0% 时,腐蚀电流密度由  $1692.0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  分别降至  $39.48 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  和  $26.98 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,缓蚀率分别为 98.41% 和 97.67%。实验结果表明,缓蚀剂对阳极电极的溶解与阴极析氢反应均有抑制作用,与失重法测得的结果一致。

#### 2.3.2 交流阻抗谱(EIS)

测定 P110 钢片在 15% 的盐酸溶液中分别加入不同质量分数缓蚀剂的电化学阻抗谱,并通过等效电路(如图 5 所示)对两体系的电化学阻抗谱数据进行拟合分析,结果如图 6 和表 2 所示。图 5 和表 2 中, $R_s$  为溶液的电阻, $CPE$  为常相位角元件, $R_{ct}$  为电荷转移电阻, $R_L$  为感抗电阻, $C_{dl}$  为膜电容。

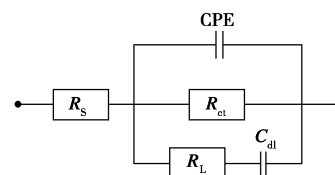
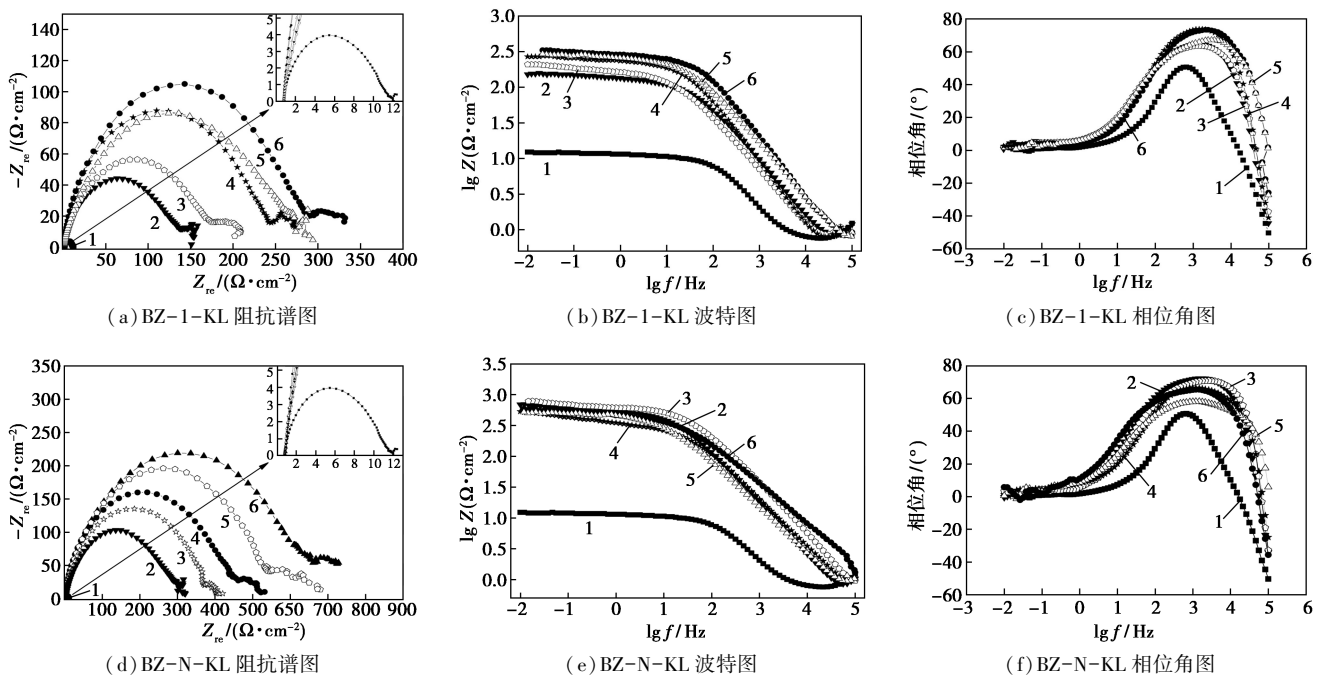


