二氧化碳缓蚀剂的研究进展

王欣彤[1a,2]，杨江[1a*]，陈旭[1b]

（1.辽宁石油化工大学 a.石油化工学院 b.石油天然气工程学院，辽宁 抚顺 113001；
2.中国石油大学（华东） 化学化工学院，山东 青岛 266000）

摘要：为了有效应对全球气候变暖达到碳中和的目标，碳捕集、利用与封存（CCUS）技术被大力推广和应用。CCUS 过程，油气开发和集输过程始终面临着严重的二氧化碳（CO_2）腐蚀问题。CO_2 腐蚀会带来严重的经济损失、环境污染和人身安全等问题。相比于采用昂贵的合金材料防腐措施，在普通碳钢基础上添加缓蚀剂是应对 CO_2 腐蚀较为简单、经济的防腐方法之一。总结了近几年不同类型 CO_2 缓蚀剂的研究进展，包括传统的含有 N、O、S、P 等杂原子的有机缓蚀剂，含有杂环的有机缓蚀剂，具有两亲性的表面活性剂类缓蚀剂，新型无机纳米材料类缓蚀剂（如石墨烯、碳量子点、离子液体和金属配合物等），以及植物提取物、氨基酸、天然油和生物聚合物等天然型绿色环保缓蚀剂。分析了这些不同缓蚀剂的优缺点和适用性，并讨论了这些缓蚀剂的研究现状。同时，总结了缓蚀剂构效关系和协同效应的研究热点及其存在的问题。最后针对这些不同缓蚀剂的特点和研究现状，对未来 CO_2 缓蚀剂的研究方向进行了分析与展望。

关键词：二氧化碳腐蚀；缓蚀剂；表面活性剂；协同增效

中图分类号：TG174 **文献标志码：**A **文章编号：**1001-3660(2024)11-0117-10

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.11.010

Research Progress on Carbon Dioxide Corrosion Inhibitor

***WANG Xintong*[1a,2], *YANG Jiang*[1a*], *CHEN Xu*[1b]**

(1. a. School of Petrochemical Engineering, b. College of Petroleum and Natural Gas Engineering, Liaoning Petrochemical University, Liaoning Fushun 113001, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, China University of Petroleum (East China), Shandong Qingdao 266000, China)

ABSTRACT: Carbon capture, utilization and storage (CCUS) technology has been widely applied in order to effectively deal with global warming and achieve the goal of carbon neutrality. CCUS processes, oil and gas development, gathering and transportation are always faced with serious carbon dioxide (CO_2) corrosion problems. CO_2 corrosion will bring serious economic losses, environmental pollution and personal safety problems. Compared with corrosion resistance alloys, addition of corrosion inhibitors to carbon steel is one of the most flexible, economical and easy to operate anti-corrosion methods to cope with CO_2 corrosion. In this paper, the research progress of different types of carbon dioxide corrosion inhibitors was reviewed. CO_2 corrosion inhibitors were classified according to organic and inorganic compounds. At present, organic corrosion inhibitors were widely used and mature in research. Firstly, the research progress of organic corrosion inhibitors containing heteroatoms

收稿日期：2022-11-11；**修订日期：**2023-01-13

Received：2022-11-11；**Revised：**2023-01-13

基金项目：“兴辽英才”计划项目（XLYC1902053）

Fund：The Liaoning Revitalization Talents Program (XLYC1902053)

引文格式：王欣彤，杨江，陈旭. 二氧化碳缓蚀剂的研究进展[J]. 表面技术, 2024, 53(11): 117-126.

WANG Xintong, YANG Jiang, CHEN Xu. Research Progress on Carbon Dioxide Corrosion Inhibitor[J]. Surface Technology, 2024, 53(11): 117-126.

