

不同碳链长度咪唑啉缓蚀剂在 CO₂ 驱采油环境中的腐蚀防护作用

倪小龙¹, 李欢¹, 李云飞¹, 郝卫国¹, 杨庆^{2a},
林冰^{2a,2b}, 郑宏鹏^{2a,2b}, 唐望磊^{2a,2b}

(1.新疆油田采油二厂, 新疆 克拉玛依 834008;
2.西南石油大学 a.化学化工学院 b.碳中和研究院, 成都 610500)

摘要: 目的 合成制备适用于 CO₂ 驱油环境中井筒材料的腐蚀防护的咪唑啉缓蚀剂, 探究碳链长度对咪唑啉缓蚀剂腐蚀防护性能的影响机制。方法 以辛酸、月桂酸、硬脂酸和二乙烯三胺等为原料, 经酰胺化和环化后制备得到 3 种碳链长度 (C7、C11 和 C17) 的咪唑啉缓蚀剂。通过傅里叶变换红外光谱、量子化学计算、失重法、电化学方法以及表面观察技术, 对合成缓蚀剂在 CO₂ 驱油环境中对井筒材料的腐蚀防护性能进行了评价。结果 红外测试观察到 3 种链长 (C7、C11 和 C17) 的咪唑啉缓蚀剂的特征吸收峰, 表明 3 种链长咪唑啉缓蚀剂成功制备。量子化学计算表明, 合成的 C17 咪唑啉缓蚀剂具有最优的供电子能力和最佳的疏水能力。腐蚀失重和电化学测试结果显示, 所合成的 3 种不同碳链长度的咪唑啉缓蚀剂均对 CO₂ 驱油环境中 N80 钢具有良好的腐蚀防护作用, 随着缓蚀剂浓度的提升, 其缓蚀效率逐渐增高。其中含有 17 个碳链的咪唑啉缓蚀剂 (C17) 在 10 mg/L 时缓蚀效率达到了 90% 以上。拉曼光谱观察到 N80 钢表面 C=N 和 C—N 的吸收峰, 表明合成的 3 种缓蚀剂在 N80 表面上吸附。SEM 结果发现, 添加 C17 咪唑啉的 N80 表面腐蚀最为轻微, 其腐蚀防护效果最优。结论 合成的 C17 碳链的咪唑啉缓蚀剂具有优异的腐蚀防护效果, 随着碳链长度的增加, 碳链的推电子能力增强, 使得咪唑啉缓蚀剂更容易在 N80 钢表面吸附, 同时长碳链形成的缓蚀剂膜层也具有更好的疏水作用, 导致咪唑啉中缓蚀剂越长其缓蚀效果越好。

关键词: CO₂ 驱油; 咪唑啉缓蚀剂; 碳链长度; 缓蚀效率; 理论计算

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)08-0278-12

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.08.022

Corrosion Protection of Imidazoline Corrosion Inhibitors with Different Carbon Chain Length in CO₂ Driving Oil Environment

NI Xiao-long¹, LI Huan¹, LI Yun-fei¹, HAO Wei-guo¹, YANG Qing^{2a},
LIN Bing^{2a,2b}, ZHENG Hong-peng^{2a,2b}, TANG Jun-lei^{2a,2b}

收稿日期: 2022-06-14; 修订日期: 2022-12-03

Received: 2022-06-14; Revised: 2022-12-03

作者简介: 倪小龙 (1984—), 男, 高级工程师, 主要研究方向为油田开采。

Biography: NI Xiao-long (1984-), Male, Senior engineer, Research focus: oil recovery.

通讯作者: 唐望磊 (1983—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为电化学、腐蚀与防护、表面工程、新能源材料、航空材料。

Corresponding author: TANG Jun-lei (1983-), Male, Doctor, Professor, Research focus: electrochemistry, corrosion and protection, surface engineering, new energy materials, aviation materials.

引文格式: 倪小龙, 李欢, 李云飞, 等. 不同碳链长度咪唑啉缓蚀剂在 CO₂ 驱采油环境中的腐蚀防护作用[J]. 表面技术, 2023, 52(8): 278-289.
NI Xiao-long, LI Huan, LI Yun-fei, et al. Corrosion Protection of Imidazoline Corrosion Inhibitors with Different Carbon Chain Length in CO₂ Driving Oil Environment[J]. Surface Technology, 2023, 52(8): 278-289.

- (1. Xinjiang Oilfield No. 2 Oil Production Plant, Xinjiang Karamay 834008, China;
2. a. School of Chemistry and Chemical Engineering, b. Carbon Neutral Research Institute, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

ABSTRACT: The work aims to synthesize three imidazoline corrosion inhibitors with different carbon chain length for corrosion protection of N80 carbon steel and explore the effect mechanism on the corrosion protection performance in carbon dioxide miscible oil displacement environment. The imidazoline corrosion inhibitors with C7, C11 and C17 carbon chains were synthesized by amidation and cyclization reaction with octanoic acid (OA), lauric acid (LA), stearic acid (SA) and diethylenetriamine (DETA), respectively. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), quantum chemical calculation, weight loss method, electrochemical measurements including electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamic polarization curve (PDP), Raman spectroscopy and surface observation technologies were employed to study the anti-corrosion mechanism of the synthesized three corrosion inhibitors. FT-IR results proved that imidazoline corrosion inhibitors with different carbon chains were successfully prepared. Quantum chemical calculations showed that the synthesized C17 imidazoline corrosion inhibitor had the best electron donating ability and hydrophobic ability. The results of weight loss indicated that all the synthesized inhibitors had good inhibition effect on N80 steel in CO₂ miscible oil displacement corrosion environment. The inhibition effect of inhibitors increased as the inhibitor concentration and carbon chain length increased, and reached over 90% for imidazoline inhibitor with 17 carbon chain at 10 mg/L. The EIS results indicated that the capacitive arc radius increased with the increase of imidazoline concentration and carbon chain length. The polarization curve results suggested that the imidazoline corrosion inhibitor behaved as an anodic corrosion inhibitor in the test environment, and its self-corrosion current density decreased sharply with the increase of imidazoline concentration and carbon chain length. It could be seen that the same trend of inhibition efficiency was obtained by the method of weight loss and electrochemical test. Raman spectroscopy results indicated that corrosion inhibitors with C7, C11 and C17 carbon chain length were adsorbed on the N80 surface after immersion in test solution for 48 h due to the C=N and C—N character absorption peaks. The electron pushing effect of alkyl could enhance the adsorption effect of inhibitor onto steel surface. The SEM results showed that the surface of N80 added with C17 imidazoline was smooth and flat, and grinding marks could be clearly observed. This result proved that the imidazoline with C17 carbon chain length had the best corrosion protection effect compared to those with C7 and C11 carbon chain length. The adsorption film formed by inhibitor with longer carbon chain had better hydrophobic effect, which led to the better inhibition effect of synthesized imidazoline inhibitor. The synthesized imidazoline corrosion inhibitor with C17 carbon chain has excellent corrosion protection effect for N80 carbon steel. With the increase of carbon chain length, the electron donating ability of the imidazoline is enhanced, which makes the imidazoline corrosion inhibitor easier to be adsorbed on the surface of N80 steel. At the same time, the longer the carbon chain of the imidazoline corrosion inhibitor is, the better the hydrophobic effect of the adsorption film formed on the surface of the carbon steel is, so imidazoline inhibitor with C17 carbon chain has the best protection for N80 steel.

KEY WORDS: CO₂ driving oil; imidazoline corrosion inhibitor; carbon chain length; corrosion inhibition efficiency; theoretical calculation

碳捕获、利用与封存 (Carbon Capture, Utilization and Storage, CCUS) 是应对全球气候变化的关键技术之一, 是实现中国“双碳目标”必不可少的技术手段^[1]。国际能源署 (IEA) 评估, 在可持续发展情景中, 全球 2070 年实现净零排放, CCUS 将贡献 15% 的累积减排量。其中, CO₂ 驱油是目前最为经济可行的大规模利用和埋存方式。CO₂ 驱油封存技术起始于 20 世纪 50 年代, 目前已经逐步走向工业应用。低渗透油藏和高含水油藏是中国增储上产的重要领域, CO₂ 驱技术解决了低渗油藏注水开发“注不进、采不出”难题, 有效提高低渗油藏动用率和采收率。我国

新疆某油田展开 CO₂ 驱先导试验, 在 CO₂ 驱过程中采出液携带 CO₂ 导致现场管柱材料发生腐蚀, 严重威胁了 CO₂ 驱油效果和现场生产安全。

近年来, 量子化学模拟已经被证实是分析缓蚀剂作用机理的有效方法^[2-4], 也有大量研究通过分子动力学探究缓蚀剂的腐蚀抑制机理^[5]。目前, 在富含 CO₂ 的油气开采腐蚀介质中, 咪唑啉 (Imidazoline, IM) 类缓蚀剂因其低毒性、高缓蚀效率、良好的热稳定性和环境友好等特性受到广泛关注和应用^[6-10]。IM 衍生物包括两部分: 亲水部分为含氮五元咪唑啉环, 咪唑环上的侧链会影响缓蚀剂与金属表面的分子反

