

抗高温高浓盐酸席夫碱基吡啶季铵盐 缓蚀剂的研究

李俊莉^{1,2}, 沈燕宾^{1,2}, 李霁阳^{1,2}, 王佳^{1,2}, 张颖^{1,2}

(1.陕西省石油化工研究设计院, 西安 710054;

2.陕西省石油精细化学品重点实验室, 西安 710054)

摘要: 目的 开发环境友好、抗高温耐浓酸的长效缓蚀剂复配体系。方法 采用红外光谱仪对席夫碱基吡啶季铵盐的分子结构进行表征, 采用高温高压腐蚀测定仪、吸附等温模型、动力学参数、扫描电镜和量子化学计算, 研究了缓蚀剂对 N80 的缓蚀性能及其吸附机理。结果 在 120、140、160 °C 温度下, 随着席夫碱基吡啶季铵盐缓蚀剂 (以下简称 Shif-PyQA) 质量分数的增大, 腐蚀速率在低浓度时大幅减小, 缓蚀率在低浓度时大幅增加, 两者在高浓度时均逐渐趋于平稳。在所测温度范围内, N80 在空白溶液中的腐蚀速率远大于在加有 Shif-PyQA 溶液中的腐蚀速率。随着温度的升高或反应时间的增加, N80 的腐蚀速率持续增大, 缓蚀率逐渐减小, 但减小幅度不大。当温度为 120 °C、Shif-PyQA 质量分数为 2% 时, N80 在 20% 盐酸中的腐蚀速率为 28.77 g/(m²·h), 缓蚀率为 97.97%; 当温度为 140 °C、Shif-PyQA 质量分数为 3% 时, N80 在 20% 盐酸中的腐蚀速率为 37.12 g/(m²·h), 缓蚀率为 97.71%; 当温度为 160 °C、Shif-PyQA 质量分数为 4% 时, N80 在 20% 盐酸中的腐蚀速率为 63.91 g/(m²·h), 缓蚀率为 96.41%。Shif-PyQA 在 N80 表面的吸附遵循 Langmuir 等温吸附模型, 属于单分子层化学吸附, 且 N80 表面的吸附为自发过程。动力学参数结果表明, 添加不同质量分数的 Shif-PyQA 后, 活化能大大增加为 74.16~88.43 kJ/mol, 属化学吸附。量子化学研究表明, 席夫碱基吡啶季铵盐 (以下简称 PyQ-S) 分子可与金属形成多中心的稳定吸附, 同时 PyQ-S 分子接受电子的趋势大于供出电子的趋势。结论 Shif-PyQA 在温度为 120、140、160 °C 时, 均可达到 SY/T 5405—2019 中相关指标要求, 对 N80 具有较好的缓蚀作用。

关键词: 缓蚀剂; 席夫碱; 吡啶季铵盐; 等温吸附; 量子化学

中图分类号: TG174.42 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)09-0303-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.09.032

Study on the Inhibitor of Schiff Base Pyridine Quaternary Ammonium Salt for Anti-High Temperature and High Concentration Hydrochloric Acid

LI Jun-li^{1,2}, SHEN Yan-bin^{1,2}, LI Ji-yang^{1,2}, WANG Jia^{1,2}, ZHANG Ying^{1,2}

(1. Shaanxi Research Design Institute of Petroleum and Chemical Industry, Xi'an 710054, China;

2. Shaanxi Provincial Key Laboratory of Petroleum Fine Chemicals, Xi'an 710054, China)

收稿日期: 2020-11-22; 修订日期: 2021-05-13

Received: 2020-11-22; Revised: 2021-05-13

基金项目: 陕西延长石油(集团)有限责任公司基础研究项目(ycsy2017JCYJ-A-07); 陕西省重点研发计划项目(2017GY-171)

Fund: Supported by the Basic Research Project of Shaanxi Yanchang Petroleum (Group) Co., Ltd (ycsy2017JCYJ-A-07); Key Research and Development (R&D) Projects of Shaanxi Province (2017GY-171)

作者简介: 李俊莉(1972—), 女, 硕士, 高级工程师, 主要从事精细化学品与油田化学品的研究。

Biography: LI Jun-li (1972—), Female, Master, Senior engineer, Research focus: fine chemicals and oil field chemicals research.

引文格式: 李俊莉, 沈燕宾, 李霁阳, 等. 抗高温高浓盐酸席夫碱基吡啶季铵盐缓蚀剂的研究[J]. 表面技术, 2021, 50(9): 303-310.

LI Jun-li, SHEN Yan-bin, LI Ji-yang, et al. Study on the inhibitor of Schiff base pyridine quaternary ammonium salt for anti-high temperature and high concentration hydrochloric acid[J]. Surface technology, 2021, 50(9): 303-310.

ABSTRACT: A long-term compound system of environment-friendly, high temperature and concentrated acid resistance was developed. The molecular structure of Schiff base pyridine quaternary ammonium salt was characterized by infrared spectrometer, corrosion and adsorption mechanism of corrosion inhibitor on N80 were studied by high temperature and high pressure corrosion determinator, adsorption isothermal model, kinetic parameters, scanning electron microscope and quantum chemical calculation. The results showed the corrosion rate of N80 decreased sharply and inhibition efficiency increased largely at low mass concentration, and both gradually became stable at high mass concentrations with the increase of Schiff base pyridine quaternary ammonium salt corrosion inhibitor (the following abbreviation was Shif-PyQA) at three temperatures of 120 °C, 140 °C and 160 °C; the corrosion rate of blank solution was much higher than that of Shif-PyQA solution during the temperature range; the corrosion rate of N80 increased continuously and inhibition efficiency decreased slowly with the increase of temperature and the extension of reaction time, but the decrease was small. When the temperature was 120 °C and the mass concentration of Shif-PyQA was 2%, the corrosion rate of N80 was 28.77 g/(m²·h) and the inhibition efficiency was 97.97% in 20% HCl; when the temperature was 140 °C and the mass concentration of Shif-PyQA was 3%, the corrosion rate of N80 was 37.12 g/(m²·h) and the inhibition efficiency was 97.71% in 20% HCl; when the temperature was 160 °C and the mass concentration of Shif-PyQA was 4%, the corrosion rate of N80 was 63.91 g/(m²·h) and the inhibition efficiency was 96.41% in 20% HCl, the adsorption of Shif-PyQA on N80 surface followed the Langmuir isotherm adsorption model, which belonged to single molecular layer chemical adsorption, and the adsorption on N80 surface was a spontaneous process; the results of kinetic parameters showed that the activation energy was increased to 74.16~88.43 kJ/mol after adding different concentrations of Shif-PyQA, which belonged to chemical adsorption. Quantum chemical researches showed that Schiff base pyridine quaternary ammonium salt (the following abbreviation was PyQ-S) molecules could form a multicenter stable adsorption with metals, and the trend to accept electrons of PyQ-S molecules was greater than that to provide electrons. Shif-PyQA can meet the requirements of the relevant indicators of SY/T 5405—2019, and has a good corrosion inhibition effect on the N80 when the temperature is 120 °C, 140 °C, 160 °C.