*通信作者（Corresponding author）

such as N, O, S and P, organic corrosion inhibitors containing heterocyclic rings and amphiphilic surfactants were discussed. The advantages, disadvantages and applicability of these organic corrosion inhibitors were reviewed, and the current state of art in research of these inhibitors was discussed. Synthesis of organic compounds containing N, O, S, P heteroatoms and unsaturated bonds such as aromatic rings was the target and direction of the synthesis of CO_2 organic corrosion inhibitors. Most efficient CO_2 organic corrosion inhibitors were essentially surfactants. The amphiphilicity of surfactants was an advantage as corrosion inhibitors. However, these classical organic corrosion inhibitors were often toxic or useful in high doses. Green, non-toxic, environmental protection was also one of the indicators to measure the quality of corrosion inhibitors. Recently, some emerging inorganic materials began to be used as CO_2 corrosion inhibitors. Then, some green inhibitors, such as new inorganic nanomaterial corrosion inhibitors (graphene, carbon quantum dots, ionic liquids and metal complexes), as well as plant extracts, amino acids, natural oils and biopolymers were discussed. Inorganic and nano materials were gradually used as CO_2 corrosion inhibitors, which was a new direction of corrosion inhibitor research. The effect of plant extract as CO_2 corrosion inhibitor was not good and still controversial. The existing single corrosion inhibitor often could not reach the ideal effect. Therefore, it was particularly important to study the structure-activity relationship of CO_2 corrosion inhibitors and the synergistic compounding of CO_2 corrosion inhibitors. The focus of the research on the structure-function relationship, synergistic effect of corrosion inhibitors and its existing problems were reviewed. A variety of polar groups provided more possibilities for the future study of the structure-activity relationship of CO_2 corrosion inhibitors. The structure-activity relationship of a corrosion inhibitor or even a class of corrosion inhibitors needed further study. It was far from enough to only focus on the ratio and effectiveness of a single formula and the mechanism of macroscopic adsorption film level. The addition of quantum mechanical calculation and molecular dynamics simulation could better explore the mechanism of corrosion inhibitor collaborative adsorption and corrosion inhibition from the molecular, atomic or even electronic level. Finally, according to the characteristics and research status of these different corrosion inhibitors, the future research direction of CO_2 corrosion inhibitors was summarized and proposed.

KEY WORDS: carbon dioxide corrosion; corrosion inhibitor; surfactants; synergistic effect

碳捕集、利用与封存（CCUS）技术是有效降低 CO_2 排放量、减缓全球变暖、实现长期减碳减排的重要措施和必要选择[1]。在 CCUS 过程中涉及到的碳捕集设备、运输管道等设备面临着 CO_2 腐蚀的威胁[2-3]。此外，为了满足全球持续增加的油气需求量，目前 CO_2 的主要利用环节之一是将 CO_2 与采出水等一起回注到井内用来提高油气的采收率（EOR、EGR）[4]，再加上地下储层自带的 CO_2 会作为油气的伴生气被一起开采出来，因此 CO_2 腐蚀也是广泛存在于油气开采、集输以及采出水的储存等油气作业的各个环节，可以说无处不在[5-6]。CO_2 腐蚀不仅会带来全面腐蚀，而且还会造成局部腐蚀[7]。局部腐蚀很难检测、预测和进行及时的保护。因此，CO_2 腐蚀会带来巨大的经济损失、环境污染和安全问题[8]。添加缓蚀剂是应对 CO_2 腐蚀最为灵活且经济的防腐方法[9]。用于抑制 CO_2 腐蚀的缓蚀剂可以分为传统有机缓蚀剂和绿色缓蚀剂。本文综述了近年来 CO_2 缓蚀剂的研究进展，分析了不同类型缓蚀剂的优缺点和适用性，并对未来 CO_2 缓蚀剂研究方向进行展望。

1 有机 CO_2 缓蚀剂

传统的有机 CO_2 缓蚀剂多为含有 N、O、S 和 P 等杂原子或芳香环的有机化合物[6-10]。杂原子以及芳香环等作为缓蚀剂分子的吸附位点，可以使缓蚀剂化学吸附在钢表面，阻隔钢表面与腐蚀性介质接触，从而达到良好的缓蚀作用[5]。CO_2 缓蚀剂的设计与合成也大多以吸附位点为目标要素。一些表面活性剂也是重要的有机 CO_2 缓蚀剂。

1.1 含 N 原子的 CO_2 缓蚀剂

含 N 原子的 CO_2 缓蚀剂主要有咪唑啉类、有机胺类、季铵盐类、席夫碱化合物以及含 N 杂环类等。其中咪唑啉及其衍生物具有热稳定性好、毒性小等优点，是在国内外油气田中应用最广泛的缓蚀剂[11]。