应活性和结合强度^[11]。疏水部分为长碳氢链 (R1), 该碳链有助于缓蚀剂吸附后形成具有疏水作用的吸附膜, IM 衍生物的高缓蚀效率与其良好的吸附特性和在金属表面形成疏水膜的能力有关^[10]。研究发现, 疏水的碳端基对缓蚀剂的缓蚀性能有显著影响, 可以在金属/溶液界面形成保护膜^[12-13]。国内外已经有部分学者就 IM 缓蚀剂的疏水的碳端基长度对抑制效果的影响开展了相关研究^[14-19]。IM 缓蚀剂中的碳链具有给电子作用, 改善了钢表面形成的吸附膜^[20-21]。张军等^[16-18,22-23]利用量子化学模拟计算研究咪唑啉缓蚀剂碳链长度在 C7 到 C17 范围内对 CO₂ 和 H₂S 协同腐蚀体系中的缓蚀机理, 他们提出碳链长度对 IM 缓蚀剂的反应活性影响较小, 但可以改善 IM 缓蚀剂的吸附性能和疏水膜的致密性。赵景茂等^[19]发现 IM 缓蚀剂的疏水性和黏附力随咪唑啉中碳链长度的增加而增加, IM 缓蚀剂的缓蚀性能受碳链长度与腐蚀溶液流速共同影响。Jovancicevic 等^[24]指出 IM 缓蚀剂在 C12 到 C20 范围内的 R1 长度在缓蚀中具有重要意义。Lopez 等^[25]提出 IM 缓蚀剂的长 R1 可能形成更具保护性的吸附膜。此外, Mazumder 等^[9]也提出与单尾和三尾碳链相比, 双尾碳链显示出最高的效率。Solomon 等^[13]认为侧链上的碳链比缓蚀剂分子中主碳链的长度对 IM 的缓蚀性能影响更大。虽然, 咪唑啉缓蚀剂已经受到了极大的关注和工程应用, 但现有文献中尚无针对 CO₂ 驱腐蚀环境中咪唑啉缓蚀剂使用效果的研究, 对于 CO₂ 驱腐蚀环境中咪唑啉缓蚀剂碳链长度对缓蚀效率的影响也鲜有报道。

本文针对 CO₂ 驱油中井筒腐蚀环境合成了具有不同碳链长度的咪唑啉缓蚀剂, 研究缓蚀剂中碳链长度对缓蚀效果的影响。通过量子化学模拟分析了缓蚀剂的结构与缓蚀作用的关系。利用腐蚀失重试验和电化学测试 (电化学交流阻抗测试和动电位极化曲线测试) 研究了不同碳链长度的咪唑啉缓蚀剂的腐蚀防护效果和缓蚀机理。利用 Raman 光谱和 SEM 进一步探究了缓蚀剂在 N80 钢表面的吸附作用和缓蚀效果。

1 试验

1.1 药品与材料

二乙烯三胺 (DETA, Diethylenetriamine)、辛酸 (OA, Octoic Acid)、月桂酸 (LA, Lauric Acid)、硬脂酸 (SA, Stearic Acid)、二甲苯 (Dimethylbenzene)、2-十一烷基咪唑 (2-undecylimidine) 用于合成具有不同碳链长度的咪唑啉缓蚀剂。本试验所用药品购于成都科隆化学试剂厂, 均为分析纯试剂, 使用前未经其他处理。本研究使用 N80 钢, 其主要成分如表 1 所示, 符合美国石油学会 API SPEC 5CT 标准。

表 1 N80 钢的主要化学成分

Tab.1 Main chemical composition of N80 steel wt. %

C	Si	Mo	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Fe
0.43	0.35	1.62	0.01	0.015	0.11	0.02	0.03	0.18	Bal.

1.2 量子化学计算方法

密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT) 是用于预测化合物反应性和稳定性的重要理论^[26-27]。基于 DFT 理论的 B3LYP 方法能够应用于预测缓蚀剂结构稳定性和活性的研究。本研究使用 M06-2x 中的 6-311+G (d, p) 对缓蚀剂分子进行几何优化, 并用 Gaussian 09 计算优化后的 3 种咪唑啉缓蚀剂的最高占据轨道 (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) 和最低未占据轨道 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO)。本研究所有计算通过 Gaussian 09 W 软件完成^[28]。

1.3 缓蚀剂防腐性能测试

1.3.1 腐蚀介质

本研究中腐蚀介质采用油田现场采出水。根据油田现场环境, 测试压力为常压, 测试温度为 45 °C。为了模拟 CO₂ 驱采出液在 CO₂ 驱现场腐蚀环境, 测试过程中通过流量计控制 CO₂ 向溶液中通入速率为 0.3 L/min, 保持溶液 pH 值为 4.3。

1.3.2 失重试验

利用现场采出液配制合成缓蚀剂浓度分别为 2×10^{-4} 、 4×10^{-4} 、 6×10^{-4} 、 8×10^{-4} 、 10×10^{-4} mol/L 的腐蚀溶液。N80 钢 (40 mm×15 mm×2 mm) 用 280#、600#、1200# 砂纸依次打磨至表面状态一致。使用去离子水洗去表面杂质, 利用乙醇洗去表面油脂, 冷风吹干、称量, 并记录钢片的长、宽和高。将钢片放进 200 mL 的腐蚀介质中浸泡 72 h 之后取出, 在含有 10 g/L 的六次甲基四胺盐酸溶液中酸洗 15 s 后取出, 去离子水洗涤、冷风吹干并称量, 根据公式 (1) 和式 (2) 计算 N80 钢的腐蚀速率和合成咪唑啉缓蚀剂的缓蚀效率:

$$CR = \frac{\Delta W}{St} \quad (1)$$

$$IE = \frac{CR_0 - CR_{inh}}{CR_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: CR 为腐蚀速率, g/(m²·h); ΔW 为腐蚀前后的平均损失量, g; S 为样品表面积, m²; t 为浸泡时间, h。IE 为缓蚀效率, %。CR₀ 为未添加缓蚀剂溶液的腐蚀速率, g/(m²·h)。CR_{inh} 为添加缓蚀剂溶液的腐蚀速率, g/(m²·h)。

1.3.3 电化学测试

在 1.3.1 节和 1.3.2 节所述的腐蚀介质中, 对 N80 钢进行电化学测试。钢材表面利用 1.3.2 节所述砂纸

依次打磨,并用硅橡胶对其密封,保证 1 cm×1 cm 的工作面积暴露于腐蚀介质中。电化学测试采用三电极体系,其中 N80 钢为工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,铂电极为辅助电极。首先进行 2 h 开路电位监测,保证试验体系稳定。而后进行电化学交流阻抗测试(EIS),测试频率为 0.01 Hz~100 kHz,交流幅值为 5 mV。EIS 测试后进行动电位极化曲线(PC),测试速率为 0.5 mV/s,扫描范围为相对于开路电位 -400~+400 mV 向正电位方向进行扫描。通过公式(3)计算缓蚀剂的缓蚀效率:

$$IE_p = \frac{J_{\text{corr}(0)} - J_{\text{corr}(\text{inh})}}{J_{\text{corr}(0)}} \times 100\% \quad (3)$$

式中: IE_p 为极化测试的缓蚀效率(%); $J_{\text{corr}(0)}$ 为碳钢在咪唑啉介质中的自腐蚀电流密度($\mu\text{A}/\text{cm}^2$); $J_{\text{corr}(\text{inh})}$ 为碳钢在含有咪唑啉介质中的自腐蚀电流密度($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)。

1.3.4 表面测试技术

傅里叶红外光谱(FT-IR, Thermo Scientific Nicolet iS5),用于确定合成缓蚀剂的化学结构,测试过程中扫描 32 次,分辨率为 4 cm^{-1} 。Raman 光谱仪(ID Raman Micro IM-52)用于测试缓蚀剂在碳钢表面的吸附行为。所选用激光波长为 785 nm,信噪比为 1 000:1。利用场发射扫描电子显微镜结合能谱仪(FEI-SEM/EDS, FEI Quanta 650 FEG)观察腐蚀后 N80 钢表面微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 缓蚀剂的合成与制备

分别以辛酸(OA)、月桂酸(LA)和硬脂酸(SA)为单体,与二乙烯三胺(DETA)反应,制备出烷基碳链长度分别为 C7、C11 和 C17 的氨乙基咪唑啉^[29-30]。咪唑啉缓蚀剂的合成分为酰胺化和环化 2 个步骤。首先分别向反应容器中加入一定比例的羧酸

