

缓蚀型天然气减阻剂 Mannich 碱-苯甲酸盐 的合成及其成膜性能

赵巍, 王晓霖, 陈建磊

(中国石油化工股份有限公司 抚顺石油化工研究院, 辽宁 抚顺 113001)

摘要:目的 合成一种缓蚀型天然气减阻剂,满足新旧天然气管道增大输气量、季节性调峰和安全稳定运行的需求。方法 通过亲核加成反应,合成缓蚀型天然气减阻剂——1,4-双(苯基亚甲基-N,N'-二正丁基胺)哌嗪四苯甲酸盐(BPDBPB)。采用傅里叶变换红外光谱(FTIR)、 ^1H 核磁共振波谱(NMR)和元素分析(ELA)对化合物进行结构表征,应用扫描电子显微镜(SEM)、电化学阻抗法和极化法对其成膜性能和稳定性进行测试。结果 FTIR, ^1H NMR 和 ELA 测试证实,所得到的产品为设计的目标化合物。减阻剂 BPDBPB 喷涂在钢片表面后形成了一层致密的保护膜,使钢片表面粗糙程度大大降低。电化学阻抗测试中,BPDBPB 在铁电极表面成膜后,自高频区向低频区形成了两个连续的容抗弧,高频区形成的容抗弧较小,低频区形成的容抗弧较大。电化学极化测试中,与空白电极相比,BPDBPB 成膜后的阳极极化曲线略变陡,自腐蚀电位值增大了 0.092 V,自腐蚀电流减小了 0.71×10^{-5} A。结论 所合成的减阻剂具有较好的成膜性,可大幅度降低钢片表面的粗糙度,且所形成的膜结构具有较好的稳定性。

关键词: 天然气减阻剂; 缓蚀; Mannich 碱; 羧酸盐; 成膜性; 稳定性

中图分类号: TE869 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2016)02-0034-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.02.006

Synthesis and Film-forming Property of Drag Reducing Agents with Inhibition Performance for Natural Gas Based on Mannich Base-Benzozate

ZHAO Wei, WANG Xiao-lin, CHEN Jian-lei

(Sinopec Fushun Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, Fushun 113001, China)

ABSTRACT: Objective Drag reducing agent with inhibition performance was synthesized, in order to meet the requirements of increasing the rate of gas transmission, seasonal variety and safe operation. **Methods** A novel drag reducing agent with inhibition performance, 1,4-bis(phenyl methylene-N,N'-di-n-butyl amine) piperazine benzoate (BPDBPB) was synthesized by nucleophilic addition reaction. The structure of BPDBPB was characterized with Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Nuclear magnetic resonance spectroscopy (^1H NMR) and elemental analysis (ELA). Film-forming property and stability were assayed by Scanning electron microscope (SEM), electrochemical impedance and polarization method. **Results** The results of FTIR, ^1H NMR and

收稿日期: 2015-11-11; 修订日期: 2015-11-30

Received: 2015-11-11; Revised: 2015-11-30

基金项目: 中国石化科技发展项目(314045)

Fund: Supported by the Technology Development Project of Sinopec (314045)

作者简介: 赵巍(1983—),男,工学博士,主要研究方向为高分子材料及添加剂的合成。

Biography: ZHAO Wei (1983—), Male, Ph. D., Research focus: synthesis of polymer and additives.

ELA tests confirmed that the product was the target compound. Spraying BPDBPB on the surface of the steel sheet led to formation of a dense protective film, which largely decreased the roughness of the steel. In electrochemical impedance test, the DRA formed two capacitive arcs successively from high frequency region to the low frequency region. The capacitive arc formed in the high frequency region possessed smaller diameter, while that formed in the low frequency region had larger diameter. In the electrochemical polarization test, compared to blank polarization, the anodic polarization curve was slightly steepened, and the self-corrosion potential was increased by 0.092 V while the value of self-corrosion current was decreased by 0.71×10^{-5} A. **Conclusion** The DRA synthesized possessed good film-forming property, and largely reduced the roughness of the steel surface. And the film structure formed possessed good stability.