KEY WORDS: corrosion inhibitor; schiff base; pyridine quaternary ammonium salt; isothermal adsorption; quantum chemical

酸化和酸压是油田常用的增产增注措施^[1-3]。随着一大批深井、超深井的相继开发,大量高温高浓酸液的使用对酸化缓蚀剂提出了更加严苛的要求。目前,酸化缓蚀剂在低温低浓酸液中的研究较多,在高温高浓酸液中的研究报道很少,因此研究和开发环境友好、抗高温耐浓酸的长效缓蚀剂复配体系成为目前亟待解决的问题。

有机含氮化合物缓蚀剂成为近年来高温酸化缓蚀剂研究的热点^[4-5]。与常用的咪唑啉、曼尼希碱和季铵盐类缓蚀剂相比,芳香族型席夫碱结构中因含有不饱和的 C=N 键、N 杂原子和大共轭,可与多种金属形成牢固的配位键,从而紧密地吸附于金属表面,缓蚀性能优良^[6-7],而且具有合成简单、性价比高、绿色环保等优点,在酸洗和油井酸化领域中也受到了广泛的关注。吡啶类缓蚀剂同样具有芳香族型席夫碱的优点^[8],且文献[9-10]研究的吡啶席夫碱在 30 °C、1 mol/L HCl 盐酸中对 Q235 钢具有良好的缓蚀性能。因此,本研究以肉桂醛、2-氨基吡啶和 2-溴乙基磺酸钠为原料,合成了富含电子的席夫碱基吡啶季铵盐,并利用高温高压腐蚀测定仪、扫描电镜等方法,研究其在 20% HCl 溶液中对 N80 钢的缓蚀性能和缓蚀机理,以期得到具有良好缓蚀性能的耐高温高浓盐酸缓蚀剂。

1 试验

1.1 试剂与仪器

所有试剂包括 2-氨基吡啶、肉桂醛、2-溴乙基磺酸钠、醇、平平加等,均为工业品。所有仪器和设备包括:电子分析天平,BSA2248 型,赛多利斯科学仪器有限公司;傅里叶变换红外光谱仪,VERTEX80 型,德国 Bruker 公司;高温高压腐蚀测定仪,TFCZ 5-22.5/250,大连科贸;扫描电子显微镜,JSM-6390A,JEOL 日本电子;电热恒温水浴锅,HWS-26 型,北京中仪汇丰科技有限公司。

1.2 席夫碱型吡啶季铵盐缓蚀剂的制备

以无水乙醇为溶剂,将 2-氨基吡啶和肉桂醛以物质的量比 1:(1.05~1.15)加入到四口烧瓶中,加热搅拌,待原料完全溶解后,再缓慢滴加冰醋酸,调节体系的 pH 至 4~6 后,在 80~90 °C 下反应 4~6 h,冷却至室温,过滤后,重结晶,得到席夫碱基吡啶。

以无水乙醇为溶剂,将席夫碱基吡啶和 2-溴乙基磺酸钠以物质的量比 1:(1.20~1.40)加入到四口烧瓶中,加热搅拌,在 60~80 °C 下反应 2~4 h,使用旋转蒸发仪将无水乙醇旋干,得到席夫碱基吡啶季铵盐

(以下简称 PyQ-S)。取一定量的合成产物涂片后, 用红外光谱仪进行表征。结合席夫碱及季铵化反应原理和红外表征结果, 确定合成路线(见图 1), 将 PyQ-S、1227、平平加和异丙醇以一定比例混合, 搅拌均匀后, 即得席夫碱基吡啶季铵盐缓蚀剂(以下简称 Shif-PyQA)。

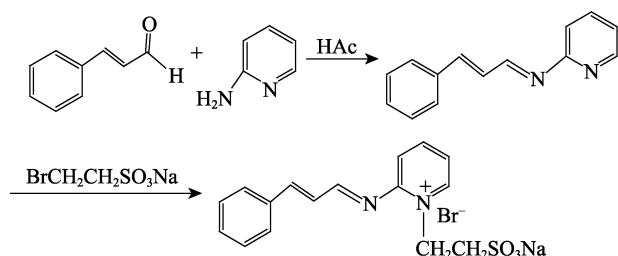


图 1 合成路线
Fig.1 Synthetic route

1.3 表征及测试

使用傅里叶变换红外光谱仪对提纯后的 PyQ-S 进行分子结构表征。

参照 SY/T 5405—2019 中 6 小节的方法, 使用高温高压腐蚀测定仪进行腐蚀速率测定, 其中酸液选用 20% 盐酸, 温度选择 120、140、160 °C。

将试验后的 N80 取出, 直接干燥后, 使用扫描电镜观察其表面腐蚀形貌。

采用 Chem3D Ultra 程序, 运用 Huckel 分子轨道理论, 对 PyQ-S 分子进行结构优化和量子化学计算。

2 结果与讨论

2.1 分子结构表征

PyQ-S 的红外光谱图见图 2。3028 cm^{-1} 为吡啶上—C—H 的伸缩振动峰, 1631 cm^{-1} 为吡啶上—C=C 或—C=N 的伸缩振动峰, 说明存在吡啶结构。1598、1581、1500 cm^{-1} 为苯环上—C=C 双键的伸缩振动峰, 700 cm^{-1} 和 740 cm^{-1} 为单取代苯环上—C—H 的面外