(OA、LA、SA)和 DETA,并加入 500 mL 邻二甲苯作为溶剂和携水剂,随后通入 30 min 氮气以排除氧气。升温至 150 °C 时开始发生酰胺化反应,控制反应时间为 4 h。继续升温至 240 °C,使反应器中邻二甲苯蒸发,在 0.096 MPa 的真空环境下进行 8 h 的环化反应。将反应粗产物冷却至 60 °C,蒸发 1 h 以去除所有的水和溶剂,得到的 3 种终产物即为含有不同碳链长度的咪唑啉缓蚀剂,其化学式如图 1a 所示。通过调整羧酸和 DETA 的物质的量比来控制产物的产率^[30]。合成的 3 种咪唑啉缓蚀剂的产率主要通过紫外-可见分光光度计(UV-vis)测定,首先配制质量浓度为 1、12.5、25、50、75 mg/L 的十一烷基咪唑啉的标准溶液,采用 UV-vis 分别测试上述标准溶液在 208 nm 的吸光度,如图 1b 所示,通过拟合得到十一烷基咪唑啉浓度与吸光度之间的标准曲线和方程,即公式(4)。随后将上述合成得到的反应产物溶解于水和乙醇体积比为 1:1 的混合溶液中,测试其在 208 nm 处的吸光度,根据方程(4)得到合成的不同烷基链长的咪唑啉缓蚀剂的产率。

$$y=0.03174x \quad (4)$$

图 2 为所用原料和产率最高的咪唑啉产物红外光谱分析结果。图 2a 为 C7 缓蚀剂的 FT-IR 光谱图,2 927 cm^{-1} 和 2 858 cm^{-1} 的峰分别是 $-\text{CH}_3$ 的不对称伸缩振动和 $-\text{CH}_2-$ 的对称伸缩振动峰^[13]。辛酸在 722 cm^{-1} ^[31] 处存在特征吸收峰,这是烷基羧基团结构中存在 $(-\text{CH}_2-)_n$ ($n \geq 4$) 的特有现象。1 650 cm^{-1} 和 1 550 cm^{-1} 处的吸收峰是二乙烯三胺的特征吸收峰^[32]。在反应过程中,羧酸和胺基分别发生酰胺化和环化反应生成咪唑啉环。同时,在 1 463 cm^{-1} 处出现了一 CH_3 的伸缩振动峰,可以推测分子中存在 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2-$ ^[31]。观察产物 C7 红外光谱图可以发现,二乙烯三胺的特征吸收峰和辛酸在 1 711 cm^{-1} 处的羧酸的 $\text{C}=\text{O}$ 峰均消失,而在 1 600 cm^{-1} 附近出现新的 $\text{C}=\text{N}$ 峰^[33]。1 275 cm^{-1} 附近的峰是叔胺基的 $\text{C}-\text{N}$ 单键的峰^[33]。此外,722 cm^{-1} 的特征吸收峰证明合成的 C7

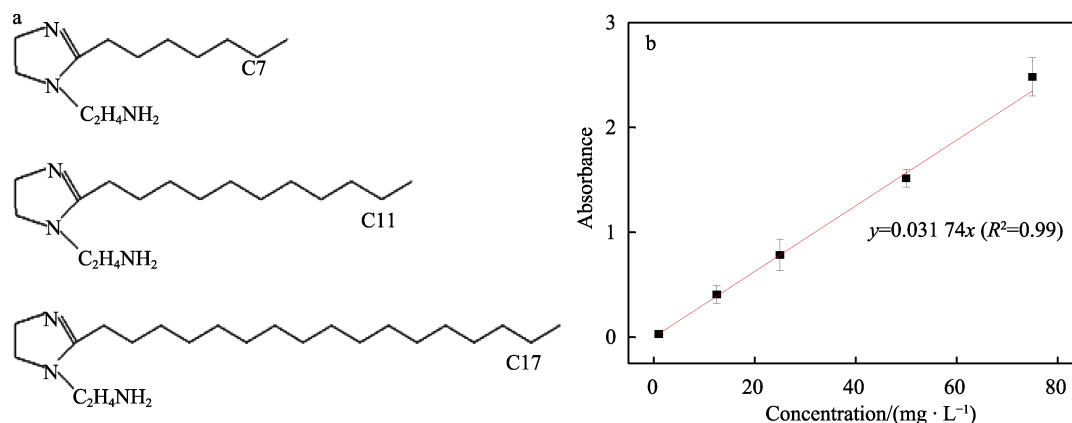


图 1 合成的咪唑啉缓蚀剂的结构(a)和标准曲线(b)

Fig.1 Structure of the synthesized imidazoline corrosion inhibitor (a) and standard curve (b)

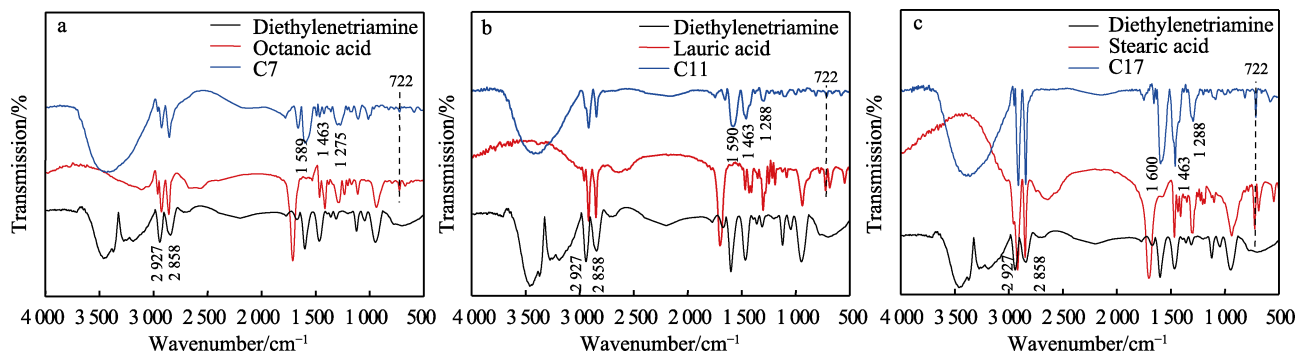


图2 合成的不同碳链长度咪唑啉缓蚀剂的 FT-IR 谱图

Fig.2 FT-IR spectra of the synthesized imidazoline corrosion inhibitors with different carbon chain length

咪唑啉产物的分子结构中存在 $(\text{CH}_2)_n$ ($n \geq 4$), 也证明了酰胺的成功反应, 可以确定制备的产物是咪唑啉。图 2b 和图 2c 分别为 C11 和 C17 咪唑啉缓蚀剂的红外光谱, 结果与 C7 缓蚀剂基本一致, 表明成功合成了带有 11 个碳原子和 17 个碳原子的咪唑啉缓蚀剂。值得注意的是, 叔胺基 C—N 单键的特征峰相比于 C7 缓蚀剂略微发生了正移, 这主要是由产物中带有长碳链的推电子作用造成的。

2.2 量子化学计算

利用量子化学计算研究缓蚀剂在金属表面的吸附性能。吸附作用是有机缓蚀剂最重要的缓蚀机理^[34], 缓蚀剂通过形成吸附膜抑制腐蚀反应的发生。根据前沿轨道理论, 最高占据分子轨道 (E_{HOMO}) 和最低未占据分子轨道 (E_{LUMO}) 能够反映缓蚀剂分子的吸附特性^[6-9]。图 3 为合成的 3 种缓蚀剂 HOMO 轨道和 LUMO 轨道的电子云分布图。3 种咪唑啉分子的 HOMO 轨道都在咪唑啉环附近发生离域, 据有相同的分布中心。而 LUMO 轨道均分布在叔胺基上, 随着碳链长度的增加, 电子云逐渐向叔胺基端部的 C—N 单键偏移, 这与红外光谱测试的结果一致。计算结果显示, 3 种缓蚀剂的 E_{HOMO} 值随着缓蚀剂烷基链长度的增加略有增加, 而 E_{LUMO} 值变化较小, 最大变化仅 2.3%。其中 E_{HOMO} 值代表了缓蚀剂分子给电子能力, 随着分子中烷基链长度的增加, 分子给电子能力增强, 缓蚀剂更容易吸附在金属表面; E_{LUMO} 值反映了分子接受电子的能力。因此, 设计合成的 3 种缓蚀剂分子中碳链长度主要通过影响缓蚀剂分子的供电子特性影响其吸附行为^[35]。在咪唑啉缓蚀剂吸附过程中, HOMO 轨道能够向金属表面提供空余电子, 发生吸附。同时, LUMO 轨道分布的叔胺基则能接受金属表面提供的反馈电子, 可进一步增强吸附作用^[36]。这种 HOMO 轨道和 LUMO 轨道的分布方式使得合成的咪唑啉缓蚀剂分子中的咪唑啉环最先发生吸附, 进而在金属表面形成缓蚀剂吸附膜。另外, 不同长度的烷基尾具有良好的疏水作用, 可在吸附膜上方形成疏水膜^[13,36], 将进一步阻碍水和侵蚀性离子对金属的腐蚀