KEY WORDS: drag reducing agents for natural gas; corrosion inhibition; Mannich base; carboxylate; film-forming properties; stability

在天然气管道输送过程中,流体绕过管道内壁粗糙凸点时会形成涡流区,致使凸点的前后产生较大压差。该压差就是阻力损失,粗糙度越大,阻力损失越大,能量损失也越大^[1-2]。为了补偿这部分压力损失,需要建设增压站或使用内涂层减阻技术^[3]。增压站的建设、维护和操作成本较高,其数量和规模往往受到一定限制;而内涂层技术也存在使用寿命有限、不可修复和施工复杂等问题^[4-5]。天然气减阻剂是一种新型管道化学添加剂,可以为天然气管道的缓蚀、节能、高效、安全运行提供有力的技术支持^[6-7]。

目前研发的减阻剂产品有 Mannich 碱类^[8-9]、咪唑啉类^[10-11]、酰胺类^[12]、磷酸酯类^[13]和聚合物^[14]等,已进行现场实验的有中国石油管道科技中心开发的 BIB Mannich 碱^[8-9]和中国石油大学的 AEO-9 磷酸酯铵盐^[13]。不过,现有的减阻剂产品存在吸附能力差、持续时间短等缺点^[15]。为了克服存在的问题,文中依据缓蚀剂的机理和特点,合成了多吸附端、成膜性好、稳定性强的缓蚀型天然气减阻剂——1,4-双(苯基亚甲基-N,N'-二正丁基胺)哌嗪四苯甲酸盐(BPDBPB),并对其成膜性和稳定性进行了测试。

1 实验

1.1 BPDBPB 的合成

所用试剂包括无水哌嗪、苯甲醛、二正丁胺、苯甲酸和无水乙醇,均为分析纯,购于天津科密欧化学试剂发展中心。

在装有回流冷凝器、温度计、搅拌器、恒压滴液漏斗的 500 mL 四口瓶中加入 62.0 g(0.48 mol)二正丁胺、17.2 g(0.2 mol)哌嗪和 50 mL 无水乙醇,将四口瓶用冰水浴冷却至 5 ℃ 以下,在搅拌条件下缓慢滴入 46.7 g(0.44 mol)苯甲醛,控制体系温度不超过 5 ℃。

滴加完毕,将体系升温至 60 ℃ 反应 3 h。停止反应后,减压蒸出乙醇,残余物用氯仿重结晶,得到白色中间体——1,4-双(苯基亚甲基-N,N'-二正丁基胺)哌嗪(BPDBP)。

在 500 mL 四口瓶中加入中间体和 100 mL 无水乙醇,充分搅拌溶解。将 97.7 g(0.8 mol)苯甲酸溶解于 100 mL 无水乙醇中,并于室温下滴加到反应瓶中,反应 6 h。反应结束后,减压除去溶剂,粗产品用丙酮重结晶,得到白色固体粉末,在 80 ℃ 下干燥 8 h,得到 BPDBPB 产品 145.6 g,产率为 72.2%。产品溶于水、甲醇、乙醇、乙二醇、丙酮、氯仿和四氯化碳,不溶于乙醚、石油醚和甲苯。

1.2 BPDBPB 的结构表征

用德国 Bruker 300 核磁共振波谱仪(500 MHz)测试产品的¹H 核磁谱图,以 d₆-氯仿(deuteriochloroform)为溶剂,溶液浓度(以质量分数计)为 10% ~ 25%,内标物为四甲基硅烷。

采用美国 Nicolet 6700 傅里叶变换红外光谱仪,通过溴化钾压片法对所得产品进行红外光谱分析。采用意大利 Carlo Erba 1110 元素分析仪测试产品中 C,H,O,N 元素的含量。

1.3 实验室减阻性能测试

用 Q235 钢片模拟输气管道的内表面。钢片经除油、除锈后,用金相砂纸打磨至光滑,用 FEI QUANTA-200 型扫描电子显微镜(SEM,加速电压 15 kV,产于 Eindhoven, Netherlands)观察其表观形貌。配制 20 g/L 的 BPDBPB 乙醇溶液,喷涂于钢片表面,自然晾干后,通过 SEM 观察减阻剂成膜后钢片的表观形貌。将处理后的钢片固定在模拟凝析液中,在机械搅拌的条件下放置 720 h,取出后,晾干表面,用 SEM 观察其表面形貌。模拟凝析液的制备方法是:将 90% 正庚