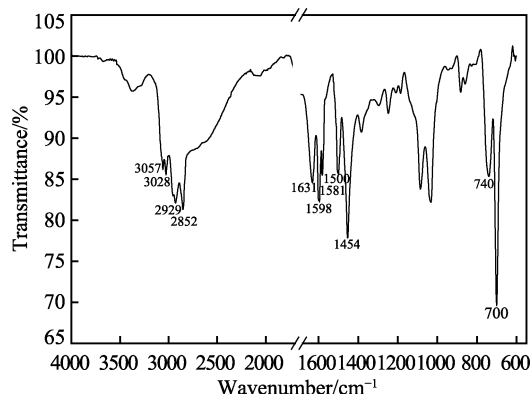


图 2 PyQ-S 的红外光谱图
Fig.2 FTIR spectrum of PyQ-S

变形振动吸收峰, 说明存在苯环结构^[11]。2929 cm^{-1} 和 2852 cm^{-1} 为亚甲基的两个特征伸缩振动峰, 说明分子结构中存在—CH₂。在 1725 cm^{-1} 附近没有出现—C=O 的强特征吸收峰^[5], 在 3500~3300 cm^{-1} 附近没有出现—NH₂ 的伸缩振动双峰, 说明醛和胺已反应完全。由此证实, 官能团即为席夫碱基吡啶季铵盐预期的官能团, 说明合成产物为 PyQ-S。

2.2 Shif-PyQA 的缓蚀性能

2.2.1 Shif-PyQA 质量分数对缓蚀性能的影响

参照 1.3 中的方法, 在 20% 盐酸中, 分别测定 120、140、160 °C 下不同质量分数的 Shif-PyQA 对 N80 腐蚀速率和缓蚀率的影响, 结果见图 3。由图 3 可知, 在 120、140、160 °C 温度下, 随着 Shif-PyQA 质量分数的增大, 腐蚀速率在低浓度时大幅减小, 缓蚀率在低浓度时大幅增加, 两者在高浓度时均逐渐趋于平稳。当温度为 120 °C、Shif-PyQA 质量分数为 2% 时, N80 在 20% 盐酸中的腐蚀速率为 28.77 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 缓蚀率为 97.97%; 当温度为 140 °C、Shif-PyQA 质量分数为 3% 时, N80 在 20% 盐酸中的腐蚀速率为 37.12 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 缓蚀率为 97.71%; 当温度为 160 °C、Shif-PyQA 质量分数为 4% 时, N80 在 20% 盐酸中的腐蚀速率为 63.91 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 缓蚀率为 96.41%。以上 3 种条件下的腐蚀速率均达到 SY/T 5405—2019 中相关指标要求, 缓蚀率均达到 95% 以上, 说明 Shif-PyQA 对 N80 具有较好的缓蚀作用。

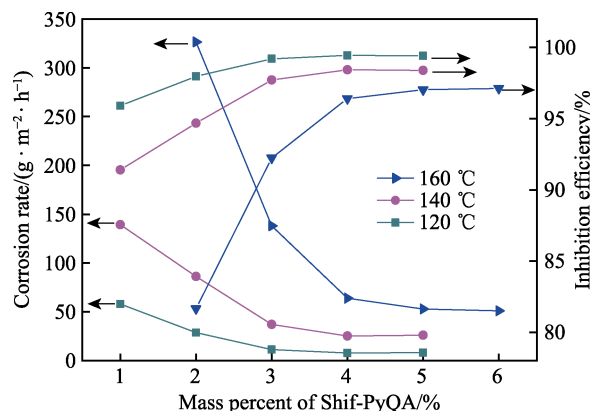


图 3 Shif-PyQA 质量分数与腐蚀速率和缓蚀率的关系曲线
Fig.3 Relationship between mass concentration of Shif-PyQA and corrosion rate and inhibition efficiency

2.2.2 温度对缓蚀性能的影响

对于一定盐酸浓度的酸化缓蚀剂而言, 缓蚀剂对温度极其敏感, 且每种缓蚀剂只有在特定条件下才能发挥最大作用^[12]。SY/T 5405—2019 中, 缓蚀剂评价指标与试验温度和缓蚀剂质量分数相对应。本试验参照 1.3 的方法和 SY/T 5405—2019 中试验温度与缓蚀剂质量分数的对应关系, 测定了空白、100 °C-1.5% Shif-PyQA、120 °C-2% Shif-PyQA、140 °C-3% Shif-PyQA

和 160 °C-4%Shif-PyQA 条件下的腐蚀速率和缓蚀率, 其结果见图 4。

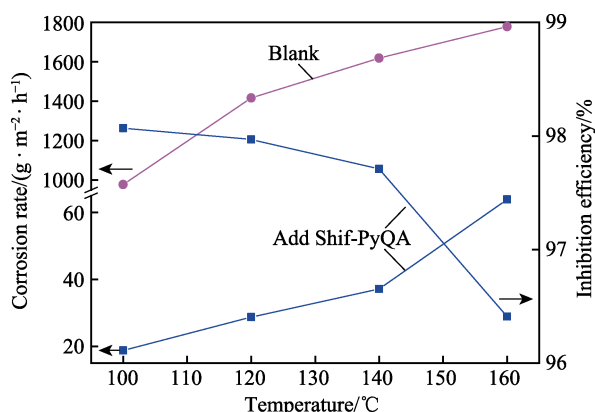


图 4 温度与腐蚀速率和缓蚀率关系

Fig.4 Relationship between temperature and corrosion rate and inhibition efficiency

由图 4 可知, 在所测温度范围内, 空白溶液中的腐蚀速率远大于加有 Shif-PyQA 溶液中的腐蚀速率。随着温度的升高, N80 的腐蚀速率持续增大, 缓蚀率逐渐减小。与 SY/T 5405—2019 中酸化用缓蚀剂评价指标相比, 100 °C 下的腐蚀速率达不到评价指标 $\leq 10 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 的要求, 120、140、160 °C 温度下的腐蚀速率分别满足评价指标 $\leq 35 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 、 $\leq 45 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 、 $\leq 65 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 的要求。

