

一种酸化曼尼希碱季铵盐缓蚀剂的合成及性能研究

郭睿,甄建斌*,唐宏科,李晓芳,王超,刘爱玉

(陕西科技大学轻化工助剂化学与技术教育部重点实验室,陕西西安710021)

摘要:以丙烯酸羟乙酯、乙酰氯、甲醛、二乙醇胺为主要原料,通过 Mannich 反应合成曼尼希碱,曼尼希碱再与氯化苄反应进行季铵化,得到曼尼希碱季铵盐缓蚀剂。通过红外光谱对产物结构进行了表征;采用静态挂片失重法、电化学方法和电镜扫描法考察了该缓蚀剂的缓蚀性能。结果表明:该缓蚀剂是以抑制阳极为主的混合型吸附成膜缓蚀剂;在缓蚀剂质量分数为 0.9%,腐蚀介质盐酸质量分数为 20%,腐蚀温度为 90℃,腐蚀时间为 12 h 及常压条件下,对 N80 钢的缓蚀率达到 96.2%,能有效抑制盐酸对 N80 钢的腐蚀。

关键词:曼尼希碱;季铵化;缓蚀剂;盐酸;缓蚀性能

中图分类号: TG174.42

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)07-0091-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.07.023

Synthesis and performance evaluation of mannich base quaternary ammonium salt corrosion inhibitors

GUO Rui, ZHEN Jian-bin*, TANG Hong-ke, LI Xiao-fang, WANG Chao, LIU Ai-yu

(Key Laboratory of Auxiliary Chemistry and Technology in Light Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Quaternized mannich base corrosion inhibitors are prepared by first synthesis of mannich base and subsequent reaction with benzyl chloride, using acetyl chloride, 2-hydroxyethyl acrylate, formaldehyde and diethanolamine as main raw materials. The structures are characterized mainly by FTIR. The evaluation of the corrosion behaviour is studied by the methods of weight-loss, electrochemical method and scanning electron microscope. The results show that the corrosion inhibitor is a mixed corrosion inhibitor mainly for inhibiting the anodic process. The corrosion inhibition rate of N80 steel piece is 96.2% under the following conditions: 0.9% of inhibitor, 90 °C of corrosion temperature and 12 hours of corrosion time. It can effectively inhibit the corrosion of N80 steel in the HCl system.

Key words: Mannich base; quaternization; corrosion inhibitor; hydrochloric acid; corrosion inhibition performance

随着石油钻井工艺的发展和采油技术的进步,大量深井、超深井和极深井的开发使得石油采集难度加大^[1]。酸化是油田开采过程中常用的一种增产措施之一^[2],但是会对地面管道和井筒壁产生不同程度的腐蚀,造成巨大经济损失和环境污染^[3-4];添加缓蚀剂是一种最简便有效的方法^[5-6]。常见缓蚀剂主要有曼尼希碱、丙炔醇、脂肪胺及其衍生物、季铵盐类、松香衍生物及吡啶类等。其中曼尼希碱季铵盐缓蚀效果好,结构稳定,且抗温、抗酸性能好,是新型酸化缓蚀剂的典型代表,被大量使用在油气田开采的各个领域^[7-9],具有很好的开发和应用前景^[10-11]。

笔者以甲醛、不饱和的酯、有机胺为主要原料,经 Mannich 反应合成曼尼希碱^[10-13],再加入氯化苄

季铵化,合成了曼尼希碱季铵盐。该曼尼希碱的酸组分为不饱和羟基酯,含多个极性基团,能在金属表面形成致密有机保护膜^[14],起到缓蚀作用。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

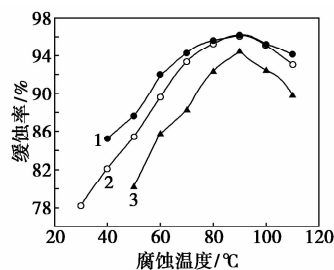
丙烯酸羟乙酯,AR,天津市化学试剂六厂生产;二乙醇胺,AR,天津市致远化学试剂有限公司生产;乙酰氯,AR,天津市福晨化学试剂厂生产;甲醛,质量分数为 37%,天津市百世化工有限公司生产;无水乙醇,AR,国药集团化学试剂有限公司生产;氯化苄,AR,中国医药集团上海化学试剂公司生产;乙醚,AR,国药集团化学试剂有限公司生产;三乙胺,AR,天津市红岩化学试剂厂生产;N80 钢片,杭州冠