烷、2% 甲醇、2% 乙醇、6% 乙二醇(均为质量分数)加入容器中,并加入占液体总质量 1% 的高岭土,以此模拟存在于天然气管道中的泥沙等固体悬浮物。

采用 IM6 电化学工作站(德国 ZAHNER 公司)对样品进行电化学测试和数据分析。将铁电极(Q235)用环氧树脂封包,只露出顶端与溶液接触,测试溶液为 3.5% (质量分数)的 NaCl 溶液。每次测试前,用 2000#砂纸将电极裸露面抛光至镜面,并用水、乙醇冲洗,自然晾干,再将 20 g/L 的 BPDBPB 乙醇溶液喷涂于裸露面,自然晾干。测试采用三电极体系:工作电极为铁电极,参比电极为饱和甘汞电极,铂电极为辅助电极。选择振幅为 5 mV 的正弦微扰信号,在 0.02 Hz ~ 60 kHz 的频率范围内自高频向低频扫描。根据测得的电化学阻抗谱,可对 BPDBPB 在钢表面的成膜性能进行分析。在电化学极化测试中,恒温测试一段时间后对比极化曲线的变化,可以分析 BPDBPB 减阻剂的性能。

2 结果与讨论

2.1 BPDBPB 的合成及结构表征

合成的核心步骤为二正丁胺、苯甲醛、哌嗪的亲核反应。此类反应被认为是苯甲醛先与碱性较强或空间位阻较小的含氮化合物发生亲核反应,其次,碱性较弱或位阻大的化合物再参与进一步的亲核取代反应^[14-16]。在本实验中,综合考虑含氮化合物的碱性和空间位阻的影响,苯甲醛应首先与二正丁胺反应,哌嗪再参与进一步的亲核取代反应,得到中间体 BPDBP。中间体再与苯甲酸反应,得到最终产物 BPDBPB。其反应式为:

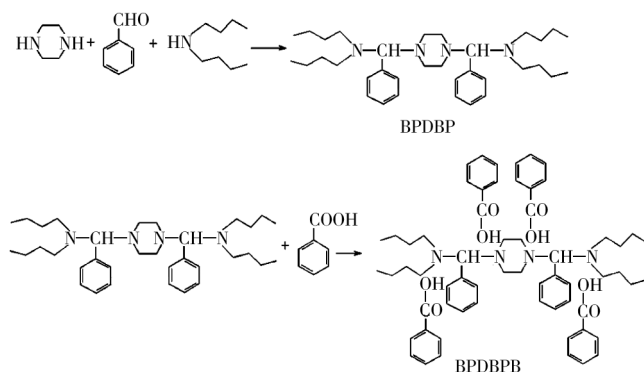


图 1 为中间体 BPDBP 的¹H NMR 谱图。1.61 ~ 1.63 ppm 处的峰代表二正丁胺脂肪链上 h 质子的化

学位移;2.20 ~ 2.41 ppm 处的峰代表脂肪链中 g 质子的化学位移;2.81 ~ 2.85 ppm 处的峰代表脂肪链上 f 质子的化学位移;3.58 ~ 3.64 ppm 处的峰代表哌嗪环上 e 质子的化学位移;4.08 ppm 处的峰代表与苯环相连的亚甲基上 d 质子的化学位移;7.53 ~ 7.56 ppm 处的峰归因于苯环上 c 质子的化学位移;7.63 ~ 7.66 ppm 处的峰代表苯环上 b 质子的化学位移;7.88 ~ 7.90 ppm 处的峰代表苯环上 a 质子的化学位移。