图 5 缓蚀剂下的电化学阻抗谱等效电路

从图 6 中可以看出,各质量分数下的缓蚀剂的阻抗图主要表现为一个近似半圆的容抗弧,随着缓蚀剂质量分数的增加,容抗弧值越大,电荷转移电阻就越大,表明缓蚀剂的加入抑制了碳钢电极与溶液之间的电荷转移。同时,随着缓蚀剂质量分数的增加,阻抗模值和相位角值也逐渐增大;这是由于质量分数越高,分子在碳钢表面的覆盖度越大,对碳钢表面的吸附作用越强;另一方面,BZ-N-KL 分子中烷基长链具有一定的疏水作用和较大的空间位阻,使得溶液中的盐酸分子更难接触钢片表面,缓蚀效果更佳。

采用 ZSimpWin 分析软件对电化学阻抗谱数据进行拟合,结果如表 2 所示。从表 2 可知,加入缓蚀剂后,电荷转移电阻  $R_{ct}$  明显增大,电极的界面电容逐渐减小。这是因为缓蚀剂分子在电极表面发生了吸附,取代了介电常数较小的水分子,使得弥散效应增大,吸附电层电容值  $C_{dl}$  减小,电荷传递总阻抗随之增大,表现为 P110 钢片腐蚀反应受到抑制,腐蚀速率减小,缓蚀率升高<sup>[14]</sup>。当 2 种缓蚀剂的质量分数为 1.0% 时,其缓蚀效率均在 95% 以上,与极化曲线法所得的结果一致,说明这 2 种离子液体作为酸化缓蚀剂具有良好的缓蚀效果。



1—空白;2—0.05%;3—0.1%;4—0.3%;5—0.5%;6—1.0%

图6 P110在不同缓蚀剂下的电化学阻抗谱图

表2 P110钢片在不同缓蚀剂下的等效电路参数

缓蚀剂	质量分数/%	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_{dl}/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2)$	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$CPE \times 10^{-5}$	$N$	$R_L/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$IE/\%$
空白	—	0.962	96.600	11.11	230.000	0.4884	11.85	—
BZ-1-KL	0.05	1.113	13.670	149.80	29.770	0.5683	15.29	92.58
	0.10	1.081	11.270	195.70	26.020	0.5857	12.00	94.32
	0.30	1.047	9.697	266.60	16.130	0.5089	44.86	95.83
	0.50	0.929	10.500	279.20	16.960	0.6378	14.18	96.02
	1.00	0.928	10.470	307.10	10.730	0.6058	19.74	96.38
BZ-N-KL	0.05	1.029	8.982	309.40	14.140	0.6435	17.32	96.41
	0.10	1.165	10.100	392.90	7.655	0.6746	25.13	97.17
	0.30	1.120	8.935	494.80	11.030	0.5348	44.54	97.75
	0.50	1.084	7.180	602.80	7.571	0.6244	35.30	98.16
	1.00	1.269	4.440	686.70	5.756	0.6381	39.35	98.38

### 2.4 表面形貌分析

P110钢片在未添加缓蚀剂和添加1.0% BZ-N-KL分别在15% HCl中腐蚀4h后的形貌如图7所示。由图7中可以看出,腐蚀前的钢片表面平整均匀,打磨痕迹清晰可见;在不添加缓蚀剂的盐酸溶液中,与腐蚀前相比,试片表面有大量的蚀坑,表明发生了严重的腐蚀;而在添加1.0%缓蚀剂的盐酸

溶液中腐蚀后,钢片表面比较平整,腐蚀程度比未加缓蚀剂明显减小,说明分子在P110表面取代了水分子的吸附,形成了一层致密的缓蚀剂吸附层,抑制了钢片在盐酸介质中的腐蚀,起到了很好的保护作用。