2.2.3 反应时间对缓蚀性能的影响

参照 1.3 中的方法, 在 20% 盐酸中, 分别测定了 120 °C-2%Shif-PyQA、140 °C-3%Shif-PyQA 和 160 °C-4%Shif-PyQA 条件下, 不同反应时间对 N80 腐蚀速率和缓蚀率的影响, 结果见图 5。

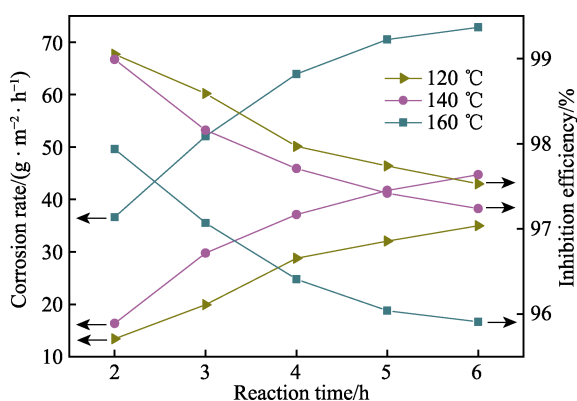


图 5 反应时间与腐蚀速率和缓蚀率的关系

Fig.5 Relationship between reaction time and corrosion rate and inhibition efficiency

由图 5 可知, 随着反应时间的增加, 3 种试验条件下, N80 的腐蚀速率均增大, 在反应时间小于 4 h 时, 腐蚀速率增加较快, 反应时间大于 4 h 时, 腐蚀速率的增加减缓。在所测反应时间内, 3 种试验条件下, N80 的缓蚀率均逐渐减小, 但减小幅度不大。在

120 °C、2%Shif-PyQA 和 140 °C、3%Shif-PyQA 的测定条件下, 反应时间内的腐蚀速率分别满足 SY/T 5405—2019 中 $\leq 35 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 和 $\leq 45 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 的要求; 在 160 °C、4%Shif-PyQA 的测定条件下, 反应时间 4 h 内的腐蚀速率满足标准 SY/T 5405—2019 中 $\leq 65 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 的要求, 反应时间大于 4 h 的腐蚀速率超出 SY/T 5405—2019 中 $\leq 65 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 的要求。

2.3 吸附等温模型

Langmuir 吸附等温模型可用来考察缓蚀剂对金属的吸附性能。将图 3 中同一温度下的腐蚀速率与空白溶液的腐蚀速率按式 (1) 计算缓蚀率, 将 Shif-PyQA 的质量分数换算为物质的量浓度。

$$\eta = \frac{v_0 - v_1}{v_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: η 为缓蚀率, %; v_0 为空白试验中 N80 的腐蚀速率, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; v_1 为加缓蚀剂试验中 N80 的腐蚀速率, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

以换算的缓蚀率表示 Shif-PyQA 在 N80 表面的覆盖度 θ , 物质的量浓度表示 Shif-PyQA 的浓度 c , 按式 (2) 的 Langmuir 吸附等温式对 c/θ 与 c 进行拟合, 结果见图 6。

$$\frac{c}{\theta} = c + \frac{1}{K_{\text{ads}}} \quad (2)$$

式中: c 为缓蚀剂的浓度, mmol/L ; θ 为表面覆盖度, 无量纲; K_{ads} 为吸附平衡常数, L/mmol 。

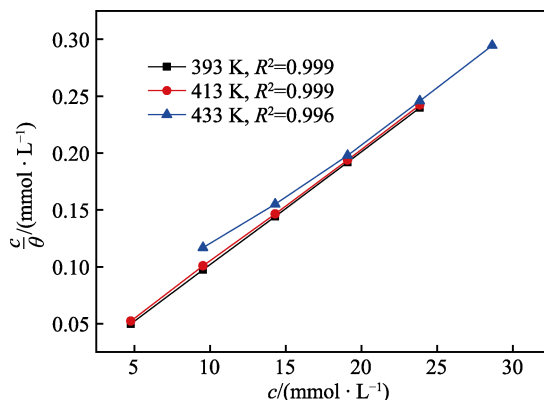


图 6 Shif-PyQA 在 N80 表面的等温拟合线

Fig.6 The isothermal fitting line on N80 surface of Shif-PyQA

由图 6 可知, 在测定温度下, c/θ 与 c 具有良好的线性关系, 且直线的相关系数均达到 0.996 以上, 说明 Shif-PyQA 在 N80 表面的吸附遵循 Langmuir 等温吸附模型, 属于单分子层吸附^[13-14]。由拟合直线截距换算得到 K_{ads} ^[15], 由吉布斯自由能关系式 $\Delta G_{\text{ads}}^{\ominus} = -RT \ln(55.5 \times K_{\text{ads}})$ 算得 $\Delta G_{\text{ads}}^{\ominus}$, 结果见表 1。

由表 1 可知, 随着温度的升高, Shif-PyQA 的 K_{ads} 大幅下降, 表明升高温度会使缓蚀剂分子的脱附速率加快, 减小了 Shif-PyQA 分子在 N80 表面的吸附,

表 1 等温拟合参数
Tab.1 The isotherm fitting parametres

<i>T</i> /K	Intercept /(mmol·L ⁻¹)	<i>K</i> _{ads} /(L·mmol ⁻¹)	Δ <i>G</i> _{ads} [⊖] /(kJ·mol ⁻¹)
393	0.002 18	458.72	-52.72
413	0.005 09	196.46	-52.64
433	0.023 56	42.44	-52.82

从而降低了其对 N80 的保护^[16]。试验温度下，Δ*G*_{ads}[⊖] 值均为负值，说明在等温等压的 20% 盐酸溶液中，Shif-PyQA 在 N80 表面的吸附均是自发过程，且 Δ*G*_{ads}[⊖] 绝对值大于 40 kJ/mol，说明 Shif-PyQA 分子中的杂原子、π-电子共轭体系与 N80 表面的空 d 轨道，通过电荷共享或转移形成共价键，属于化学吸附^[17-18]。

2.4 动力学参数

活化能 *Ea* 是指分子从常态转变为容易发生化学反应的活跃状态所需要的能量，其大小可以反映化学反应发生的难易程度。*Ea* 越大，反应越难进行，腐蚀速率就越小，而且通过计算活化能，可进一步了解缓蚀剂在碳钢表面的吸附行为。Arrhenius 公式反映了化学反应速率与温度的变化关系，将其取对数并整