行为。偶极矩 (μ) 与物质疏水性相关, 该值越小疏水性越强。计算得到 3 种缓蚀剂的 μ 值分别为 $\mu(\text{C7})=4.460\ 51$ 、 $\mu(\text{C11})=4.438\ 9$ 和 $\mu(\text{C17})=4.415\ 7$ 。因此, 3 种缓蚀剂的疏水性随着缓蚀剂的烷基链的增长而增加。

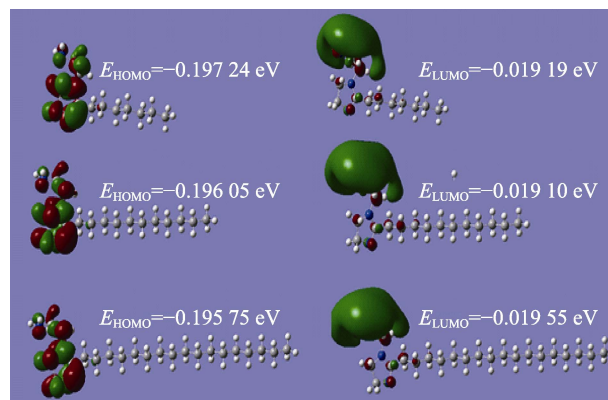


图3 3种咪唑啉缓蚀剂的 HOMO 和 LUMO 分布

Fig.3 HOMO and LUMO distribution of three imidazoline inhibitors.

2.3 缓蚀剂腐蚀防护性能

2.3.1 失重法

通过腐蚀失重法研究 3 种合成的咪唑啉缓蚀剂对 N80 钢在模拟 CO_2 驱腐蚀环境中的腐蚀速率, 如图 4 所示。未添加缓蚀剂时, N80 钢在 CO_2 驱腐蚀环境中的腐蚀速率为 2.21 mm/a, 根据 NACE RP-0775-05 标准, 属于高腐蚀速率。加入缓蚀剂后, N80 钢的腐蚀速率显著下降, 随着缓蚀剂浓度的提升, N80 钢的腐蚀速率将进一步下降。合成的咪唑啉缓蚀剂为有机缓蚀剂, 通过在基体表面形成吸附膜, 进而起到腐蚀防护作用^[9]。当腐蚀介质中缓蚀剂的浓度提升, 缓蚀剂在基体表面的吸附面积增大, 缓蚀效率显著提升。根据量子化学计算结果, 3 种缓蚀剂的结构仅疏水链长度不同, 因此缓蚀剂的吸附机理接近, 故而, 缓蚀效率有相近的变化规律。3 种缓蚀剂中, C7 缓蚀剂作用的 N80 钢腐蚀速率下降较慢, 在 10 mg/L 时腐蚀速率为 0.59 mm/a。C11 和 C17 2 种作用下的 N80 钢腐

蚀速率变化基本一致, 在 10 mg/L 时腐蚀速率分别降至 0.16 mm/a 和 0.12 mm/a。通过式 (2) 计算得到 3 种缓蚀剂在 CO₂ 驱腐蚀环境中的缓蚀效率如图 4b 所示。随着浓度的升高, 缓蚀剂对 N80 钢的缓蚀效率逐渐提升。其中 C11 和 C17 在 10 mg/L 时缓蚀效率均达到了 90% 以上。在相同缓蚀剂浓度时, 随着缓蚀剂分子中碳链长度的增加, 缓蚀效率显著提升。碳链长度的增加能够提升缓蚀剂的缓蚀效率, 这与量子化学计算的结果一致。咪唑啉缓蚀剂在金属基体的表面吸附主要是通过咪唑环和咪唑环中的 N 原子向金属基体表面提供孤对电子^[13], 合成的 3 种缓蚀剂的吸附机理无明显区别。因此, 咪唑啉分子中的碳链长度是决定其缓蚀效率的主要因素。一方面烷基链的推电子作用能够促进缓蚀剂的吸附^[20-21], 即随着碳链长度的增长, 缓蚀剂更容易吸附在金属表面。另一方面, 缓蚀剂吸附后由碳链组成的疏水膜会显著影响缓蚀剂的缓蚀效率, 随着碳链长度的增加, 缓蚀剂膜的疏水能力增强, 因此, 具有更好的保护作用^[24]。此外, 碳链长度会影响缓蚀剂在水中的溶解度, 进而影响缓蚀剂的缓蚀行为, 但本研究主要关注低浓度下缓蚀剂的缓蚀作用。

2.3.2 电化学测试

通过电化学测试进一步探究合成的 3 种咪唑啉缓蚀剂对 N80 钢的腐蚀防护作用。图 5 为不同浓度的 3 种缓蚀剂在测试的腐蚀环境中 N80 钢的电化学交流阻抗谱 (EIS) 测试结果。图 5a、图 5c 和图 5e 分别为含有 C7、C11、C17 缓蚀剂的腐蚀介质中 N80 钢的 Nyquist 图, 容抗弧表现为不规则的半圆型, 这是固体电极阻抗谱的典型特征, 主要由电极表面的粗糙度或不均匀性引起^[37-38]。Nyquist 图的容抗弧半径随着腐蚀介质中缓蚀剂浓度的增加而增大, 表明缓蚀剂形成的吸附膜的腐蚀防护作用有所增强。EIS 测试的 Bode 图 (图 5b、图 5d 和图 5f) 中, 高频段维持在较低的阻抗值, 中频段阻抗值开始增加, 在频率低于

0.1 Hz 的低频段维持在 $10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 数量级。低频阻抗模值 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 代表缓蚀剂吸附膜的物理屏蔽性能, 随着缓蚀剂的加入和浓度的提高, $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 略有提升, 表明形成的缓蚀剂膜层的物理屏蔽作用增强。相位角随着测试频率的变化体现为单一时间常数, 加入缓蚀剂后相位角峰值出现在中频范围内 (10 Hz 附近), 相比于未添加缓蚀剂的试样略有增加。合成的 3 种咪唑啉缓蚀剂的碳链长度越长, 测试得到的容抗弧半径越大, 表明碳链增长有助于提升缓蚀剂的腐蚀防护效果, 这与失重试验结果一致。该结果表明, 咪唑啉的碳链长度越长, 咪唑啉在金属表面形成的吸附膜的疏水性越强, 对金属基体的保护效果越好^[39]。

分别使用图 6a 和图 6b 的等效电路图拟合腐蚀介质中未添加和添加缓蚀剂的 EIS 谱图, 拟合结果如表 2 所示。其中, R_s 代表腐蚀介质的电阻, R_{ct} 为 N80 钢表面的电荷转移电阻, R_f 是在碳钢表面上形成的缓蚀剂吸附膜的电阻, CPE_{dl} 和 CPE_f 分别表示双电层和吸附膜的常相位角原件^[9]。非理想电容器的恒定相角元件 (CPE) 用于代替纯双层电容器, 以补偿体系中的不均匀性^[40]。加入缓蚀剂和缓蚀剂浓度提升时, 电荷转移电阻 R_{ct} 显著增大。缓蚀剂吸附膜层电阻 R_f 小于电荷转移电阻 R_{ct} , 表明缓蚀剂可吸附在 N80 钢表面活性位点, 通过抑制腐蚀反应电荷转移步骤进而控制腐蚀反应发生。N80 工作电极表面的双电层电容 C_{dl} 高于缓蚀剂吸附膜电容 C_f , 表明吸附膜可提供一定的物理屏蔽作用, 阻碍腐蚀介质与金属基体接触。其物理屏蔽作用源自缓蚀剂分子中的长碳链形成的致密疏水膜层, 通过抑制水分与基体接触进一步减缓腐蚀反应的发生。当加入缓蚀剂的浓度相同时, 缓蚀剂的烷基链的长度对 R_{ct} 和 C_{dl} 有显著影响。合成的咪唑啉缓蚀剂中碳链越长, 测试得到的 R_{ct} 值越大, C_{dl} 值越小, 表明缓蚀剂在金属基材上的吸附效果和形成的吸附膜疏水性越好^[30], 腐蚀防护作用更优。