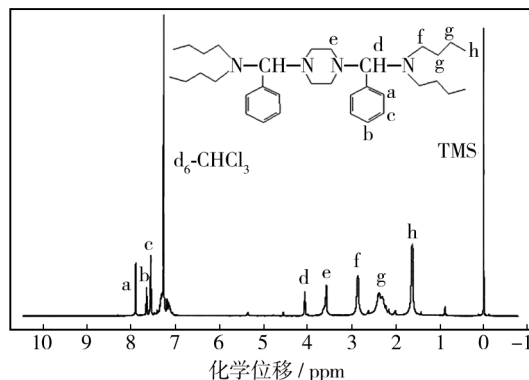


图 1 BPDBP 的¹H NMR 谱图

Fig. 1 ¹H NMR spectrum of BPDBP

表 1 为中间体 BPDBP 的元素分析结果。从表 1 可知,中间体 BPDBP 主要由 C, H, N 元素组成,并且元素含量的测试结果与理论计算值非常接近。由¹H NMR 和 ELA 数据分析可知,得到的产品是所设计合成的目标化合物。

表 1 BPDBP 的元素分析结果

Tab. 1 Results of ELA test for BPDBP

Element	Calculated (weight percent)/%	Found (weight percent)/%
C	78.5	78.2
H	10.8	10.7
N	10.7	10.8

图 2 为最终产品 BPDBPB 的红外光谱图。由图可见,在 3500 ~ 3300 cm⁻¹ 的范围内,没有明显的 N—H 特征吸收峰,表明反应物二正丁胺已经完全发生了反应。3060.5, 3025.3 cm⁻¹ 两处峰为苯环中 C—H 的伸缩振动吸收峰;2946.3, 2928.2 cm⁻¹ 两处峰为烷基中 C—H 的伸缩振动吸收峰;2805.1 cm⁻¹ 处的吸收峰为叔胺盐 NH⁺ 的伸缩振动峰,说明苯甲酸与中间体 BPDBP 反应生成了胺盐;1683.4, 1652.6 cm⁻¹ 两处的吸收峰为苯环上 C=C 的伸缩振动吸收峰;

1453.9 cm^{-1} 处的吸收峰代表有机酸盐中 —COO— 的对称伸缩振动;1150.1 cm^{-1} 处的吸收峰代表叔胺中 C—N 的伸缩振动。

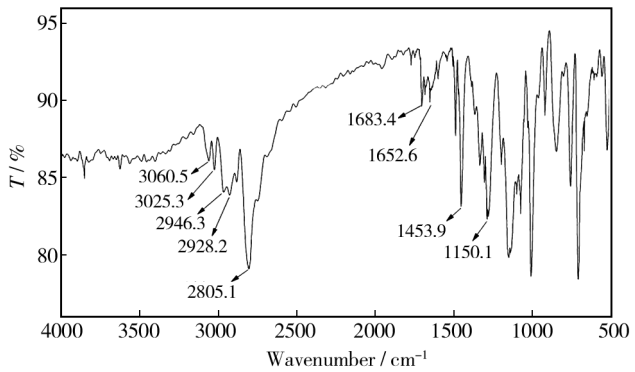


图 2 BPDBPB 的红外光谱图
Fig.2 FTIR spectrum of BPDBPB

表 2 为减阻剂 BPDBPB 的元素分析结果。从表 2 可知,减阻剂 BPDBPB 主要由 C,H,O,N 四种元素组成,并且元素含量的测试结果与理论计算值接近。以上数据分析表明,该产品是所设计合成的目标化合物。

表 2 BPDBPB 的元素分析测试结果
Tab.2 Results of ELA test for BPDBPB

Element	Calculated (weight percent)/%	Found (weight percent)/%
C	73.8	73.4
H	7.93	8.01
O	12.7	12.5
N	5.6	5.7