理后得式 (3)。使用图 3 中的数据，作 ln*k* 与 $\frac{1}{T}$ 的关系图，结果见图 7，对其进行拟合并换算得到不同质量分数下的动力学参数，见表 2。

$$\ln k = \ln A - \frac{Ea}{RT}$$
 (3)

式中：*k* 为腐蚀速率，g/(m²·h)；*A* 为指前因子，g/(m²·h)；*Ea* 为表观活化能，kJ/mol；*R* 为气体常数，J/(mol·K)；*T* 为反应热力学温度，K。

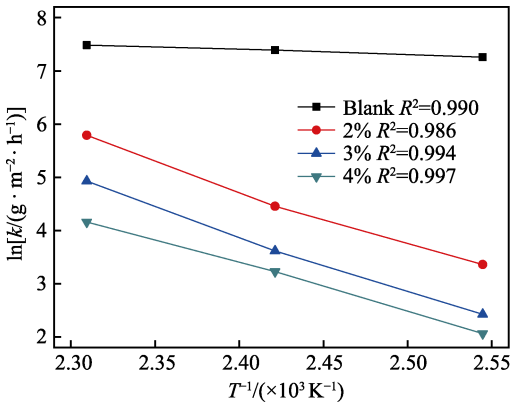


图 7 不同 Shif-PyQA 浓度下 ln*k* 与 *T*⁻¹ 的关系图
Fig.7 Relationship between ln*k* and *T*⁻¹ at different mass concentrations of Shif-PyQA

表 2 动力学参数
Tab.2 The activation parameters

Mass concentration/%	Slope/(g·m ⁻² ·h ⁻¹)	Intercept/K	<i>A</i> /(g·m ⁻² ·h ⁻¹)	<i>Ea</i> /(kJ·mol ⁻¹)
Blank	9.73	-0.969 98	1.68×10 ⁴	8.06
2	29.53	-10.308 90	6.68×10 ¹²	85.71
3	29.45	-10.636 04	6.17×10 ¹²	88.43
4	24.78	-8.919 33	5.78×10 ¹⁰	74.16

由图 7 可知，在不同浓度下，4 条直线的相关系数均接近 1，说明 ln*k* 与 $\frac{1}{T}$ 均具有良好的线性关系。由表 2 可知，空白溶液中 *A* 为 1.68×10⁴ g/(m²·h)、*Ea* 为 8.06 kJ/mol，添加不同浓度的 Shif-PyQA，*A* 为 5.78×10¹⁰~6.68×10¹⁰ g/(m²·h)，*Ea* 为 74.16~88.43 kJ/mol，大大超过了空白溶液。这说明添加 Shif-PyQA 后，活化能增加，腐蚀反应需要克服较高的能量壁垒，因此 N80 在盐酸介质的腐蚀被抑制，从而表现出良好的缓蚀作用。通常情况下，物理吸附的 *Ea* 为 5~40 kJ/mol，化学吸附的 *Ea* 为 40~80 kJ/mol，故 Shif-PyQA 在 N80 表面的吸附属化学吸附^[19]，这与吸附等温模型的结果一致。

2.5 N80 腐蚀后的表面形貌

参照 1.3 的方法，分别观察空白和 120 °C-2%Shif-PyQA、140 °C-3%Shif-PyQA 和 160 °C-4%Shif-PyQA 条件下腐蚀产物膜的表面形貌，结果见图 8。

由图 8 可知，空白腐蚀试验后，N80 表面可见明显的腐蚀孔洞，看不到金属基体的形貌，N80 试片腐

蚀严重；相反，在相同温度下，添加缓蚀剂的腐蚀试验后，N80 表面光滑平整，未见明显的点蚀、坑蚀等腐蚀现象，120 °C-2% Shif-PyQA 下的腐蚀试片表面可见均匀的机械打磨痕迹。这说明在高温高浓度盐酸中，Shif-PyQA 分子可与 Fe 表面的空轨道很好地相互作用，形成稳定的吸附层，有效地抑制盐酸介质对 N80 钢片的腐蚀。

2.6 量子化学研究

前线轨道理论认为：分子在反应过程中，分子轨道发生相互作用，优先起作用的是前线轨道，一般认为，最高占有轨道能量 (*E*_{HOMO}) 和最低空轨道能量 (*E*_{LUMO}) 等量子化参数与缓蚀剂分子和表面金属原子的相互作用有关^[20]。为了探究 PyQ-S 的缓蚀作用机理，采用 Chem3D Ultra 程序，运用 Huckel 分子轨道理论，对 PyQ-S 分子进行结构优化和量子化学计算。图 9 给出了优化后的平衡结构及前线轨道分布。表 3 为对应的量子化学参数，其中 Fe 的前线轨道能量取自文献^[21]。