咪唑啉及其衍生物结构如图 1 所示，主要由五元杂环、侧链 R_1 和疏水尾链 R_2 构成。从咪唑啉的基本结构出发，对 R_1 和 R_2 两部分结构进行设计和改性，丰富了咪唑啉类缓蚀剂的多样性[12-13]，因此一直都是缓蚀剂理论研究的热点。Zheng 等[12]通过巯基丙酸改性咪唑（OI）的 R_1 侧链得到巯基丙酸咪唑（MOI），并研究了它们在含 CO_2 溶液中的缓蚀剂性能。结果表明，由于 MOI 中的巯基可以作为强大的吸附位点，有效提高了 MOI 的吸附能，因此 MOI 比 OI 具有更好的缓蚀性能。但咪唑啉存在使用剂量大、特殊复杂腐蚀条件（高温、超临界、局部腐蚀、粗糙度较高和带有腐蚀产物的钢）下效率显著降低甚至失效等问题[14-17]。Shamsa 等[16-17]研究了在 80 ℃ CO_2 饱和的

氯化钠溶液中咪唑啉（IM）缓蚀剂对 X65 碳钢全面腐蚀和局部腐蚀缓蚀行为以及不同腐蚀产物对 IM 缓蚀效果的影响。结果表明，IM 可以有效抑制 X65 碳钢全面腐蚀，但对局部腐蚀的抑制效果不好。X65 碳钢表面含有不同腐蚀产物（富 Fe_3C、部分 $FeCO_3$、完全 $FeCO_3$）时，IM 的缓蚀效率都明显下降。

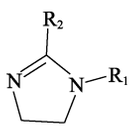

图 1　咪唑啉基本结构
Fig.1 Basic structure of imidazoline

有机胺类缓蚀剂和季铵盐类缓蚀剂在抑制 CO_2 腐蚀的同时防止微生物腐蚀（MIC），达到双重防腐的效果[18]。Feng 等[19]和刘宏伟等[20]先后研究了季铵盐聚丙烯酰胺和十二胺缓蚀剂在 CO_2 和微生物共存条件下的缓蚀作用。结果表明，十二胺可以很好地抑制 CO_2 腐蚀和 MIC，而聚丙烯酰胺只能抑制 CO_2 腐蚀，不能完全抑制 MIC。季铵盐类缓蚀剂大多为咪唑啉季铵盐，由于 N^+对金属表面有强烈的吸附作用，所以咪唑啉季铵盐的缓蚀性能比咪唑啉好。赵景茂等[21]分别制备了 3 种咪唑啉季铵盐缓蚀剂并对比了它们在 CO_2 腐蚀环境中对 Q235 钢的缓蚀性能。结果表明：咪唑啉季铵盐比咪唑啉具有更好的缓蚀效果。

含 N 杂环类缓蚀剂（如苯并咪唑衍生物、嘧啶衍生物等）具有良好的 CO_2 缓蚀性能。Ikenna 等[22-23]评估了 2-(2-吡啶基)苯并咪唑（2PB）作为 X60 钢在 NACE ID196 盐水中的绿色 CO_2 缓蚀剂的有效性，发现 2PB 可利用苯并咪唑上的 N—H 基团吸附到表面，有效抑制局部腐蚀。Hou 等[24-26]研究了嘧啶衍生物（DABTP）对 N80 碳钢在常温常压和超临界 CO_2 油田采出水中的缓蚀效果，结果表明，DABTP 对碳钢具有较高的缓蚀性能。

1.2　含 O 原子 CO_2 缓蚀剂

仅含有 O 原子的小分子 CO_2 有机缓蚀剂较少，而且这些缓蚀剂单独使用时缓蚀效率并不高。较高效的缓蚀剂分子中，O 原子往往和其他杂原子或者芳香环同时存在。Javidi 等[27]研究了乙二醇（MEG）在 50 ℃盐溶液中对 X52 钢 CO_2 腐蚀的缓蚀性能。结果表明，在添加 90%（质量分数）MEG 时，缓蚀剂效率仅为 82%。但一些大分子甚至高分子的仅含 O 化合物也被报道是有效的绿色环保缓蚀剂。Zhao 等[28]合成了 2 种壳聚糖衍生物作为 P110 钢 CO_2 腐蚀的绿色缓蚀剂。结果表明，2 种壳聚糖衍生物都能在钢表面形成疏水保护膜，保护钢免受 CO_2 腐蚀。Singh 等[29]研究了生物大分子麦芽糊精（MDL）对 P110 钢在 50 ℃ CO_2 饱和的 NACE ID196 盐水溶液中的缓蚀作用。结果表明，MDL 是有效的环境友好型 CO_2 缓蚀剂，当添加量为 400 mg/L 时，缓蚀效率达到 92%。