收稿日期:2016-01-25

基金项目:陕西省科技统筹创新工程计划项目(2014KTCL01-11),陕西省科学技术研究发展计划项目(2013K11-19)

作者简介:郭睿(1959-),男,硕士,教授,主要从事精细化学品及工业助剂合成与开发研究,guor@sust.edu.cn;甄建斌(1990-),在读硕士研究生,研究方向为腐蚀与防护,通讯联系人,1366837058@qq.com。

对 N80 钢缓蚀率的影响,结果如图 2 所示。



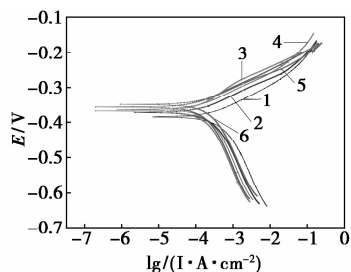
1—15% ; 2—20% ; 3—25%

图 2 腐蚀温度对缓蚀率的影响

由图 2 可知,在不同质量分数的盐酸溶液中腐蚀温度对缓蚀率的影响趋势相同;在温度为 90℃ 时,缓蚀率达到最大值 96.2%。当温度低于 90℃ 时,N80 钢的缓蚀效率随着温度升高而增大,这是因为当温度低于 90℃ 时,曼尼希碱季铵盐缓蚀剂分子活动缓慢,与 Fe 的作用速度也较缓慢;随着温度升高,曼尼希碱季铵盐分子活泼性增加,会吸附在金属表面与 Fe 作用从而阻碍腐蚀反应进行,既缓蚀效率逐渐增大。而当温度高于 90℃ 时,由于温度过高 H⁺ 的活性较曼尼希碱季铵盐分子增大很多,使得 Fe 的腐蚀速率随着温度的升高而增加的更快,并且会导致原来吸附在在金属表面的吸附膜部分脱落。

2.2.2 极化曲线

缓蚀剂质量分数为 0.9%,温度分别为 50、60、70、80、90℃ 和 100℃ 时,N80 钢的 Tafel 极化曲线如图 3 所示。



1—50℃ ; 2—60℃ ; 3—70℃ ; 4—80℃ ; 5—90℃ ; 6—100℃

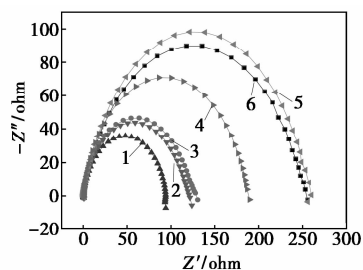
图 3 不同腐蚀温度时的极化曲线

从图 3 可以看出,随着温度升高极化曲线先向低电流方向移动,既腐蚀电流密度减小,90℃ 时自腐蚀电流密度最低;继续升温腐蚀电流密度增大,这是由于温度过高使腐蚀反应加快且已形成的保护膜会脱落,其测试结果与失重法一致。

2.2.3 交流阻抗法

缓蚀剂质量分数为 0.9%,温度分别为 20、30、50、70、90℃ 和 100℃ 时,N80 钢的交流阻抗谱如图 4

所示。



1—20℃ ; 2—30℃ ; 3—50℃ ; 4—70℃ ; 5—90℃ ; 6—100℃

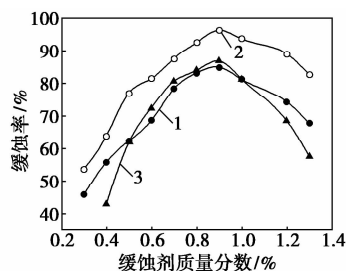
图 4 不同腐蚀温度时的交流阻抗谱

由图 4 可知,交流阻抗谱只显示出容抗弧,在所测试温度范围内该缓蚀剂在 N80 钢表面均能发生吸附,表现出缓蚀效果。升高温度 R_{ct} 先增大,当温度达到 90℃ 以后, R_{ct} 减小,即缓蚀效果先变好后变差。这是因为缓蚀率与缓蚀剂在电极表面的覆盖程度有关,随着温度的升高,缓蚀剂分子活动增强且碳钢表面被覆盖的密度增大,当温度过高时,H⁺ 的活性大于缓蚀剂分子,腐蚀反应大大提高,缓蚀效果变差;这与挂片法结果一致。