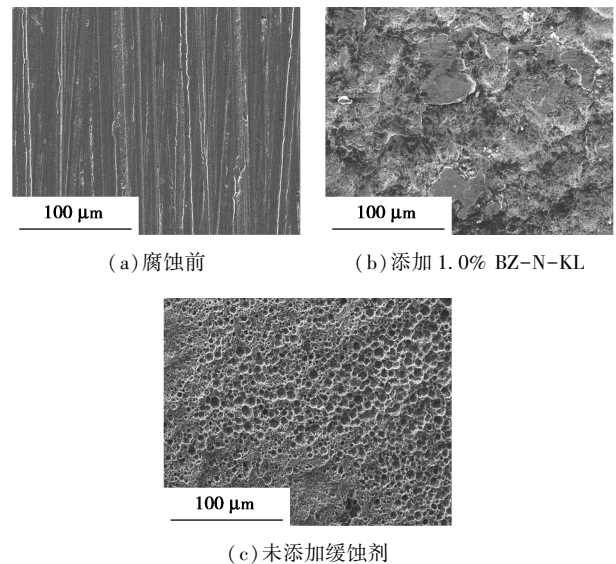


图7 P110的扫描电镜图

### 2.5 缓蚀剂在金属表面的吸附行为研究

为了研究BZ-1-KL及BZ-N-KL在P110钢片表面的吸附行为,利用60℃时添加不同质量分数缓蚀剂时的静态失重数据计算表面覆盖度 $\theta$ ,再分别

将  $\theta$  带入 Temkin、Freundlich 和 Langmuir 吸附等温式拟合<sup>[15]</sup>。其中,Langmuir 吸附等温式拟合实验数据的相关系数分别为 0.999 83、0.999 96,结果表明,实验数据与 Langmuir 吸附等温式吻合较好,BZ-1-KL 和 BZ-N-KL 在 P110 钢表面形成的是单分子吸附层。

$$\theta = (v_0 - v_1)/v_0 \quad (7)$$

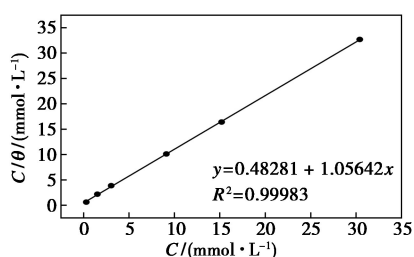
$$\theta/(1 - \theta) = k_{\text{ads}} \cdot C \quad (8)$$

式中: $C$  为缓蚀剂浓度 (mol/L); $k_{\text{ads}}$  为吸附平衡常数。

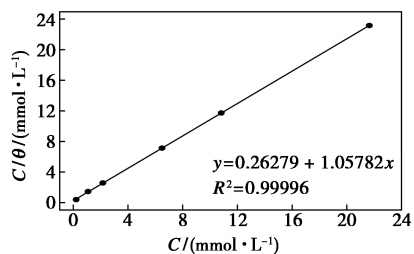
以  $C$  对  $C/\theta$  作图,结果如图 8 所示。由吸附等温线在纵轴的截距计算出吸附平衡常数  $k_{\text{ads}}$  (BZ-1-KL)=2 071.21 L/mol, $k_{\text{ads}}$  (BZ-N-KL)=3 805.32 L/mol,再根据吸附吉布斯自由能定义式计算 BZ-1-KL 和 BZ-N-KL 的吉布斯自由能,分别为 -29.37 kJ/mol、-30.90 kJ/mol。表明 BZ-1-KL 和 BZ-N-KL 在 P110 钢表面的吸附过程均能自发进行,二者的吸附类型均为以化学吸附为主的混合吸附<sup>[16]</sup>。

$$\Delta G_{\text{ads}}^0 = -RT \ln(55.5 k_{\text{ads}}) \quad (9)$$

式中:55.5 为水分子的浓度 (mol/L); $R$  为 8.314 J/(mol·K); $T$  为绝对温度,K。



(a) BZ-1-KL



(b) BZ-N-KL

图 8 缓蚀剂的 Langmuir 等温吸附拟合

## 2.6 量子化学计算

BZ-1-KL、BZ-N-KL 的量子化学参数如表 3 所示,BZ-1-KL、BZ-N-KL 的最高占据轨道和最低空轨道的等值面形图如图 9 所示。

由表 3、图 9 可知,LUMO 轨道主要分布在苯环、

表 3 BZ-1-KL、BZ-N-KL 的量子化学参数

缓蚀剂	$E_{\text{LUMO}}/$ eV	$E_{\text{HOMO}}/$ eV	$\Delta E/$ eV	$\chi/$ eV	$\eta/$ eV	$\Delta N$
BZ-1-KL	-6.9842	-8.1394	1.1552	7.5618	0.5776	6.5459
BZ-N-KL	-6.9415	-7.9254	0.9839	7.4335	0.4920	7.5543