1.3　含 S 和 P 原子的 CO_2 缓蚀剂

一般认为杂原子的电负性越低，缓蚀效率越好[30-31]。理论上，由于含 S 和 P 原子的缓蚀剂比含 N 和 O 原子的电负性低，因此其缓蚀效果要优于含有 N 和 O 原子的缓蚀剂。目前关于含有 S 和 P 原子的缓蚀剂研究相对较少，也是合成设计 CO_2 缓蚀剂的一个重要着手点。

含有 S 原子的 CO_2 缓蚀剂分子中多以—SH 基团、C═S 键而有效，但对于有效性的根源目前还未有定论。一些研究者认为含有巯基的分子形成了不溶性的配合物保护金属[32]，也有研究者认为含有 S 的头基强烈吸附在金属表面使其免受腐蚀[33]。Cen 等[34]研究了 2-巯基苯并噻唑（MBTH）对碳钢的 CO_2 缓蚀性能，发现在超临界 CO_2 体系中，MBTH 通过噻唑环外的 S 原子和环内的 N 原子化学吸附到钢表面起到缓蚀作用；而在非超临界 CO_2 体系中，MBTH 通过化学和物理作用吸附到钢表面保护碳钢免受腐蚀（如图 2 所示）。Belarbi 等[35]研究了癸硫醇在 1% NaCl 的 CO_2 饱和溶液中的缓蚀机理，发现癸硫醇在钢表面并未形成 Fe—S 键，缓蚀机理是物理沉积作用。虽然—SH 基团表现出较强的缓蚀性能，但一些含巯基的小分子有机化合物（如硫脲、巯基乙醇、巯基乙酸、半胱氨酸等）在单独用作缓蚀剂时，效果并不好，只有被用作协同复配助剂与其他缓蚀剂增效联合使用才能取得很好的效果[36-37]。

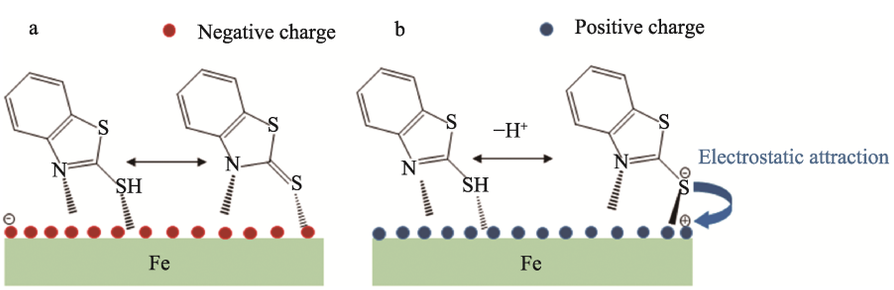

图 2　MBTH 在非超临界（a）和超临界（b）条件下的吸附模拟[35]
Fig.2 Adsorption simulation of MBTH under non-supercritical (a) and supercritical conditions (b)[35]

含有 P 原子的 CO_2 缓蚀剂多为磷酸盐[R-PO_3H_2]或磷酸酯[R-PO_3R_2]，它们作为锚定基团使缓蚀剂分子强烈吸附到钢或带有腐蚀产物的钢表面。因此，对含氧的 CO_2 腐蚀体系也具有较好的缓蚀效果。Hu 等[38]使用双(2-乙基己基)磷酸酯（BEP）来抑制溶液中 CO_2/O_2 腐蚀，并探究了其缓蚀机理。结果表明，BEP 可以通过形成 P—O—Fe 键和 P—Fe 键与铁和腐蚀产物相互作用，生成阻挡层，从而提供良好的保护性能。