通过动电位极化曲线扫描进一步研究了合成的咪唑啉缓蚀剂对 N80 钢在 CO₂ 驱环境中的腐蚀防护

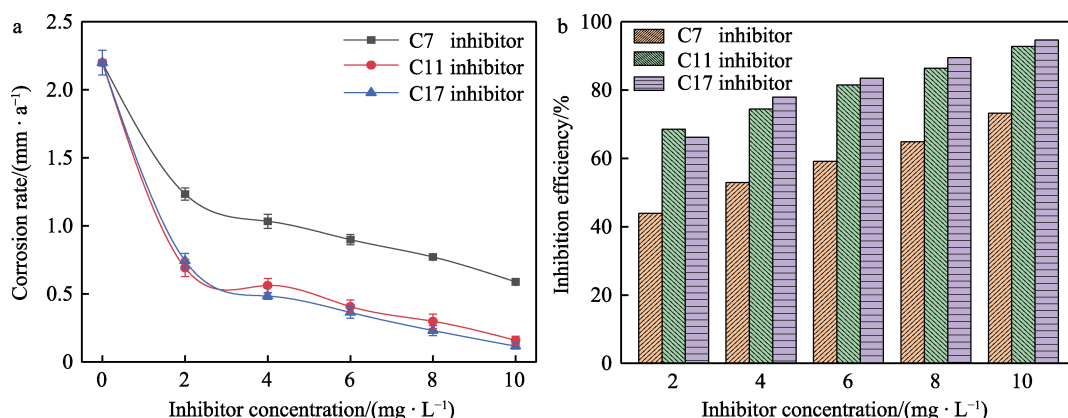


图 4 合成的不同浓度的 3 种缓蚀剂对 N80 钢在 CO₂ 驱腐蚀介质中缓蚀性的影响
Fig.4 Corrosion inhibition effect of three synthetic inhibitors with different concentrations on N80 steel in CO₂ driving oil corrosion environment

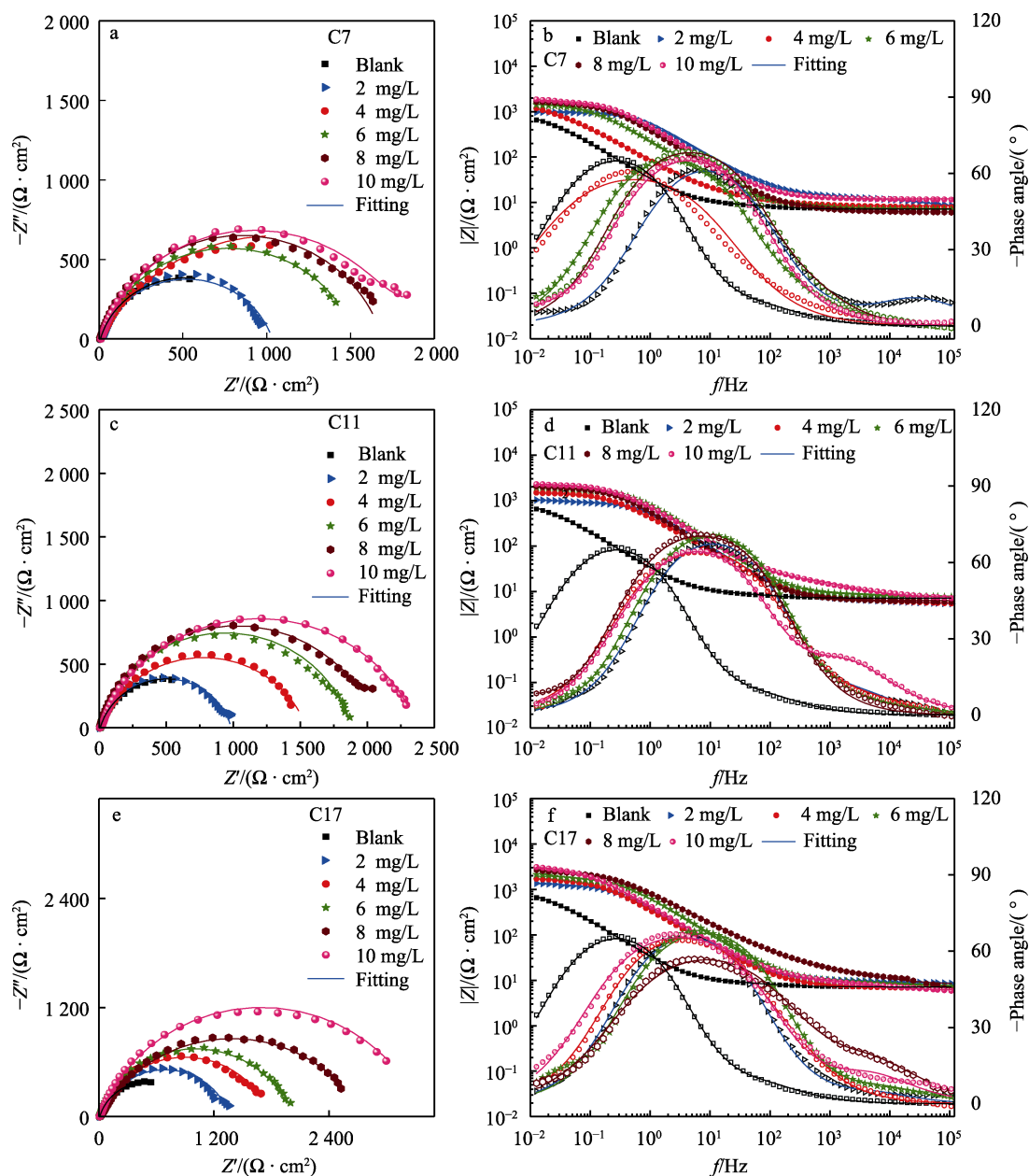


图5 N80 钢在含不同浓度缓蚀剂的腐蚀介质中的 Nyquist 和 Bode 图: C7 (a, b)、C11 (c, d) 和 C17 (e, f)

Fig.5 Nyquist and Bode plots of N80 steel measured in test corrosion environment with various concentrations of inhibitor: C7 (a, b), C11 (c, d) and C17 (e, f)

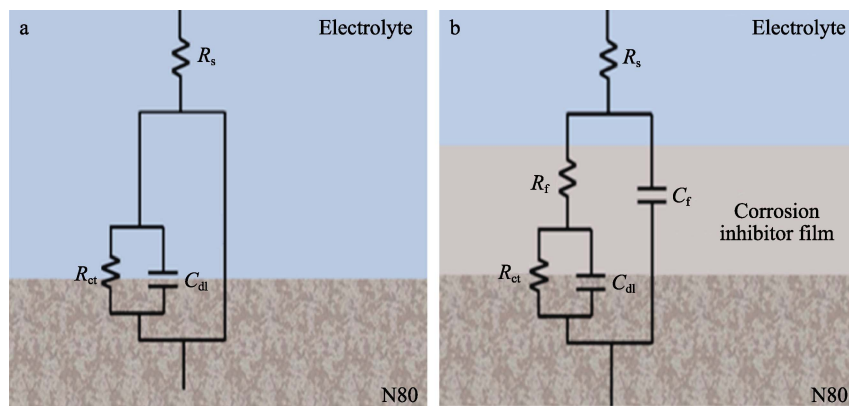


图6 用于拟合不含 (a) 和含 (b) 缓蚀剂溶液的 EIS 数据的等效电路

Fig.6 Equivalent circuits for fitting EIS data of solution without (a) and with corrosion inhibitors (b)

表 2 3 种合成缓蚀剂对 N80 钢在 CO₂ 驱腐蚀环境中缓蚀作用的 EIS 拟合参数
Tab.2 EIS fitting parameters of three synthetic corrosion inhibitors on corrosion inhibition of N80 steel in CO₂ driving oil corrosion environment

Inhibitor	Concentration/(mg·L ⁻¹)	$R_s/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$R_f/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$C_f/(\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2})$	n_f	$R_{ct}/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$C_{dl}/(\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2})$	n_{dl}
Without	0	7.24	—	—	—	592.6	209.9	0.798
C7	2	8.56	4.49	24.66	0.788	953	143.77	0.859
	4	8.51	7.27	31.42	0.711	1 142	93.45	0.989
	6	7.87	8.17	45.38	0.827	1 359	109.16	0.809
	8	7.97	12.09	43.26	0.819	1 519	88.98	0.987
	10	6.19	18.17	28.73	0.851	1 675	113.78	0.824
C11	2	7.29	12.88	943.4	0.704	1 292	220.5	0.713
	4	8.66	17.52	81.15	0.752	1 660	186.4	0.798
	6	7.31	22.16	133.2	0.745	2 007	182.4	0.861
	8	8.67	24.92	90.18	0.834	2 553	141.1	0.828
	10	7.75	27.59	23.44	0.978	2 867	193.7	0.842
C17	2	7.29	12.88	943.4	0.704	1 292	220.5	0.713
	4	8.66	17.52	81.15	0.752	1 660	186.4	0.798
	6	7.31	22.16	133.2	0.745	2 007	182.4	0.861
	8	8.67	24.92	90.18	0.834	2 553	141.1	0.828
	10	7.75	27.59	23.44	0.978	2 867	193.7	0.842