2.2 BPDBPB 实验室成膜性能研究

图 3 为空白钢片与喷涂减阻剂 BPDBPB 后的钢片

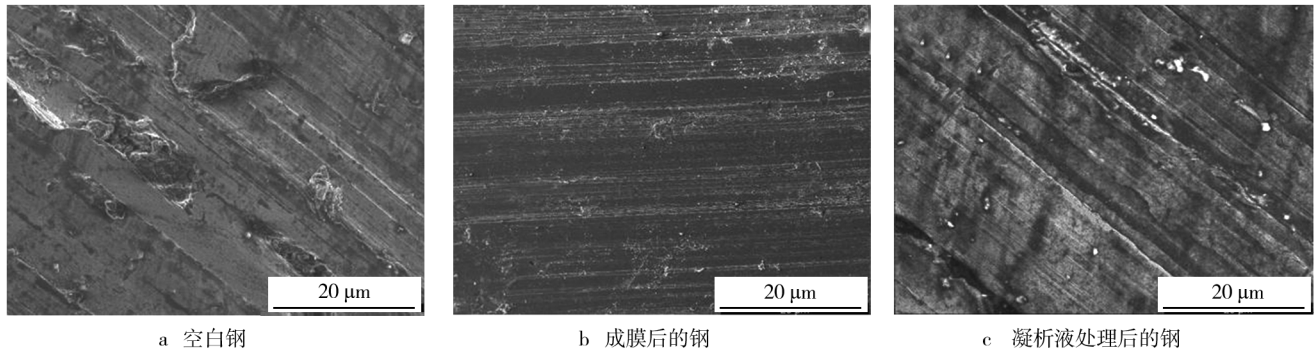


图 3 钢片表面 SEM 形貌

Fig.3 SEM images of the surface of the steel sheet;

a) blank steel surface, b) sprayed surface, c) the surface dealt with condensate liquid

表面 SEM 形貌。如图 3a 所示,空白钢片表面的凹痕较深,粗糙度较大,气体流经时会受到较大阻力的影响。如图 3b 所示,喷涂减阻剂后,钢片表面的凹痕被 BPDBPB 填充得比较均匀。减阻剂 BPDBPB 在钢片表面形成一层致密的保护膜,使钢片表面变得较为平滑,粗糙程度大大降低。实验结果表明,BPDBPB 产品在钢表面具有良好的成膜性能,具备天然气减阻剂和缓蚀剂所需要的性质。

如图 3c 所示,成膜钢片在模拟凝析液中实验后,表面能看到部分凹痕,但与空白钢片比较,粗糙度仍然有所降低,而且在凹痕中仍吸附着一定量的减阻剂产品。实验结果表明,钢片在搅拌的模拟凝析液中经过 30 天后,虽然粗糙度相比未经凝析液体系冲刷的样品有所增加,但减阻剂在模拟凝析液体系中没有发生明显的化学变化,BPDBPB 在钢片表面仍有良好的成膜稳定性。

图 4 是空白铁电极与 BPDBPB 成膜铁电极的电化学阻抗谱图。由图 4 可知,空白样品在高频区只形成一个容抗弧,且该容抗弧较小,表明未成膜的铁电极对测试溶液的阻挡效应较小。BPDBPB 在铁电极表面成膜后,自高频区向低频区形成了两个连续的容抗弧:高频区的容抗弧较小,为减阻剂 BPDBPB 膜的容抗弧,表明 BPDBPB 已经在铁电极表面形成了阻挡膜,阻隔了测试溶液与铁电极的相互作用;低频区的容抗弧较大,是成膜后铁电极的容抗弧,与空白铁电极的容抗弧相比,其直径明显增大,这是由于形成了保护膜的铁电极电荷传递电阻变大,阻挡效应变大的缘故。该测试结果表明,减阻剂 BPDBPB 在钢表面具有良好的成膜性能。

图 5、表 3 为空白电极和 BPDBPB 成膜后的电化学极化曲线测试结果。可以看出,与空白铁电极相比,

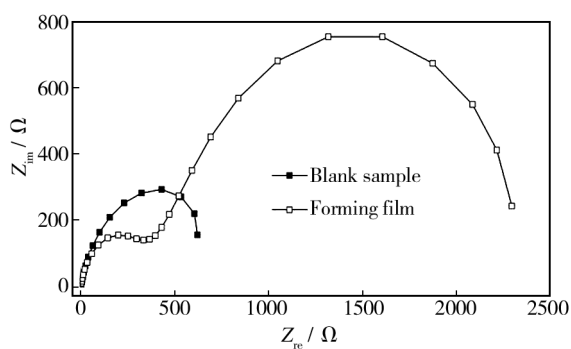


图4 空白铁电极与BPDBPB成膜电极的电化学阻抗谱
Fig. 4 Curves of electrochemical impedance for blank sample and BPDBPB