1.4　表面活性剂类 CO_2 缓蚀剂

表面活性剂的两亲性使其容易通过缔合和包裹烃链的方式，在溶液-钢界面处吸附并覆盖，从而阻碍钢与腐蚀性溶液接触[39]，是有效的活性缓蚀剂成分之一。很多有机缓蚀剂的本质就是表面活性剂，比如常用的咪唑啉等。基于表面活性剂的两亲性特点对缓蚀剂进行改性和修饰往往具有很好的效果[40]。双子表面活性剂的结构如图 3 所示，2 种表面活性剂单体通过刚性或者柔性的间隔基团共价连接在一起，包含 2 个亲水基团和至少 2 个疏水基团，因此具有较高的临界胶束浓度、较好的表面性质和较低的表面能，在钢表面的吸附缓蚀性能尤为突出。赵景茂等[41]合成了 4 种不同链长的 *n*-3OH-*n*（*n*=12、14、16、18）型双子表面活性剂，并研究了其在 CO_2 饱和盐溶液中的缓蚀性能。结果表明，*n*-3OH-*n* 是一类效果较好的混合型缓蚀剂。本课题组研制了一种适用于油水两相腐蚀体系的高效双子咪唑啉缓蚀剂，在很小的使用剂量下就可以确保其在钢表面持久性成膜，有效地抵抗 CO_2 腐蚀[42]。对于表面活性剂用作缓蚀剂的研究大多采用常规的试验方法，如失重、电化学以及传统表征等，大多都忽略了表面活性剂自身特殊的物理化学性质及其在溶液中的变化状态。而表面活性剂的性质、表面活性剂与钢的相互作用以及周围的溶液环境决定了吸附和缓蚀的程度[40]。本课题组研究了阳离子表面活性剂-油酸咪唑啉（OIM）与阴离子表面活性剂-烷基磷酸酯（APE）协同复配在饱和 CO_2 盐溶液中的自组装结构及其在稀溶液中在金属表面的黏附参数与其缓蚀性能的关系。研究表明，当混合表面活性剂作为缓蚀剂时，表面活性剂的缓蚀作用与其自身的物理化学性质及其在溶液/金属表面的自组装结构有关。OIM 和 APE 在 CO_2 盐溶液中会形成如图 4 所示的双阴离子混合物，在 N80 钢表面自组装形成致密的层状液晶结构的缓蚀剂膜，进而有效地抑制 CO_2 腐蚀[43]。

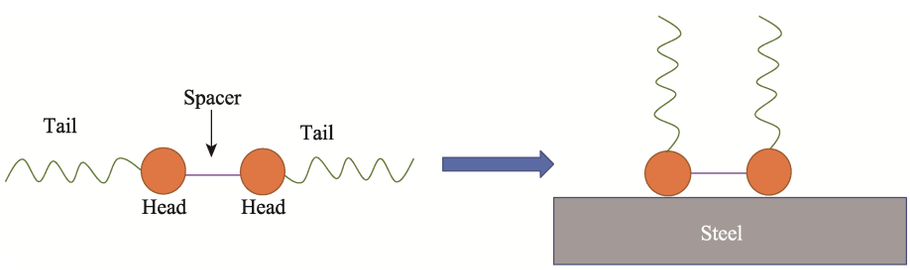

图 3　双子表面活性剂结构及其在钢表面的吸附构型

Fig.3 Structure of Gemini surfactant and its adsorption configuration on steel surface

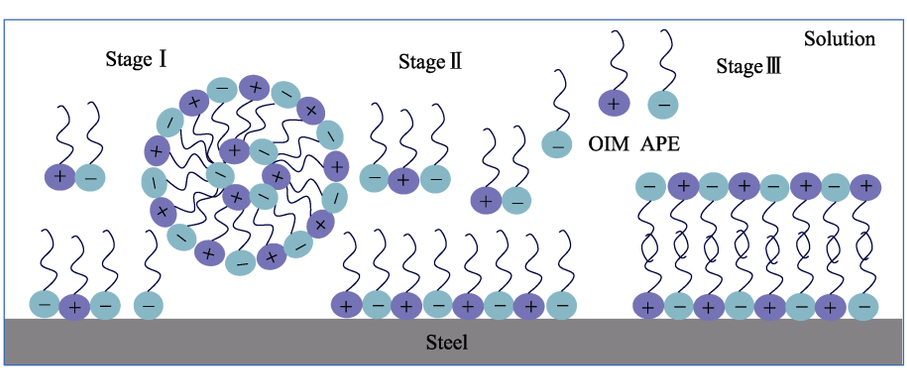

图 4　OIM 和 APE 在 N80 碳钢表面自组装成膜过程[43]

Fig.4 Self-assembly process of OIM and APE on N80 carbon steel surface[43]

2　绿色 CO_2 缓蚀剂

随着“绿色化学”环保理念的深入人心，环境友好性也成为缓蚀剂选择的重要指标之一[44]。大多数传统的有机缓蚀剂本身或者在制备过程中会对环境产生危害，这促使研究人员在其他领域寻找经济环保、可生物降解的环境友好型绿色缓蚀剂。环境友好型绿色缓蚀剂有很多种，根据缓蚀剂的制备方法可分为天然型和合成的环境友好型缓蚀剂。