作用,结果如图 7 所示。利用 Tafel 外推法统计得到极化曲线中的电化学参数,如表 3 所示。在测试环境中,N80 钢的极化曲线表现为典型的活化腐蚀,缓蚀剂的加入未改变极化曲线的形状,这表明缓蚀剂的加入只能抑制腐蚀反应的发生,但未改变腐蚀反应机理。未加入缓蚀剂时,N80 钢的自腐蚀电位为-0.662 V (vs. SCE),3 种缓蚀剂的加入均能使钢的自腐蚀电位发生正移,且正移幅值随着缓蚀剂浓度的提升逐渐增加。咪唑啉缓蚀剂在测试环境中表现为阳极缓蚀剂^[39,41],主要通过控制材料表面的阳极反应来抑制腐蚀的发生。同时,缓蚀剂分子中碳链长度的增加,N80 钢自腐蚀电位的正移幅值成上升趋势,表明长的碳链有助于缓蚀剂抑制腐蚀的阳极反应过程,这与 EIS 的结果一致。通过 Tafel 拟合得到的自腐蚀电流密度随着缓蚀剂的加入或缓蚀剂浓度的提升而显著减小,表明缓蚀剂作用下 N80 钢的腐蚀速率下降。

通过 J_{corr} 计算得到的不同测试条件下的缓蚀剂缓蚀效率如表 3 所示,随着缓蚀剂浓度的提高或缓蚀剂分子中碳链长度的增加,缓蚀效率显著提高。电化学测试得到的缓蚀效率和失重法测得的缓蚀效率具有一致的变化趋势,具体数值的差异主要是由测试方法不同引起的。

2.4 腐蚀形貌与表面成分分析

通过 Raman 光谱测试研究 3 种碳链长度的缓蚀剂(10 mg/L)在 N80 钢材表面的吸附作用,结果如图 8 所示。腐蚀环境中未添加缓蚀剂时,N80 钢表面没有明显的咪唑啉缓蚀剂拉曼特征峰;然而,添加合成的 3 种不同碳链的咪唑啉缓蚀剂后,N80 钢表面的 Raman 光谱中出现多个咪唑啉缓蚀剂官能团的特征峰,且 Raman 光谱中咪唑啉特征峰的位置随碳链长度的增加变化较小。其中,1 662 cm⁻¹ 处的特征峰为咪

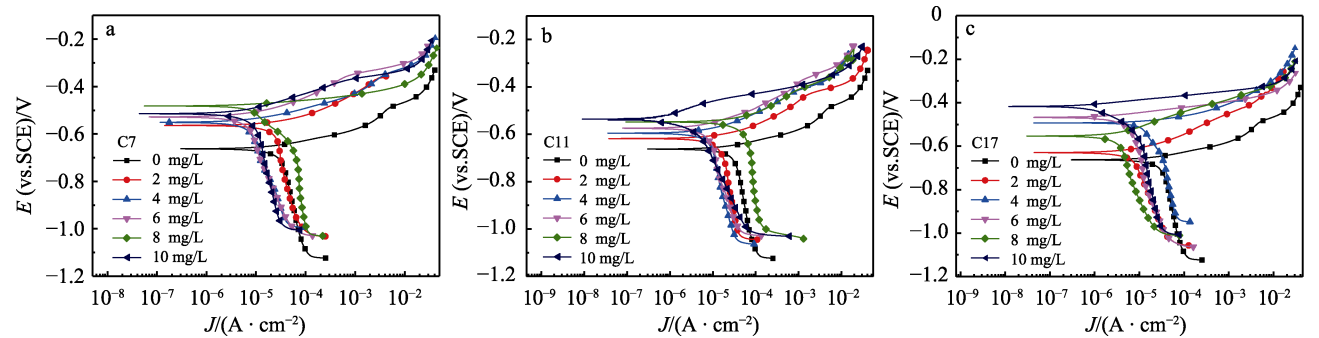


图 7 N80 钢在含不同浓度缓蚀剂的 CO₂ 驱油腐蚀环境中的极化曲线
Fig.7 Polarization curves of N80 steel with different concentrations of corrosion inhibitors in CO₂ driving oil corrosion environment.

表 3 极化曲线 (图 7) 中的电化学参数.

Tab.3 Electrochemical parameters in polarization curve (Fig.7)

Inhibitor	Concentration/ (mg·L ⁻¹)	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$IE/\%$
Without	0	-0.662	54.022	
C7	2	-0.564	41.746	22.72
	4	-0.551	33.899	37.25
	6	-0.528	26.305	51.31
	8	-0.482	23.402	56.68
	10	-0.514	20.746	61.59
C11	2	-0.618	27.368	49.34
	4	-0.595	20.244	62.52
	6	-0.584	14.64	72.90
	8	-0.591	11.726	78.29
	10	-0.535	10.437	80.68
C17	2	-0.629	16.368	69.71
	4	-0.493	10.544	80.48
	6	-0.467	7.85	85.46
	8	-0.553	6.668	87.65
	10	-0.41	4.861	91.01

唑啉分子中的 C=N 双键的伸缩振动峰^[42], 1 440 cm⁻¹ 处的特征峰是其 C—N 键的振动峰, 而 1 070 cm⁻¹ 处的峰为—CH₂NH₂ 中 C—N 键的特征峰^[43]. 图 8 中 Raman 光谱中的 3 个特征含 N 官能团表明 3 种咪唑啉缓蚀剂在钢材表面上成功吸附. 此外, Raman 光谱中 1 302 cm⁻¹ 处的特征峰表明碳钢表面有缓蚀剂吸附

膜中的一CH₂—基团^[44], 在 978、945、873 cm⁻¹ 处的几个弱的特征峰是缓蚀剂吸附膜中 C—C 键振动特征峰^[44]. 这些特征峰进一步证实了缓蚀剂在钢材表面的吸附. 缓蚀剂的吸附膜能够抑制腐蚀反应中的电荷转移步骤, 同时缓蚀剂分子中的疏水链能够有效屏蔽腐蚀性介质与钢材表面的接触.

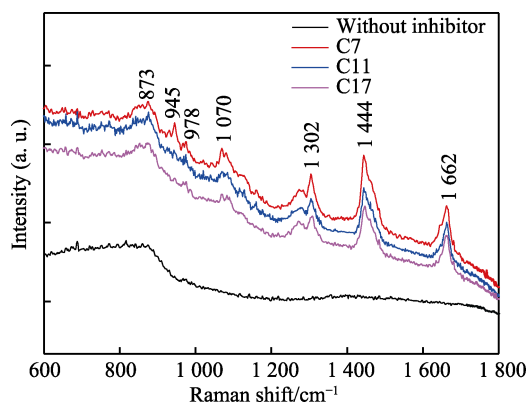
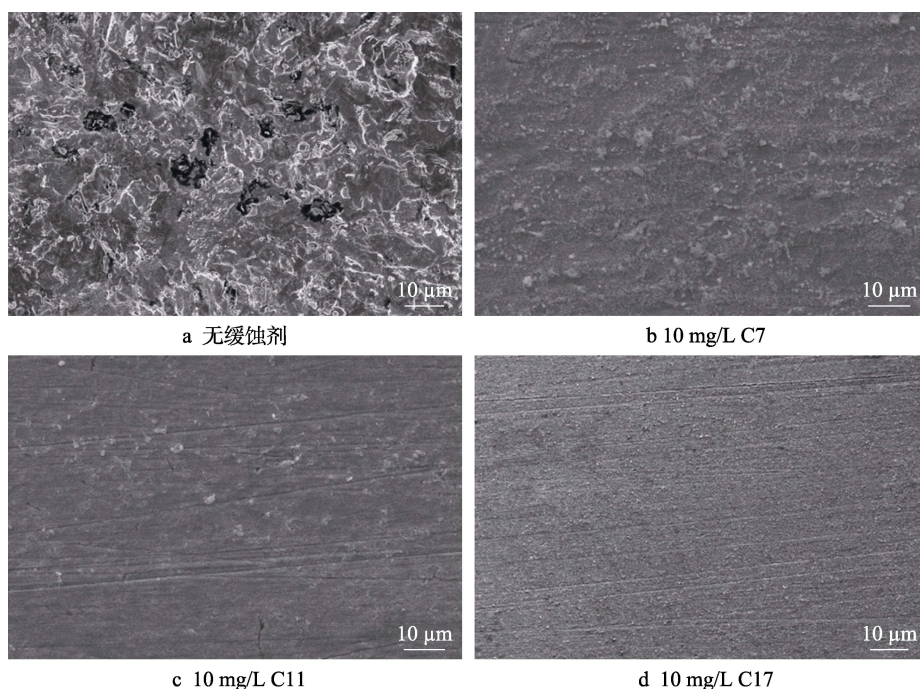