2.3 缓蚀剂质量分数对缓蚀效果的影响

2.3.1 挂片法

在盐酸质量分数为 20%,腐蚀温度分别为 60、90℃ 和 120℃,腐蚀时间为 12 h 及常压条件下,采用静态挂片失重法考察缓蚀剂质量分数对 N80 钢缓蚀率的影响,结果如图 5 所示。



1—60℃ ; 2—90℃ ; 3—120℃

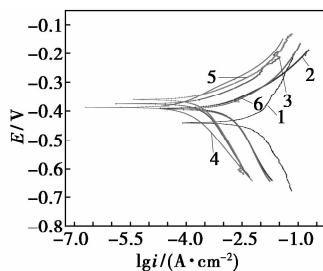
图 5 缓蚀剂质量分数对缓蚀率的影响

由图 5 可知,在不同温度下,缓蚀剂质量分数对缓蚀率的影响趋势相同;缓蚀剂质量分数的增加使缓蚀率先上升后下降,当缓蚀剂质量分数为 0.9% 时,缓蚀率最高;当腐蚀液中曼尼希碱季铵盐所占比例较小时,碳钢表面被覆盖的密度低,继续投加的缓蚀剂还可以在金属表面形成更加致密的保护膜,进一步阻止盐酸与钢表面接触,使得缓蚀率增大,当缓蚀剂质量分数增加到 0.9% 时,金属表面形成的吸附膜达到平衡^[16],当继续添加缓蚀剂至其过量时,

缓蚀率下降,这是由于 N80 钢片表面抑制剂的浓度比平衡浓度高,曼尼希碱季铵盐缓蚀剂在钢片表面发生脱落所致。

2.3.2 极化曲线法

90℃下,不同质量分数缓蚀剂时 N80 钢的 Tafel 极化曲线如图 6 所示。从图 6 可知,在腐蚀介质中加入曼尼希碱季铵盐缓蚀剂后,钢片的自腐蚀电位整体向 0 正方向移动,极化曲线整体向低电流方向移动。一般认为,缓蚀剂的自腐蚀电位变化值在 85 mV 以内时为阳极型^[17]。根据图 6 中的自腐蚀电位的变化值小于 85 mV,可以判断出该缓蚀剂对阴极和阳极反应都有一定的抑制作用,但抑制阳极更为明显,属于阳极控制为主的混合型缓蚀剂。随着缓蚀剂质量分数的增加,腐蚀电流密度先减小后增大,缓蚀剂质量分数为 0.9% 时,腐蚀电流密度达到最低,这与失重法测试结果一致。

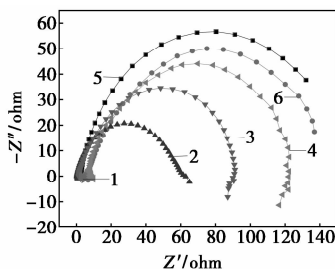


1—0%; 2—0.5%; 3—0.7%; 4—0.9%; 5—1.2%; 6—1.5%

图 6 不同质量分数缓蚀剂的极化曲线

2.3.3 交流阻抗谱

在 90℃,不同质量分数缓蚀剂时的交流阻抗谱如图 7 所示。由图 7 可看出, Nyquist 曲线为半圆形,且只有容抗弧,出现阻抗“退化”现象,表明该缓蚀剂的作用方式为几何覆盖效应,且为混合型缓蚀剂,这与极化曲线结果一致。随着缓蚀剂质量分数的增加, R_{ct} 先增大后减小,缓蚀效果先变好后变差,这是因为随着缓蚀剂的加入,吸附膜更致密,缓蚀率增大;但在碳钢表面缓蚀剂质量分数过高时会使平衡偏向于脱附方向,缓蚀效果变差。



1—0%; 2—0.5%; 3—0.7%; 4—0.9%; 5—1.2%; 6—1.5%

图 7 不同质量分数缓蚀剂时的交流阻抗谱

2.4 扫描电镜分析

将 N80 钢片分别放入不同腐蚀介质中并于 90℃ 下腐蚀 12 h,取出后用丙酮冲洗乙醇擦洗,冷风吹干后进行电镜扫描(放大 1 000 倍),结果如图 8 所示。