合成绿色缓蚀剂是使用有机和无机等非天然物质合成得到的缓蚀剂。像前面提到的绿色有机缓蚀剂

以及表面活性剂等都是合成得到的绿色高效有机缓蚀剂。一些新兴的无机材料，如石墨烯、碳量子点、离子液体和金属配合物等，都被用于绿色 CO_2 缓蚀剂研究[45-46]。Li 等[47]合成了粒径为 4~8 nm 的 N 掺杂碳量子点（N-CQDs）荧光缓蚀剂并研究了其对 N80 钢在 3% NaCl 饱和 CO_2 溶液中的缓蚀性能。结果表明，N-CQDs 可以在钢表面形成吸附膜，阻碍 Cl^- 和铁接触，进而延缓腐蚀。Cen 等[48]合成了功能化氧化石墨烯（FGO），并对其作为碳钢 CO_2 缓蚀剂进行了研究。结果表明，FGO 可以通过官能团吸附在碳钢上，并通过层状纳米颗粒在金属表面形成疏水覆盖层，对金属具有保护作用。

天然环境友好型绿色缓蚀剂有植物提取物、氨基酸、天然油和生物聚合物等，都是基于医药健康、食品安全等其他领域研究而合成得到的绿色高效缓蚀剂[49-51]。银杏叶、果、柚子皮、咖啡甘蔗渣以及陈皮等都已被用作 CO_2 腐蚀体系中的缓蚀剂[52-55]，但这些缓蚀剂的缓蚀效率大多为 70%~85%，且所需要添加的剂量较大，因此植物提取物直接用作 CO_2 缓蚀剂还存在很大的争议。但植物提取物改性后缓蚀效果会大大提高。Tantawy 等[56]以天然胡椒提取物为原料，改性得到了 3 种阳离子表面活性剂，并研究其对 C1018 钢管道在含 CO_2 的 3.5% NaCl 溶液中的缓蚀能力，结果表明，所制备的天然表面活性剂的缓蚀效率为 96.7%~98.9%，具有较好的缓蚀作用。生物聚合物如壳聚糖及其衍生物、纤维素、瓜尔胶以及葡萄糖及其衍生物等生物分子，开辟了生物聚合物作为环保型缓蚀剂研究的新视角[57-58]。与小分子缓蚀剂不同，这些聚合物具有更好的成膜能力、多功能的化学性质、高的表面积和多个吸附中心等优点，能显著提高缓蚀剂膜的保护性能，更有效缓解钢的腐蚀。

3　CO_2 缓蚀剂的构效关系

缓蚀剂的构效关系也一直是 CO_2 缓蚀剂研究的重点。以前的构效关系研究主要集中在咪唑啉及其衍生物上，多以 R_1 亲水基团和 R_2 疏水基团为主要研究位点。对于 R_1 部分，不同极性基团对缓蚀剂分子的缓蚀效能具有不同的影响。刘瑕等[59]采用电化学方法比较了静态和动态条件下氨乙基咪唑啉和羟乙基咪唑啉的缓蚀作用，发现羟乙基咪唑啉无论是在静态还是在动态条件下的缓蚀作用都好于氨乙基咪唑啉的效果。但赵景茂等[60]研究表明，当咪唑啉环上引入氨乙基后，缓蚀效果变好，而引入羟乙基后，缓蚀效果变差。低流速（0.3、0.6 m/s）时，侧链中含有 1 个或 2 个氨基乙烯单元的咪唑啉缓蚀剂的缓蚀效果最好，而在高流速（5.5 m/s）条件下，含有多个氨基乙烯单元的咪唑啉缓蚀剂的缓蚀效果最好。针对 R_2 部分，研究多集中在疏水烷基链的碳数上。刘瑕等[61]在静态和动态条件下分别研究了烷基链碳数为 4、9、11、17 的咪唑啉对碳钢在饱和 CO_2 溶液中的缓蚀效果。结果表明，碳数为 9 的咪唑啉在静态和动态下的缓蚀性能均最佳。张军等[62]研究了含碳数为 7~21 的烷基咪唑啉在 Fe 及 $FeCO_3$ 表面的吸附行为，发现烷基链碳数增加，缓蚀剂与金属表面的结合力增强，缓蚀作用增强。但当烷基链碳数大于 17 时，由于水分子强烈的溶剂化作用会导致缓蚀剂分子发生严重的扭曲变形，进而影响缓蚀剂分子在金属表面上的吸附。基于咪唑啉这些疏水基团和亲水基团构效关系的研究，给研究人员带来了很多启发和思考。目前，对于一种或者一类 CO_2 缓蚀剂及其衍生物的研究往往也会考虑构效关系的影响[63-66]。Tantawy 等[56]以天然胡椒素为原料，合成了链长为 8、10、12 的 3 种新型阳离子表面活性剂（PGS-8、PGS-10、PGS-12），并研究了它们在 CO_2-3.5%NaCl 环境下对 C1018 钢的缓蚀能力。结果表明，随着疏水链长度的增加，缓蚀能力增加。Juárez 等[63]合成了 3 个不同链长的两性离子化合物（LZW-B12、LZW-B16、LZW-B18），并评价了它们作为 AISI-1018 碳钢 CO_2 缓蚀剂的缓蚀性能。结果表明，LZW-B16 分子的缓蚀效果最佳。Alareeqi 等[65]选取了如图 5 所示的 3 种缓蚀剂 TEPA、iTEPA 和 HC-iTEPA，用来系统地研究烷基、N 垂基、咪唑啉和苯环对缓蚀剂吸附行为的影响。结果表明，iTEPA 和 HC-iTEPA 分子通过其异芳环吸附在 Fe 表面，而 TEPA 的吸附是通过结构中的活性氮原子发生。iTEPA 和 HC-iTEPA 与 Fe 的吸附强度更大。除了氨基和羟基及其同分异构，极性基团还有很多，可以分为碱性和酸性极性基团。氨基、亚氨基、叔胺基或杂环氮化物、羟基、羰基、醚基、硫醚基等均属于碱性极性基团。酸性极性基团包含羧基、磺酸基、膦酸基、肟基、巯基以及三键等。这些不同的极性基团对缓蚀剂构效关系的影响还需要进一步研究。