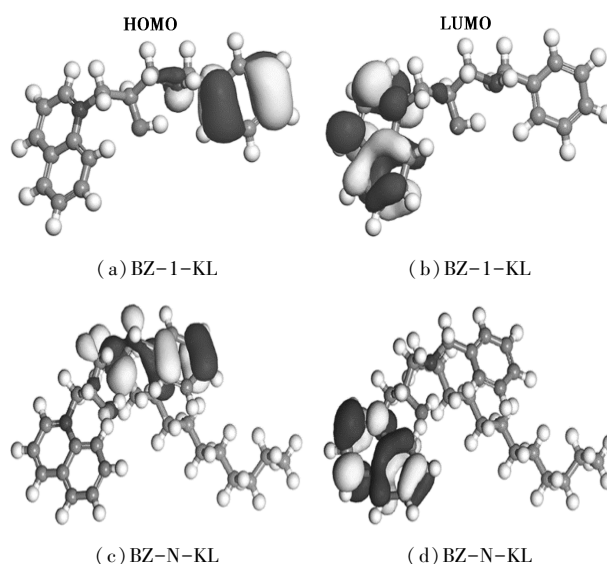


图 9 等值面形图

喹啉等共轭体系上,HOMO 轨道主要分布在羟基氧和叔胺氮等杂原子上。两缓蚀剂均具有较高的  $E_{\text{HOMO}}$  和较小的  $\Delta E$ ,说明缓蚀剂分子中的苯基、喹啉等基团容易给出电子与铁原子形成配位键,具有较高的缓蚀效率<sup>[17-18]</sup>。此外, $\Delta E_{(\text{BZ-N-KL})} < \Delta E_{(\text{BZ-1-KL})}$ ,说明缓蚀剂 BZ-N-KL 的稳定性更好,更容易与碳钢之间的电子进行转移;BZ-N-KL 的绝对电负性  $\chi$  较小,其分子的可极化性就越强,更易吸附在金属的表面,缓蚀性能更好<sup>[4,19]</sup>。

## 3 结论

(1) 合成了 BZ-1-KL、BZ-N-KL 2 种喹啉季铵盐,合成的条件均以无水乙醇为溶剂,80℃ 下冷凝回流 24 h。在 60℃、质量分数 15% HCl 中缓蚀剂质量分数为 1.0% 时,其对 P110 钢片的缓蚀率可分别达 93.10% 和 93.51%,缓释效果良好。

(2) 电化学研究表明,BZ-1-KL 与 BZ-N-KL 对腐蚀电位的影响较小,均以抑制阴极反应为主的混合抑制型缓蚀剂。随着缓蚀剂质量分数的增大,腐蚀电流密度明显减小,容抗弧逐渐增大,能明显增大电荷转移电阻,表现为钢片的腐蚀速率减小,缓蚀率升高。

(3) BZ-1-KL 与 BZ-N-KL 在 P110 钢片表面的吸附过程均满足 Langmuir 吸附等温式,形成了单分子吸附层。吉布斯自由能分别为-29.37、-30.90 kJ/mol,表明 2 种季铵盐均以化学吸附为主的混合吸附;主要通过苯环、喹啉等与金属表面作用,形成稳定的配位键,缓蚀效果主要取决于缓蚀剂分子的供电子能力大小。