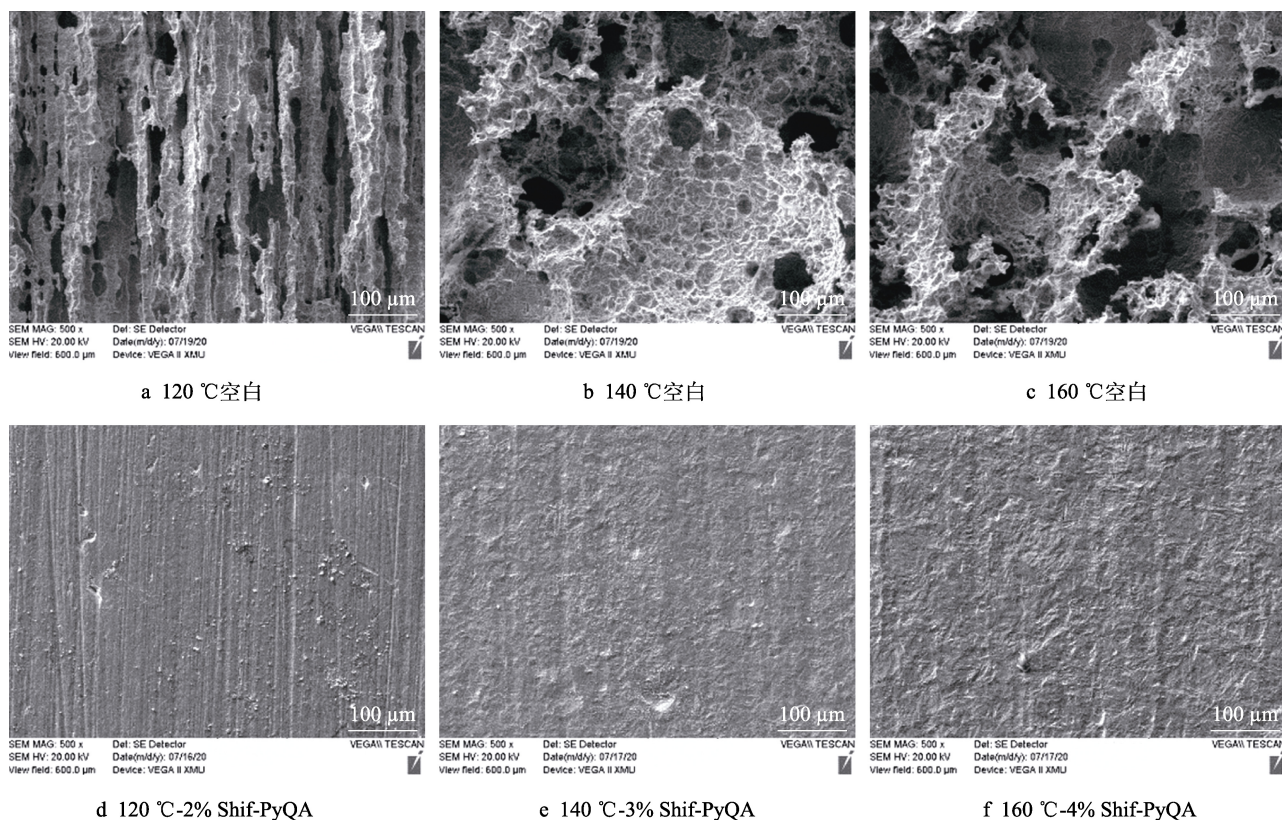


图8 不同腐蚀条件下 N80 的 SEM 形貌

Fig.8 SEM morphology of N80 at different corrosive medium of Shif-PyQA

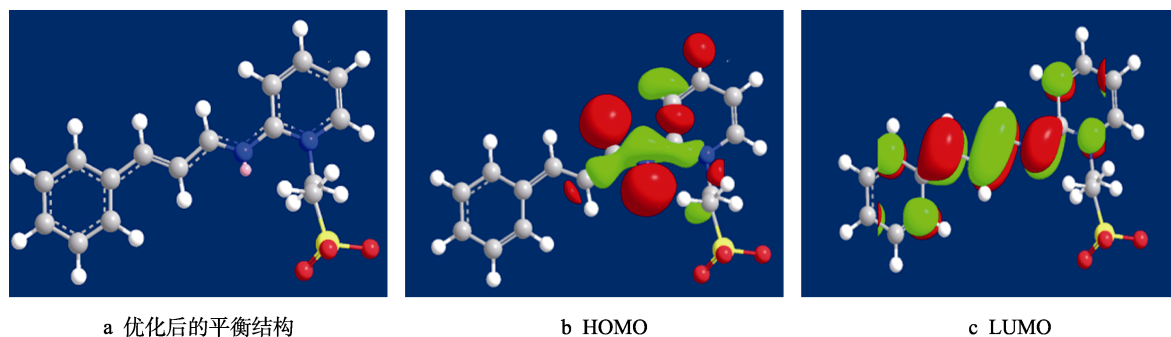


图9 PyQ-S 优化后的平衡结构及前线轨道分布

Fig.9 Optimized equilibrium structure and the frontier orbital distributions of PyQ-S: (a) optimized equilibrium structure; (b) HOMO; (c) LUMO

表3 PyQ-S 与 Fe 的量子化学参数
Tab.3 Quantum chemical parameters of PyQ-S and Fe

Molecule	$E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$	$E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$	$(E_{\text{LUMO,PyQ-S}} - E_{\text{HOMO,Fe}})/\text{eV}$	$(E_{\text{LUMO,Fe}} - E_{\text{HOMO,PyQ-S}})/\text{eV}$
PyQ-S	-10.129	-6.360	1.45	9.879
Fe	-7.81	-0.25		

由图9可看出, PyQ-S 的 HOMO 主要分布在亚胺基和左侧的吡啶环上, LUMO 主要分布在从右侧的苯环至左侧吡啶环相连的大共轭键(包含亚胺基、吡啶 N)上, 说明 PyQ-S 与金属表面发生吸附时主要是包含亚胺基、吡啶 N 的大共轭键起作用。这种分布既有利于 PyQ-S 的 HOMO 向 Fe 原子的外层空 3d 轨道提供电子形成配位键, 又有利于 PyQ-S 的 LUMO

与被电子占满的 4s 或 3d 轨道相互作用形成反馈键, 从而形成多中心的稳定吸附。由表3知, $E_{\text{LUMO,PyQ-S}} - E_{\text{HOMO,Fe}}$ 的值小于 $E_{\text{LUMO,Fe}} - E_{\text{HOMO,PyQ-S}}$ 的值, 且差值大于 3 eV, 说明缓蚀剂 PyQ-S 分子接受电子与 Fe 作用的趋势大于供出电子与 Fe 作用的趋势^[22]。综上所述, PyQ-S 分子可通过包含亚胺基、吡啶 N 的大共轭键与金属形成配位键和反馈键, 进而形成多中心的稳

定吸附,同时 PyQ-S 分子接受电子的趋势大于供出电子的趋势。

3 结论

1) 以 2-氨基吡啶、肉桂醛和 2-溴乙基磺酸钠为原料,制备了席夫碱基吡啶季铵盐,并以其为主剂,复配得到席夫碱基吡啶季铵盐缓蚀剂 Shif-PyQA。

2) 高温高压腐蚀挂片试验结果表明,在 120、140、160 °C 温度下,随着 Shif-PyQA 质量分数的增大,腐蚀速率在低浓度时大幅减小,在高浓度时逐渐趋于平稳。随着温度的升高,N80 的腐蚀速率持续增大。随着反应时间的增加,N80 的腐蚀速率增大,在反应时间小于 4 h 时,腐蚀速率增加较快,反应时间大于 4 h 时,腐蚀速率的增加减缓。对于 N80 在 20% 盐酸中,120 °C、2%Shif-PyQA 下的腐蚀速率为 28.77 g/(m²·h),140 °C、3%Shif-PyQA 下的腐蚀速率为 37.12 g/(m²·h),160 °C、4%Shif-PyQA 下的腐蚀速率为 63.91 g/(m²·h),均达到 SY/T 5405—2019 中相关指标要求,说明 Shif-PyQA 对 N80 具有较好的缓蚀作用。