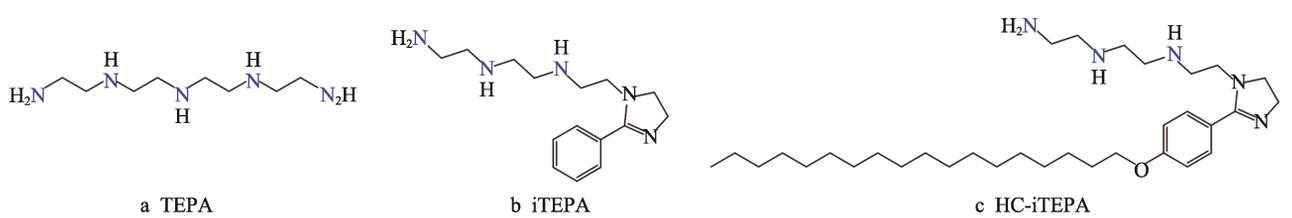

图 5　TEPA（a）、iTEPA（b）和 HC-iTEPA（c）分子的化学结构[65]

Fig.5 Chemical structure of TEPA (a), iTEPA (b) and HC-iTEPA (c)[65]

4 CO_2缓蚀剂的协同增效作用

添加单一缓蚀剂往往达不到预期的缓蚀效果[56]，缓蚀剂的协同效应可以减少缓蚀剂的用量并解决单一缓蚀剂缓蚀效果不好的问题，因此受到研究人员的广泛关注[66]。在含有 CO_2 的腐蚀体系中，缓蚀协同效应的研究报道有很多，卤素离子，含有 N、S、O 以及 P 等原子的有机物，两亲性表面活性剂，无机缓蚀剂以及植物型缓蚀剂等互相之间协同作用都是具有可行性的缓蚀配方[67-72]。其中咪唑啉类缓蚀剂作为主体，其他化合物作为增效剂的研究报道较多[73-74]。Zhang 等[36]采用电化学技术和表面分析方法，研究了在 60 ℃下 CO_2 饱和的 3.5%NaCl 溶液中 IM 和 L-半胱氨酸（CYS）作为碳钢缓蚀剂的协同作用。结果表明，混合缓蚀剂的缓蚀性能优于单独缓蚀剂。当添加 50 mg/L IM + 10 mg/L Cys 时，混合缓蚀剂的缓蚀率为 90.9%。XPS 结果表明，CYS 优先吸附在碳钢表面，IM 再进行吸附。张晨等[76]研究了 CO_2 饱和 3.5% NaCl 溶液中，咪唑啉季铵盐（IAS）与十二烷基磺酸钠（SDSH）、十二烷基苯磺酸钠（SDBS）以及十二烷基硫酸钠（SDSL）3 种阳离子表面活性剂对 Q235 钢的缓蚀协同效应。结果表明：IAS 与 SDSH、SDBS 之间具有较好的缓蚀协同效应，但与 SDSL 之间则存在明显的拮抗效应[76]。可见，目前大多协同复配的研究集中在最佳复配比或者复配的有效性上。相比于单一配方的最佳配比和有效性，协同复配的机理是更具有深远意义的。吕战鹏等[77]研究发现咪唑啉和硫脲有协同效应，它们将两者的协同效应归因于特性吸附。但赵景茂等[78]研究了咪唑啉衍生物类缓蚀剂（OIMQ）与硫脲（TU）之间的共同作用并提出了双层膜理论。OIMQ 与 TU 在 CO_2 体系中复配使用时，缓蚀剂在金属表面形成了一种致密的双层结构，内层以 TU 为主，外层主要是 OIMQ。赵景茂等[72]采用失重法和动态电位极化技术，结合 XPS 分析研究了油基咪唑啉（OIM）和苯甲酸钠（SB）在饱和 CO_2 溶液中对低碳钢的缓蚀机理。结果表明，OIM 和 SB 分步吸附，首先 OIM 被质子化带正电荷，以咪唑环中的 N3 原子吸附在带有负电荷的钢表面。