图 8 N80 钢在含缓蚀剂腐蚀介质中浸泡 48 h 后表面的 Raman 光谱

Fig.8 Raman spectrum of N80 steel surface immersed in corrosion environment with different corrosion inhibitors for 48 h

利用 SEM 观察 N80 钢在 CO₂ 驱腐蚀环境中添加合成的 3 种咪唑啉缓蚀剂后浸泡 48 h 后的微观形貌, 结果如图 9 所示. 图 9a 为 N80 钢在未添加缓蚀剂的溶液中表面形貌, 其表面具有大量凹槽的粗糙表面和点蚀坑, 表明 N80 钢材表面发生了严重腐蚀. 当溶

图 9 N80 钢在 CO₂ 驱腐蚀介质中浸泡 48 h 的 SEM 形貌Fig.9 SEM morphology of N80 steel immersed in CO₂ driving oil corrosion medium for 48 h:
a) No corrosion inhibitor; b) 10 mg/L C7; c) 10 mg/L C11; d) 10 mg/L C17

液中加入 3 种咪唑啉缓蚀剂后, 碳钢表面的腐蚀痕迹明显减少。随着缓蚀剂烷基链长的增长, 碳钢表面 SiC 砂纸打磨痕迹愈发明显, 碳钢的腐蚀程度逐渐降低; 在含有 10 mg/L C17 溶液中, 可清晰地观察到碳钢表面有打磨痕迹。EDS 结果如表 4 所示, 未添加缓蚀剂时, 碳钢表面仅分布有 Fe、C 和 O 元素; 当向溶液中添加 3 种缓蚀剂之后, 除了 Fe、C 和 O, 还在碳钢表面检测到 N 元素, 这是咪唑啉分子的特征元素。由于咪唑啉在 N80 表面吸附性能受烷基链长影响, 因此, N80 钢表面的 N 含量随着缓蚀剂烷基链长的增长而增加^[45]。因此, 溶液中含有相同分子数量的缓蚀剂分子时, 烷基链越长的咪唑啉缓蚀剂更容易吸附在碳钢表面, 并表现出最佳的腐蚀抑制效果。

表 4 图 9 中 N80 钢表面 EDS 测试结果
Tab.4 EDS test results of N80 steel surface in Fig.9

Sample	C	O	Fe	N	Total
Without	2.13	0.16	97.71	0	100
C7	2.25	0.11	97.49	0.15	100
C11	2.40	0.08	97.36	0.17	100
C17	2.11	0.09	97.60	0.20	100

3 结论

1) 失重试验和电化学测试结果表明, 本研究合成的具有不同碳链长度的咪唑啉缓蚀剂在 CO₂ 驱腐蚀环境中具有良好的缓蚀作用, 其中 10 mg/L 的 C11 和 C17 缓蚀剂对测试环境中 N80 钢的缓蚀效率达到近 95%。

2) 合成的咪唑啉缓蚀剂通过咪唑环向钢材表面提供孤对电子并吸附在钢材表面形成吸附膜。缓蚀剂通过限制腐蚀反应中的电子转移步骤抑制腐蚀的发生。缓蚀剂分子中的碳链能够形成疏水层, 防止腐蚀介质与钢材表面接触, 进一步抑制腐蚀的发生。

3) 碳链具有的推电子作用能够促进缓蚀剂的吸附作用, 随着缓蚀剂中碳链长度的增加, 缓蚀剂的吸附性能显著提升。同时随着碳链长度的提升, 形成的缓蚀剂吸附膜的疏水性能也有所提升。

参考文献:

[1] 李阳. 碳中和与碳捕集利用封存技术进展[M]. 北京: 中国石化出版社, 2021.
LI Yang. Progress in Carbon Neutralization and Carbon Capture, Utilization and Storage Technology[M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2021.

[2] ALLAL H, BELHOCINE Y, ZOUAOU E. Computational Study of some Thiophene Derivatives as Alum-

inium Corrosion Inhibitors[J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, 265: 668-678.

[3] ZHANG Zhe, LI Wen-wu, ZHANG Wei-peng, et al. Experimental, Quantum Chemical Calculations and Molecular Dynamics (MD) Simulation Studies of Methionine and Valine as Corrosion Inhibitors on Carbon Steel in Phase Change Materials (PCMS) Solution[J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, 272: 528-538.

[4] JAVIDPARVAR A A, NADERI R, RAMEZANZADEH B. L-Cysteine Reduced/Functionalized Graphene Oxide Application as a Smart/Control Release Nanocarrier of Sustainable Cerium Ions for Epoxy Coating Anti-Corrosion Properties Improvement[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 389: 122135.

[5] GUNASEGARAM D R, VENKATRAMAN M S, COLE I S. Towards Multiscale Modelling of Localised Corrosion[J]. International Materials Reviews, 2014, 59(2): 84-114.

[6] FEI Fei-long, HU Jie, WEI Jiang-xiong, et al. Corrosion Performance of Steel Reinforcement in Simulated Concrete Pore Solutions in the Presence of Imidazoline Quaternary Ammonium Salt Corrosion Inhibitor[J]. Construction and Building Materials, 2014, 70: 43-53.

[7] LI Y Z, XU N, GUO X P, et al. Inhibition Effect of Imidazoline Inhibitor on the Crevice Corrosion of N80 Carbon Steel in the CO₂-Saturated NaCl Solution Containing Acetic Acid[J]. Corrosion Science, 2017, 126: 127-141.

[8] YOO S H, KIM Y W, CHUNG K, et al. Synthesis and Corrosion Inhibition Behavior of Imidazoline Derivatives Based on Vegetable Oil[J]. Corrosion Science, 2012, 59: 42-54.

[9] MAZUMDER M A J, NAZAL M K, FAIZ M, et al. Imidazolines Containing Single-, Twin- and Triple-Tailed Hydrophobes and Hydrophilic Pendants (CH₂CH₂NH)_nH as Inhibitors of Mild Steel Corrosion in CO₂-0.5 M NaCl[J]. RSC Advances, 2016, 6(15): 12348-12362.

[10] AHMAD J R, CHE I M, BAMBANG A. A Review of CO₂ Corrosion Inhibition by Imidazoline-based Inhibitor[J]. ICPER 2014-4th International Conference on Production, Energy and Reliability Matec Web of Conferences, 2014, 13: 2261-236X.

[11] ZHANG Jun, QIAO Gui-min, HU Song-qing, et al. Theoretical Evaluation of Corrosion Inhibition Performance of Imidazoline Compounds with Different Hydrophilic Groups[J]. Corrosion Science, 2011, 53(1): 147-152.

[12] SOLOMON M M, UMOREN S A, OBOT I B, et al. Exploration of Dextran for Application as Corrosion Inhibitor for Steel in Strong Acid Environment: Effect of