3) 吸附等温模型拟合结果表明,Shif-PyQA 在 N80 表面的吸附遵循 Langmuir 等温吸附模型,属于单分子层化学吸附,且 N80 表面的吸附为自发过程。动力学参数结果表明,添加不同浓度的 Shif-PyQA 后,活化能大大增加,达到 74.16~88.43 kJ/mol,属化学吸附。两种分析结果一致。

4) 量子化学研究表明,PyQ-S 分子可通过包含亚胺基、吡啶 N 的大共轭键与金属形成配位键和反馈键,进而形成多中心的稳定吸附。同时,PyQ-S 分子接受电子的趋势大于供出电子的趋势。

参考文献:

- [1] 杨永飞,赵修太,邱广敏,等. 国内酸化缓蚀剂的现状[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2007, 24(5): 6-9.
YANG Yong-fei, ZHAO Xiu-tai, QIU Guang-min, et al. Development status of acidizaion corrosion inhibitor in China[J]. Corrosion & protection in petrochemical industry, 2007, 24(5): 6-9.
- [2] 李俊莉,白方林,卢永斌,等. 新型希夫碱酸化缓蚀剂的合成及性能评价[J]. 腐蚀与防护, 2012, 33(9): 787-791.
LI Jun-li, BAI Fang-lin, LU Yong-bin, et al. A new acidizing corrosion inhibitor of schiff base and its corrosion inhibition performance[J]. Corrosion & protection, 2012, 33(9): 787-791.
- [3] 蔡承政,李根生,沈忠厚,等. 水平井分段酸化酸压技术现状及展望[J]. 钻采工艺, 2013, 36(2): 48-51.
CAI Cheng-zheng, LI Gen-sheng, SHEN Zhong-hou, et al. Present situation and prospect of horizontal well multistage acidizing and acid fracturing technique[J]. Drilling & production technology, 2013, 36(2): 48-51.
- [4] 张胜涛,陶志华,李伟华,等. 新型三氮唑化合物在 1mol/L HCl 中对 Q235 钢的缓蚀性能[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2009, 29(6): 487-492.
ZHANG Sheng-tao, TAO Zhi-hua, LI Wei-hua, et al. A corrosion inhibition of mild steel BY novel triazole compound IN 1 mol/L HCl solution[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2009, 29(6): 487-492.
- [5] 贾明子,张哲,阮乐,等. 咪唑类化合物自组装膜对 316 不锈钢的缓蚀作用[J]. 表面技术, 2013, 42(3): 23-27.
JIA Ming-zi, ZHANG Zhe, RUAN Le, et al. Corrosion inhibition action of imidazole derivatives self-assembled films for 316 stainless steel[J]. Surface technology, 2013, 42(3): 23-27.
- [6] 杜燕,吕雷,尹志福,等. 一种席夫碱缓蚀剂的制备及性能研究[J]. 应用化工, 2017, 46(10): 1921-1924, 1937.
DU Yan, LYU Lei, YIN Zhi-fu, et al. Preparation and performance evaluation of a kind of Schiff base corrosion inhibitor[J]. Applied chemical industry, 2017, 46(10): 1921-1924, 1937.
- [7] 李善建. 一种适于 P110 钢席夫碱盐酸酸化缓蚀剂的合成及应用性能评价[J]. 精细石油化工, 2014, 31(3): 68-71.
LI Shan-jian. Study on synthesis and performance evaluation of a kind of schiff base hydrochloric acid acidizing corrosion inhibitor for p110 steel[J]. Speciality petrochemicals, 2014, 31(3): 68-71.
- [8] 孙浩. 吡啶类季铵盐型缓蚀剂的合成及其缓蚀性能的研究[D]. 南京: 东南大学, 2015.
SUN Hao. Study on synthesis and inhibition properties of pyridine quaternary ammonium corrosion inhibitors[D]. Nanjing: Southeast University, 2015.
- [9] 徐斌,刘瑛,尹晓爽,等. 2-吡啶甲醛缩氨基硫脲席夫碱在 HCl 溶液中对 Q235 钢的缓蚀作用[J]. 腐蚀与防护, 2013, 34(7): 569-572.
XU Bin, LIU Ying, YIN Xiao-shuang, et al. Inhibition of 2-pyridinecarboxaldehyde thiosemicarbazone in HCl solution for Q235 steel[J]. Corrosion & protection, 2013, 34(7): 569-572.
- [10] 罗亮. 2-氨基吡啶缩水杨醛席夫碱对 Q235 钢在盐酸介质中的缓蚀性能[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2013, 33(3): 221-225.
LUO Liang. Inhibition of 2-((pyridin-2-ylimino) methyl) phenol for Q235 steel in 1 mol/L HCl solution[J]. Journal of Chinese society for corrosion and protection, 2013, 33(3): 221-225.
- [11] 曾永昌,付朝阳. 氨基磺酸中肉桂醛缩甲胺席夫碱的缓蚀行为研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2018, 30(1): 21-26.
ZENG Yong-chang, FU Chao-yang. Inhibition performance of N-cinnamylidene methylamine schiff-base for Q235 steel in sulfamic acid[J]. Corrosion science and protection technology, 2018, 30(1): 21-26.
- [12] 李德仪. CT 系列酸化缓蚀剂[J]. 石油与天然气化工, 1985, 14(4): 65-69.