### 参考文献

- [1] 郭睿, 马兰, 王映月, 等. 双(1-氯-N-羟乙基吗啉-2-羟丙基)正十八烷胺的缓蚀性能[J]. 化工进展, 2018, 37(3): 1145-1151.
- [2] 李建波, 符罗坪, 叶正荣, 等. 曼尼希碱 CO<sub>2</sub> 盐水缓蚀剂的合成及其性能[J]. 精细化工, 2018, 35(5): 872-878.
- [3] 刘祥, 梁雷, 李善建, 等. 一种多元酸化缓蚀剂的制备及其性能研究[J]. 应用化工, 2018, 47(3): 510-513.
- [4] 郑兴文. 酸性介质中咪唑基离子液体对碳钢的缓蚀性能研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2015.
- [5] Zhang Dongqin, Tang Yongming, Qi Sijun, *et al.* The inhibition performance of long-chain alkyl-substituted benzimidazole derivatives for corrosion of mild steel in HCl [J]. Corrosion Science, 2016, (102): 517-522.
- [6] Diego Guzmán-Lucero, Olivares-Xometl Octavio, Martínez-Palou Rafael, *et al.* Synthesis of selected vinylimidazolium ionic liquids and their effectiveness as corrosion inhibitors for carbon steel in aqueous sulfuric acid [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(12): 7129-7140.
- [7] M Rbaa, Galai M, Benhiba F, *et al.* Synthesis and investigation of quinazoline derivatives based on 8-hydroxyquinoline as corrosion inhibitors for mild steel in acidic environment; Experimental and theoretical studies [J]. Ionics, 2019, 25(7): 3473-3491.
- [8] 王甜甜. 盐酸介质中缓蚀剂对金属腐蚀行为的影响[D]. 西安: 西北大学, 2018.
- [9] 温福山, 杜永霞, 张涵, 等. 双咪唑缓蚀剂的缓蚀性能评价[J]. 腐蚀与防护, 2019, 40(2): 92-100.
- [10] 郭彬, 胡恩安, 张汝生. 酸化用缓蚀剂性能试验方法及评价指标[S]. 行业标准-石油, 廊坊: 中国石油天然气总公司石油勘探开发科学研究院廊坊分院, 1996-12-15.
- [11] Sappani Hari Kumar, Karthikeyan Sambantham. Torsemide and furosemide as green inhibitors for the corrosion of mild steel in hydrochloric acid medium [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(22): 7457-7469.
- [12] Anton Kokalj. On the HSAB based estimate of charge transfer between adsorbates and metal surfaces [J]. Chemical Physics, 2012, 393(1): 1-12.
- [13] Aboelnga M M, Awad M K, Gauld J W, *et al.* An assessment to evaluate the validity of different methods for the description of some corrosion inhibitors [J]. Journal of Molecular Modeling, 2014, 20(9): 1-17.
- [14] Hu Zhiyong, Meng Yanbin, Ma Xuemei, *et al.* Experimental and theoretical studies of benzothiazole derivatives as corrosion inhibitors for carbon steel in 1 M HCl [J]. Corrosion Science, 2016, (112): 563-575.
- [15] Abdulhadi Kadhim, Al-Okbi Ahmed-K, Jamil Dalia-M, *et al.* Experimental and theoretical studies of benzoxazines corrosion inhibitors [J]. Results in Physics, 2017, (7): 4013-4019.
- [16] O Kaczerewska, Leiva-Garcia R, Akid R, *et al.* Efficiency of cationic gemini surfactants with 3-azamethylpentamethylene spacer as corrosion inhibitors for stainless steel in hydrochloric acid [J]. Journal of Molecular Liquids, 2017, (247): 6-13.
- [17] Zohreh Salarvand, Amirasr Mehdi, Talebian Milad, *et al.* Enhanced corrosion resistance of mild steel in 1 M HCl solution by trace amount of 2-phenyl-benzothiazole derivatives; Experimental, quantum chemical calculations and molecular dynamics (MD) simulation studies [J]. Corrosion Science, 2017, (114): 133-145.
- [18] 周堃, 江露, 向斌. 三种喹啉类衍生物的毒性预测及其对碳钢的缓蚀作用[J]. 表面技术, 2018, 47(7): 219-224.
- [19] Qi Ma, Qi Sijun, He Xiaohong, *et al.* 1,2,3-Triazole derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium; Experimental and computational chemistry studies [J]. Corrosion Science, 2017, (129): 91-101. ■

### 中国蓝星集团部署艾斯本软件, 嵌入式人工智能加速数字化转型

5月19日,艾斯本技术有限公司宣布,中国蓝星(集团)股份有限公司(以下简称蓝星)将在其全球10余个生产基地全面部署 Aspen Mtell 和 Aspen ProMV 资产绩效管理(APM)软件,以推动数字化转型。通过此次部署,蓝星可以利用人工智能(AI)和机器学习的模型实现卓越运营。

蓝星集团首席技术官倪华方表示:“作为蓝星资产绩效管理战略的重要一环,我们选择了 Aspen Mtell 和 Aspen ProMV 软件,嵌入人工智能与机器学习能力,以确保集团生产技术在市场全球中达到并维持领先地位。继 2018 年 Aspen Tech 与蓝星在工程类、生产制造与供应链等领域的战略合作之后,此次合作又进一步拓展了双方在资产优化领域的战略合作。”

艾斯本技术有限公司大中华区总经理丁少杰补充道:

“此次战略合作帮助蓝星在其特种化学品业务中实现重大的生产优化。通过对所有关键设备进行预测性和规范性的系统维护分析,可以及早预测到过程偏差,从而避免了产品质量问题并缩短意外停机时间。通过加速其数字化转型进程,蓝星得以应对不稳定、不确定、不明朗且错综复杂(VUCA)的全球市场,充分利用全球资源,把握市场机遇。”

Aspen Mtell 软件通过排查历史及实时运营维护数据,在资产退化和故障之前可及时发现准确的故障特征,并预测未来故障,制定详细的解决方案以缓解和解决问题。Aspen ProMV 的多变量分析功能提高数据的可视性并易于理解,助力工厂能够快速识别影响生产过程中成百上千的变量数据。Aspen Mtell 软件与 Aspen ProMV 软件共同协作,帮助企业实现数字化战略目标。(郭妍娇)