- Molecular Weight, Modification, and Temperature on Efficiency[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(33): 28112-28129.
- [13] SOLOMON M M, UMOREN S A, QURASHI M A, et al. Effect of Alkyl Chain Length, Flow, and Temperature on the Corrosion Inhibition of Carbon Steel in a Simulated Acidizing Environment by an Imidazoline-Based Inhibitor[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2020, 187: 106801.
- [14] AZEEZ F A, AL-RASHED O A, ABDEL NAZEER A. Controlling of Mild-Steel Corrosion in Acidic Solution Using Environmentally Friendly Ionic Liquid Inhibitors: Effect of Alkyl Chain[J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, 265: 654-663.
- [15] LIN Bing, ZUO Yu. Corrosion Inhibition of Carboxylate Inhibitors with Different Alkylene Chain Lengths on Carbon Steel in an Alkaline Solution[J]. RSC Advances, 2019, 9(13): 7065-7077.
- [16] 尤龙, 刘金祥, 张军, 等. 咪唑啉缓蚀剂膜抑制腐蚀介质扩散行为的 MD 研究[J]. 化学学报, 2010, 68(8): 747-752.
- YOU Long, LIU Jin-xiang, ZHANG Jun, et al. MD Study of Imidazoline Corrosion Inhibition Membranes Restrains Corrosive Medium Diffusion Behaviors[J]. Acta Chimica Sinica, 2010, 68(8): 747-752.
- [17] 张军, 姜娟娟, 任振甲, 等. 1-(2-羟乙基)-2-烷基咪唑啉缓蚀剂在铁表面吸附的分子动力学模拟[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2010, 34(5): 159-163.
- ZHANG Jun, JIANG Juan-juan, REN Zhen-jia, et al. Molecular Dynamics Simulation on Adsorption Behavior of 1-(2-Hydroxyethyl)-2-Alkyl-Imidazoline Corrosion Inhibitor at Fe Surface[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2010, 34(5): 159-163.
- [18] 张军, 于维钊, 燕友果, 等. 咪唑啉缓蚀剂在 Fe(001) 表面吸附行为的分子动力学模拟[J]. 物理化学学报, 2010, 26(5): 1385-1390.
- ZHANG Jun, YU Wei-zhao, YAN You-guo, et al. Molecular Dynamics Simulation of the Adsorption Behavior of Imidazoline Corrosion Inhibitors on a Fe(001) Surface[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2010, 26(5): 1385-1390.
- [19] 赵桐, 赵景茂, 姜瑞景. 流速和碳链长度对咪唑啉衍生物在高压 CO₂ 环境中缓蚀性能的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2015, 35(2): 163-168.
- ZHAO Tong, ZHAO Jing-mao, JIANG Rui-jing. Effect of Flow Velocity and Carbon Chain Length on Corrosion Inhibition Performance of Imidazoline Derivates in High Pressure CO₂ Environment[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2015, 35(2): 163-168.
- [20] AZEEZ F A, AL-RASHED O A, ABDEL NAZEER A. Controlling of Mild-Steel Corrosion in Acidic Solution Using Environmentally Friendly Ionic Liquid Inhibitors: Effect of Alkyl Chain[J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, 265: 654-663.
- [21] FENG Li, ZHANG Sheng-tao, QIANG Yu-jie, et al. The Synergistic Corrosion Inhibition Study of Different Chain Lengths Ionic Liquids as Green Inhibitors for X70 Steel in Acidic Medium[J]. Materials Chemistry and Physics, 2018, 215: 229-241.
- [22] 张军, 胡松青, 王勇, 等. 1-(2-羟乙基)-2-烷基-咪唑啉缓蚀剂缓蚀机理的理论研究[J]. 化学学报, 2008, 66(22): 2469-2475.
- ZHANG Jun, HU Song-qing, WANG Yong, et al. Theoretical Investigation on Inhibition Mechanism of 1-(2-Hydroxyethyl)-2-Alkyl-Imidazoline Corrosion Inhibitors[J]. Acta Chimica Sinica, 2008, 66(22): 2469-2475.
- [23] 张军, 李中谱, 赵卫民, 等. 咪唑啉缓蚀剂缓蚀性能的理论研究[J]. 石油学报(石油加工), 2008, 24(5): 598-604.
- ZHANG Jun, LI Zhong-pu, ZHAO Wei-min, et al. Theoretical Study on Corrosion Inhibition Performance of Imidazoline Inhibitors[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2008, 24(5): 598-604.
- [24] JOVANCICEVIC V, RAMACHANDRAN S, PRINCE P. Inhibition of Carbon Dioxide Corrosion of Mild Steel by Imidazolines and Their Precursors[J]. Corrosion, 1999, 55(5): 449-455.
- [25] LÓPEZ D A, SIMISON S N, DE SÁNCHEZ S R. Inhibitors Performance in CO₂ Corrosion[J]. Corrosion Science, 2005, 47(3): 735-755.
- [26] WAZZAN N A. DFT Calculations of Thiosemicarbazide, Arylisothiocyanates, and 1-Aryl-2, 5-Dithiohydrazodicarbonylamides as Corrosion Inhibitors of Copper in an Aqueous Chloride Solution[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 26: 291-308.
- [27] SAHA S K, GHOSH P, HENS A, et al. Density Functional Theory and Molecular Dynamics Simulation Study on Corrosion Inhibition Performance of Mild Steel by Mercapto-Quinoline Schiff Base Corrosion Inhibitor[J]. Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures, 2015, 66: 332-341.
- [28] FRISCH M, TRUCKS G, SCHLEGEL H, et al. Gaussian 09 (Revision D.01) [J]. 2009,
- [29] JAWICH M W S, OWEIMREEN G A, ALI S A. Heptadecyl-Tailed Mono- and Bis-Imidazolines: A Study of the Newly Synthesized Compounds on the Inhibition of Mild Steel Corrosion in a Carbon Dioxide-Saturated Saline Medium[J]. Corrosion Science, 2012, 65: 104-112.
- [30] LIU X, OKAFOR P C, ZHENG Y G. The Inhibition of

- CO₂ Corrosion of N80 Mild Steel in Single Liquid Phase and Liquid/Particle Two-Phase Flow by Aminoethyl Imidazoline Derivatives[J]. *Corrosion Science*, 2009, 51(4): 744-751.
- [31] LIN Bing, WANG Ji-xing, ZHANG Hai-long, et al. Self-Healing Performance of Ethyl-Cellulose Based Supramolecular Gel Coating Highly Loaded with Different Carbon Chain Length Imidazoline Inhibitors in NaCl Corrosion Medium[J]. *Corrosion Science*, 2022, 197: 110084.
- [32] KONG Xiang-jun, QIAN Cheng-duo, FAN Wei-yu, et al. Experimental and QSAR Study on the Surface Activities of Alkyl Imidazoline Surfactants[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2018, 1156: 164-171.
- [33] XU Wei-ting, WEI Jiang-xiong, YANG Zhen-guo, et al. Feasibility and Corrosion Inhibition Efficacy of Zeolite-Supported Lauric Acid Imidazoline as Corrosion Inhibitor in Cementitious Mortar[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 250: 118861.
- [34] LIN Bing, ZUO Yu. Corrosion Inhibition of Carboxylate Inhibitors with Different Alkylene Chain Lengths on Carbon Steel in an Alkaline Solution[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(13): 7065-7077.
- [35] ABDEL NAZEER A, ALLAM N K, YOUSSEF G I, et al. Effect of Glycine on the Electrochemical and Stress Corrosion Cracking Behavior of Cu₁₀Ni Alloy in Sulfide Polluted Salt Water[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(14): 8796-8802.
- [36] ZHANG Fan, TANG Yong-ming, CAO Zi-yi, et al. Performance and Theoretical Study on Corrosion Inhibition of 2-(4-Pyridyl)-Benzimidazole for Mild Steel in Hydrochloric Acid[J]. *Corrosion Science*, 2012, 61: 1-9.
- [37] ZHU Yuan-qiang, SUN Qing-qing, WANG Yuan, et al. Molecular Dynamic Simulation and Experimental Investigation on the Synergistic Mechanism and Synergistic Effect of Oleic Acid Imidazoline and L[J]. *Corrosion Science*, 2021, 185: 109414.
- [38] LÓPEZ D A, SIMISON S N, DE SÁNCHEZ S R. The Influence of Steel Microstructure on CO₂ Corrosion. EIS Studies on the Inhibition Efficiency of Benzimidazole[J]. *Electrochimica Acta*, 2003, 48(7): 845-854.
- [39] ORMELLESE M, LAZZARI L, GOIDANICH S, et al. A Study of Organic Substances as Inhibitors for Chloride-Induced Corrosion in Concrete[J]. *Corrosion Science*, 2009, 51(12): 2959-2968.
- [40] PIRHADY TAVANDASHTI N, MOLANA ALMAS S, ESMAEILZADEH E. Corrosion Protection Performance of Epoxy Coating Containing Alumina/PANI Nanoparticles Doped with Cerium Nitrate Inhibitor on Al-2024 Substrates[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 152: 106133.
- [41] ZHANG Jun, QIAO Gui-min, HU Song-qing, et al. Theoretical Evaluation of Corrosion Inhibition Performance of Imidazoline Compounds with Different Hydrophilic Groups[J]. *Corrosion Science*, 2011, 53(1): 147-152.
- [42] AAYISHA S, RENUGA DEVI T S, JANANI S, et al. DFT, Molecular Docking and Experimental FT-IR, FT-Raman, NMR Inquisitions on “4-Chloro-N-(4, 5-Dihydro-1H-Imidazol-2-Yl)-6-Methoxy-2-Methylpyrimidin-5-Amine”: Alpha-2-Imidazoline Receptor Agonist Antihypertensive Agent[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2019, 1186: 468-481.
- [43] KEEFE C D, PICKUP J E. Infrared Optical Constants, Dielectric Constants, Molar Polarizabilities, Transition Moments, Dipole Moment Derivatives and Raman Spectrum of Liquid Cyclohexane[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2009, 72(5): 947-953.
- [44] JOE I H, KOSTOVA I, RAVIKUMAR C, et al. Theoretical and Vibrational Spectral Investigation of Sodium Salt of Acenocoumarol[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2009, 40(8): 1033-1038.
- [45] GOURON A, LE MAPIHAN K, CAMPEROS S, et al. New Insights in Self-Assembled Monolayer of Imidazolines on Iron Oxide Investigated by DFT[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 456: 437-444.

责任编辑: 万长青