- LI De-yi. CT series acidizing corrosion inhibitor[J]. Chemical engineering of oil and gas, 1985, 14(4): 65-69.
- [13] 张太亮, 曹舒然, 戴姗姗, 等. 1-十四烷基-4-羟甲基-1,2,3-三唑盐酸缓蚀剂的性能及机理研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2014, 26(4): 329-333.
- ZHANG Tai-liang, CAO Shu-ran, DAI Shan-shan, et al. Corrosion inhibition performance and mechanism of (1-tetradecyl-1H-[1,2,3]triazol-4-yl)-methanol[J]. Corrosion science and protection technology, 2014, 26(4): 329-333.
- [14] 刘志, 李炳睿, 潘艳雄, 等. 接枝亲水型高分子的丝瓜络对水中重金属离子的吸附行为[J]. 高等学校化学学报, 2017, 38(4): 669-677.
- LIU Zhi, LI Bing-rui, PAN Yan-xiong, et al. Adsorption behavior of hydrophilic luffa sponges to heavy metal ions in water system [J]. Chemical journal of Chinese universities, 2017, 38(4): 669-677.
- [15] 朱丽琴, 刘瑞泉, 王吉德. 噻二唑衍生物在 3%NaHCO₃ 溶液中对 Cu 的缓蚀作用[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2006, 26(2): 125-128.
- ZHU Li-qin, LIU Rui-quan, WANG Ji-de. Inhibition action of thiodiazole derivatives on corrosion of copper in 3%NaHCO₃[J]. Journal of Chinese society for corrosion and protection, 2006, 26(2): 125-128.
- [16] 董秋辰, 张光华, 张万斌, 等. 咪唑型双季铵盐缓蚀剂的实验及理论分析[J]. 高等学校化学学报, 2019, 40(10): 2195-2204.
- DONG Qiu-chen, ZHANG Guang-hua, ZHANG Wan-bin, et al. Experimental and theoretical analysis of quinoline diquatary ammonium salt as corrosion inhibitor[J]. Chemical journal of Chinese universities, 2019, 40(10): 2195-2204.
- [17] BOUKLAH M, HAMMOUTI B, LAGRENÉE M, et al. Thermodynamic properties of 2, 5-bis(4-methoxyphenyl)-1, 3, 4-oxadiazole as a corrosion inhibitor for mild steel in normal sulfuric acid medium[J]. Corrosion science, 2006, 48(9): 2831-2842.
- [18] TANG Yong-ming, YANG Xiao-yuan, YANG Wen-zhong, et al. A preliminary investigation of corrosion inhibition of mild steel in 0.5 mol/L H₂SO₄ by 2-amino-5-(n-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole: Polarization, EIS and molecular dynamics simulations[J]. Corrosion science, 2010, 52(5): 1801-1808.
- [19] 郝汉, 马超, 冯建国, 等. 聚羧酸盐分散剂在吡虫啉颗粒表面的吸附特性[J]. 化工学报, 2013, 64(8): 2898-2906.
- HAO Han, MA Chao, FENG Jian-guo, et al. Adsorption of polycarboxylate dispersant onto imidacloprid particle surfaces[J]. CIESC journal, 2013, 64(8): 2898-2906.
- [20] CHOOT P, MANABOOT S. Electrochemical, spectrochemical and quantum chemical studies on dimedone as corrosion inhibitor for copper in acetonitrile[J]. Journal of scientific research and reports, 2017, 15(2): 1-13.
- [21] MUTOMBO P, HACKERMAN N. The effect of some organophosphorus compounds on the corrosion behaviour of iron in 6 mol/L HCl[J]. Anti-corrosion methods and materials, 1998, 45(6): 413-418.
- [22] 胡松青, 胡建春, 范成成, 等. 新型咪唑啉化合物在 H₂S/CO₂ 共存条件下对 Q235 钢的缓蚀性能[J]. 物理化学学报, 2010, 26(8): 2163-2170.
- HU Song-qing, HU Jian-chun, FAN Cheng-cheng, et al. Corrosion inhibition of Q235 steel by a novel imidazoline compound under H₂S and CO₂ coexistence[J]. Acta physico-chimica sinica, 2010, 26(8): 2163-2170.

(上接第 285 页)

- [17] 张勇, 陈跃良, 郁大照, 等. 微弧氧化对 AZ91D 镁合金力学性能的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2010, 30(3): 222-226.
- ZHANG Yong, CHEN Yue-liang, YU Da-zhao, et al. Influence of micro-arc oxidation on mechanical properties of magnesium alloy AZ91D[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2010, 30(3): 222-226.
- [18] CHU C L, HAN X, XUE F, et al. Effects of sealing treatment on corrosion resistance and degradation behavior of micro-arc oxidized magnesium alloy wires[J]. Applied surface science, 2013, 271: 271-275.
- [19] LALEH M, KARGAR F, ROUHAGHDAM A S. Investigation of rare earth sealing of porous micro-arc oxidation coating formed on AZ91D magnesium alloy[J]. Journal of rare earths, 2012, 30(12): 1293-1297.
- [20] MINGO B, ARRABAL R, MOHEDANO M, et al. Influence of sealing post-treatments on the corrosion resistance of PEO coated AZ91 magnesium alloy[J]. Applied surface science, 2018, 433: 653-667.
- [21] MALAYOGLU U, TEKIN K C, SHRESTHA S. Influence of post-treatment on the corrosion resistance of PEO coated AM50B and AM60B Mg alloys[J]. Surface and coatings technology, 2010, 205(6): 1793-1798.
- [22] TIAN Peng, LIU Xuan-yong, DING Chuan-xian. In vitro degradation behavior and cytocompatibility of biodegradable AZ31 alloy with PEO/HT composite coating[J]. Colloids and surfaces B: Biointerfaces, 2015, 128: 44-54.
- [23] YANG Jun-jie, BLAWERT C, LAMAKA S V, et al. Corrosion protection properties of inhibitor containing hybrid PEO-epoxy coating on magnesium[J]. Corrosion science, 2018, 140: 99-110.
- [24] QIAN Kun, LI Wei-zhou, LU Xiao-peng, et al. Effect of phosphate-based sealing treatment on the corrosion performance of a PEO coated AZ91D Mg alloy[J]. Journal of magnesium and alloys, 2020, 8(4): 1328-1340.
- [25] LIU Dan, HAN En-hou, SONG Ying-wei, et al. Enhancing the self-healing property by adding the synergetic corrosion inhibitors of Na₃PO₄ and 2-mercaptobenzothiazole into the coating of Mg alloy[J]. Electrochimica acta, 2019, 323: 134796.