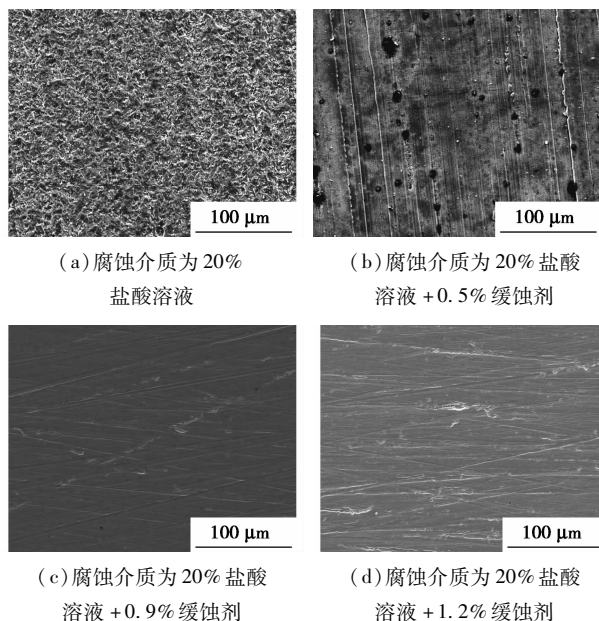


图 8 N80 钢片在不同腐蚀介质中的电镜扫描图

由图 8 可知,在质量分数为 20% 盐酸溶液中加入一定量的缓蚀剂后,N80 钢片表面的腐蚀程度明显改善;图 8(b) 中钢片表面还有明显点蚀腐蚀,这是由于所加缓蚀剂的量不足,没有形成完整的保护膜所致;图 8(c) 中钢片表面没有明显的点蚀和条纹腐蚀,表明此缓蚀剂可以在 N80 表面生成完整的保护膜;图 8(d) 中钢片表面出现条纹腐蚀,是由于所加缓蚀剂过量导致保护膜脱落所致;这与失重法和电化学结果一致。

3 结论

(1) 以丙烯酸羟乙酯、乙酰氯、甲醛、二乙醇胺为原料,通过 Mannich 反应合成了一种新型曼尼希碱,通过氯化苄进行季铵化,得到一种性能优良的缓蚀剂。

(2) 质量分数为 0.9% 的曼尼希碱季铵盐缓蚀剂,在盐酸质量分数为 20%,腐蚀温度为 90℃,腐蚀时间为 12 h 及常压下对 N80 钢片的缓蚀率为 96.2%;说明曼尼希碱季铵盐缓蚀剂在酸性介质中具有良好的缓蚀性能。

(3) 曼尼希碱季铵盐缓蚀剂是一种以抑制阳极过程为主的混合型缓蚀剂,作用机理为几何覆盖效应。

(下转第 96 页)

过渡金属层的滑移而致使其结构不稳定^[10],从而导致其循环性能不及 P2 相结构的材料,但是其全钠型的初始构成为其在全电池中具有理想的放电比容量提供了保证。在 P2 相的材料在全电池中应用受限的情况下, O3 相材料日益受到人们的关注^[11-13],而改善其循环性能更是成为研究的重点^[14-15]。

笔者通过溶胶-凝胶法制备出了 O3 相材料 $\text{Na}(\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.4})\text{O}_2$, 并用 Mg 元素对其进行掺杂, 合成了 $\text{Na}(\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.35}\text{Mg}_{0.05})\text{O}_2$ 材料, 试图通过掺杂不具备电化学活性的 Mg 元素来改善原始材料的电化学性能。通过扫描电镜、X 射线衍射、充放电测试等方法对掺杂 Mg 元素给原始样品的表面形貌、结构以及电化学性能所带来的影响进行了研究。

1 实验

1.1 主要试剂与仪器

实验试剂: 硝酸钠、硝酸铁 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、乙酸镁 ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 分析纯, 天津市风船化学试剂科技有限公司生产; 柠檬酸、硝酸镍 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、乙酸锰 ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司生产; 金属钠、氨水 (25%), 分析纯, 天津市北方天医化学试剂厂生产; 高氯酸钠, 分析纯, 天津市光复精细化工研究所生产; GF/A 型玻璃纤维隔膜, 英国 Whatman 公司生产; 碳酸丙烯酯 (PC), 分析纯, 美国

阿拉丁公司生产。

实验仪器: S-4800 型场发射扫描电子显微镜, 日本日立公司生产; Dmax-2500 型 X 射线衍射仪, 日本 Rigaku 公司生产; 蓝电 (LAND) 电池测试系统, 武汉蓝电电子有限公司生产; LABstar 型手套箱, 德国 MBRAUN 公司生产; PHS-3BW 型 pH 计, 上海雷磁公司生产; CHI660e 型电化学工作站, 上海辰华公司生产。