BPDBPB成膜后的阴极极化曲线变化不明显,阳极极化曲线略变陡,自腐蚀电位值增大了0.092 V,自腐蚀电流减小了 0.71×10^{-5} A。测试结果表明,BPDBPB可在铁电极表面形成稳定的保护膜,阻隔电极与测试溶液的相互作用,使得铁电极更加稳定,从而自腐蚀电位上升,自腐蚀电流减小。减阻剂BPDBPB成膜过程属于阳极控制型,产品在阳极表面成膜。

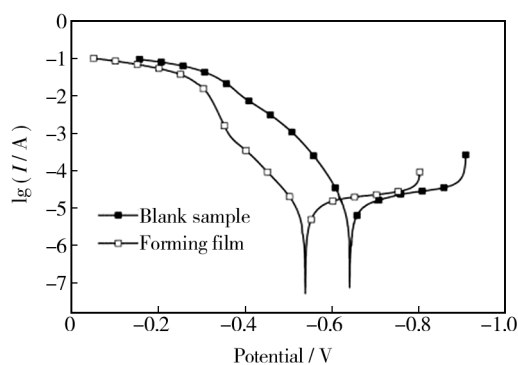


图5 BPDBPB成膜电极与空白电极的电化学极化曲线
Fig. 5 Curves of electro-chemical polarization for BPDBPB electrode and blank electrode

表3 BPDBPB成膜电极与空白电极的电化学极化测试结果
Tab.3 Results of electro-chemical polarization test for BPDBPB electrode and blank electrode

样品	E_{cor}/V	$I/(\times 10^{-5} \text{ A})$
空白铁电极	-0.644	1.35
BPDBPB成膜电极	-0.552	0.64

3 结论

1) 合成了化合物1,4-双(苯基亚甲基-N,N'-二正丁基胺)哌嗪四苯甲酸盐(BPDBPB)。通过对中间

体和BPDBPB的化学结构进行分析和表征,证实所得产物为目标化合物。

2) 对比减阻剂溶液处理前后的钢片表面SEM照片可知,BPDBPB处理后的钢片表面形成了一层致密的膜,使钢片表面变得较为平滑,粗糙度大幅度降低。

3) 电化学阻抗测试表明,BPDBPB可在铁电极表面形成保护膜,且成膜后的容抗弧比空白铁电极大。电荷传递电阻变大,证明BPDBPB在钢表面具有良好的成膜性能。

4) 电化学极化测试证明,BPDBPB可在阳极表面成膜,成膜后自腐蚀电位增大,自腐蚀电流减小,具有较好的成膜性和稳定性。

5) 成膜性能的实验结果充分说明BPDBPB兼有缓蚀和减阻的特点,作为天然气管道减阻剂具有潜在应用价值。

参考文献

- [1] 张金岭,张秀杰,鲍旭晨,等.天然气减阻剂及其减阻机理的研究进展[J].油气储运,2010,29(7):481—486.
ZHANG Jin-ling,ZHANG Xiu-jie,BAO Xu-chen,et al. Research Progress in Natural Gas DRA and Its Drag Reduction Mechanism[J]. Oil & Gas Storage and Transportation, 2010,29(7):481—486.
- [2] 徐吉展,王娜,刘丽,等.天然气减阻剂减阻机理探讨[J].应用化工,2012,41(8):1417—1421.
XU Ji-zhan,WANG Na,LIU Li,et al. Discussion on Mechanism of Drag Reduction of Natural Gas Drag Reduction Agent[J]. Applied Chemical Industry, 2012, 41(8): 1417—1421.
- [3] 李国平.油气管道化学添加剂技术[M].北京:石油工业出版社,2010.
LI Guo-ping. Chemical Additive Technology for Oil and Gas Pipeline[M]. Beijing: Petroleum Industry Press,2010.
- [4] 李国平,刘兵,鲍旭晨,等.天然气管道的减阻与天然气减阻剂[J].油气储运,2008,27(3):15—21.
LI Guo-ping,LIU Bing,BAO Xu-chen. The Drag Reduction of Natural Gas Transmission Pipeline and Drag Reduction Agent of Natural Gas[J]. Oil & Gas Storage and Transportation,2008,27(3):15—21.
- [5] 叶天旭,王铭浩,李芳,等.天然气管输减阻剂的研究现状[J].应用化工,2010,39(1):104—106.
YE Tian-xu,WANG Ming-hao,LI Fang,et al. Study on Drag Reduction Agent of Natural Gas[J]. Applied Chemical Industry,2010,39(1):104—106.

- [6] JUBRAN B A, ZURIGAT Y H, GOOSEN M F A. Drag Reducing Agents in Multiphase Flow Pipelines: Recent Trends and Future Needs[J]. *Petroleum Science and Technology*, 2005, 23(11/12): 1403—1424.
- [7] ABDELSALAM A S. Drag Reduction with Polymers in Gas-Liquid/Liquid-Liquid Flows in Pipes: A Literature Review[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2010, 2(1): 41—48.
- [8] GLEN M, MICHAEL I N, NEIL J S. Immersed Superhydrophobic Surfaces: Gas Exchange, Slip and Drag Reduction Properties[J]. *Soft Material*, 2010, 6(4): 714—719.
- [9] 鲍旭晨, 张金岭, 张秀杰, 等. BIB 天然气减阻剂研制与应用[J]. *油气储运*, 2010, 29(2): 113—117.
BAO Xu-chen, ZHANG Jin-ling, ZHANG Xiu-jie, et al. Synthesis and Application of BIB Natural Gas DRA[J]. *Oil & Gas Storage and Transportation*, 2010, 29(2): 113—117.
- [10] 邢文国, 冯维春, 张长桥, 等. 硬脂酸咪唑啉在天然气输送管道减阻成膜性能的研究[J]. *材料工程*, 2011(7): 44—48.
XING Wen-guo, FENG Wei-chun, ZHANG Chang-qiao, et al. Drag Reduction and Film forming Property of Stearic Imidazoline on Natural Gas Pipeline[J]. *Material Engineering*, 2011(7): 44—48.
- [11] 张志恒, 艾慕阳, 李国平, 等. 咪唑啉类输气管道减阻剂及其制备方法: 中国, 101575496A[P]. 2008-05-09.
ZHANG Zhi-heng, AI Mu-yang, LI Guo-ping, et al. Imidazoline of Gas Pipeline Drag Reduction Agent and Preparation Method thereof: China, 101575496A[P]. 2008-05-09.
- [12] 刘兵, 李国平, 李春漫, 等. 一种输气管道减阻剂及其制备方法: 中国, 101329011A[P]. 2007-06-20.
LIU Bing, LI Guo-ping, LI Chun-man, et al. A Method of Reducing Drag Reducer and Its Preparing Method for Gas Transmission Pipeline: China, 101329011A[P]. 2007-06-20.
- [13] 叶天旭, 王铭浩, 曹云, 等. 基于十八醇磷酸酯单乙醇铵盐的天然气减阻剂室内评价[J]. *天然气工业*, 2010, 30(11): 92—96.
YE Tian-xu, WANG Ming-hao, CAO Yun, et al. Laboratory Evaluation of a Natural Gas Drag Reduction Agent (DRA) Based on Octadecanol Phosphate Ester Monoethanolammonium[J]. *Natural Gas Industry*, 2010, 30(11): 92—96.
- [14] 叶天旭, 吕宇玲, 罗小明, 等. 一种天然气管道减阻剂及其制备方法: 中国, 102443022A[P]. 2011-08-25.
YE Tian-xu, LYU Yu-ling, LUO Xiao-ming, et al. A Method of Drag Reduction Agent for Natural Gas Pipeline and Its Preparation: China, 102443022A[P]. 2011-08-25.
- [15] 张大全, 陆柱. 环保型精细化学品 HA-1 气相缓蚀剂的研究[J]. *精细化工*, 1999, 16(1): 7—9.
ZHANG Da-quan, LU Zhu. Performance of HA-1 Vapor Phase Inhibitor: a Kind of Environmental Accepted Fine Chemicals[J]. *Fine Chemicals*, 1999, 16(1): 7—9.
- [16] KABALKA G W, ZHOU L L, WANG L, et al. A Microwave-enhanced, Solventless Mannich Condensation of Terminal Alkynes and Secondary Amines with Para-formaldehyde on Cuprous Iodide Doped Alumina[J]. *Tetrahedron*, 2006, 62(37): 857—867.