1.2 正极材料的制备

按化学计量比称取一定量的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NaNO_3 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 溶于去离子水中形成透明溶液, 再称取一定量的柠檬酸溶于去离子水中, 在不断搅拌下逐滴加入到上述溶液中, 加入一定量的氨水, 使溶液的 pH 控制在 7 左右, 常温下搅拌 12 h 后, 置于恒温水浴锅中 80℃ 下进行搅拌直至形成溶胶, 将形成的溶胶置于 120℃ 的鼓风干燥箱中干燥, 得到去除水分后的凝胶置于刚玉坩锅中, 于马弗炉中以 5℃/min 的升温速率升温至 450℃, 烧结 6 h, 自然冷却后得到前驱体。对其进行研磨并压结成块, 再次置于马弗炉中以 3℃/min 的升温速率升温至 900℃ 烧结 15 h, 自然冷却后在研钵中磨成粉末, 制得的正极材料样品 $\text{Na}(\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.4})\text{O}_2$ 和 $\text{Na}(\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.35}\text{Mg}_{0.05})\text{O}_2$, 分别标记为 Pristine 和 Mg-doped, 置于手套箱中待用。

(上接第 94 页)

参考文献

- [1] 孔祥军, 地力拜, 马力克, 等. 曼尼希碱型酸化缓蚀剂的研究[J]. 炼油与化工, 2012, 1(23): 9-11.
- [2] 赵顺强, 孙永涛, 马增华, 等. 曼尼希碱季铵盐酸酸化缓蚀剂的合成及性能[J]. 腐蚀与防护, 2014, 35(10): 1021-1026.
- [3] 邱海燕, 李建波. 酸化缓蚀剂的发展现状及展望[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2005, 17(4): 255-258.
- [4] 孙铭勤, 张贵才, 葛际江, 等. 盐酸酸化缓蚀剂 DS-1 的合成及性能评价[J]. 钻采工艺, 2005, 28(6): 90-93.
- [5] 涂胜, 汤琪, 李传强. 溴化-N-十六烷基-2-(4-羟基丁-2-基)吡啶的合成及缓蚀性能[J]. 精细化工, 2015, 32(4): 452-455.
- [6] 李谦定, 李恒娟, 卢永斌. 一种盐酸酸化缓蚀剂的合成及性能评价[J]. 油田化学, 2011, 28(2): 206-209.
- [7] 王宝峰, 胡恩安. 低伤害高温酸化缓蚀剂 AI-811 的开发及管理[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2001, 5(5): 294-296.
- [8] Albert J Saukaitis, Wayne, George S Gardner. Derivatives of rosin amines; US, 2758970 [P]. 1956-08-14.
- [9] Luo H. Corrosion inhibition of mild steel by aniline and alkylamines in acidic solutions[J]. Corrosion, 1998, 54(9): 721-724.

- [10] 陈光旭, 徐秀娟, 刘利军. 芳香胺参加的 Mannich 反应(II)-用芳胺盐酸盐合成 β -芳胺基酮[J]. 高等学校化学学报, 1982, 3: 83-90.
- [11] 苑权, 李克华, 李立峰, 等. 醛酮胺缩合物的合成及缓蚀性能研究[J]. 化工科技, 2004, (6): 28-31.
- [12] 俞凌种. 有机化学中的人名反应[M]. 北京: 科学出版社, 1984: 436-438.
- [13] 万道正. 曼尼希反应和曼尼希碱化学[M]. 北京: 科学出版社, 1986: 2.
- [14] 刘志辉, 王霞, 吴艺琛. 曼尼希碱型酸化缓蚀剂研究进展[J]. 应用化工, 2014, 1(43): 149-155.
- [15] 中国石油天然气总公司. SY/T 5405-1996 酸化用缓蚀剂性能实验方法及评价指标[S]. 北京: 石油工业出版社, 1997: 1-19.
- [16] Nor Azah Yusof, Nor Dyana Zakaria, Nor Amirah Mohd Maamor, et al. Synthesis and characterization of molecularly imprinted polymer membrane for the removal of 2,4-dinitrophenol[J]. Int J Mol Sci, 2013, 14: 3993-4004.
- [17] 陶志华, 张胜涛, 李伟华, 等. 酸介质中三氮唑苯胺化合物在 Q235 钢表面的吸附及其缓蚀作用[J]. 重庆大学学报: 自然科学版, 2010, 33(11): 89-95. ■