随后，SB 以 $phCOO^-$吸附在金属表面，使缓蚀剂膜更致密。张晨峰等[67]研究了双咪唑啉（PMA）与 2-巯基乙醇（MAT）在 CO_2/O_2 环境中对碳钢的协同缓蚀作用及机理。结果表明，PMA 在碳钢表面形成一层保护膜，MAT 的加入使保护膜更加致密。Zhang 等[79]研究了十八胺（OCT）和十四烷基三甲基溴化铵（TTAB）对碳钢在 H_2S 和 CO_2 卤水溶液中的协同缓蚀机理。结果表明，HS^-优先吸附在碳钢表面，并在表面带负电荷。而后 TTA^+和质子化 OCT 分子通过物理吸附和化学吸附到钢表面。但目前协同机理大多采用传统的电化学技术，且表面分析方法停留在宏观膜的层面，关于协同复配的选用规则、协同效应的深层机理目前还不是很清晰。理论计算可以得到缓蚀剂分子之间的相互作用以及在钢表面的吸附方式和构型等信息，有助于从分子、原子甚至电子层面上深入探讨协同缓蚀机理。Zhang 等[80]采用试验方法结合理论计算，研究了 2 种环保型氨基酸（L-组氨酸、L-半胱氨酸）和硫脲对 CO_2 环境下 N80 钢的协同缓蚀作用。结果表明，2 种混合缓蚀剂对 N80 钢的腐蚀都具有显著的协同缓蚀作用。理论计算结果表明，L-组氨酸、L-半胱氨酸和硫脲通过杂原子（N、S、O）成键吸附在 Fe 表面，单独吸附在 Fe 表面时，O—Fe、S—Fe 和 N—Fe 的键长接近于 O、S、N 原子和 Fe 原子的共价半径之和；协同共吸附时，形成的化学键更多、更短，吸附作用更强，电子转移更多，吸附后，混合缓蚀剂分子与 Fe 3d 轨道之间存在明显的杂化，进而在钢表面形成了扩散系数较小的致密的缓蚀剂膜，阻碍了溶液中腐蚀性介质（H_2O、H_3O^+、CO_2、Cl^-、HCO_3^-、H_2CO_3 等）的扩散。

5 总结与展望

CO_2 缓蚀剂的深入研究有助于 CCUS、EOR 和 EGR 技术的推广和应用。本文综述了近年来含有 N、O、S 和 P 等杂原子或芳香环的有机缓蚀剂，表面活性剂类缓蚀剂以及新兴的绿色缓蚀剂的优缺点及其适用性。此外，对目前 CO_2 缓蚀剂的协同复配存在的问题进行了总结。未来对 CO_2 缓蚀剂的研究可以从以下几个方面进行。

1）通用型的咪唑啉仍是含有 N 原子的 CO_2 缓蚀剂的研究重点，但咪唑啉不能适用于其他复杂腐蚀体系，有针对性地设计、研制或复配得到高效、实用的新型缓蚀剂配方，并研究其用于更复杂的 CO_2 腐蚀体系很有必要。

2）有机胺类和季铵类缓蚀剂具有抗微生物特性，可以用来设计用于含有微生物的 CO_2 腐蚀体系防腐。

3）仅含 O 原子的小分子缓蚀剂的缓蚀效果并不好，应多从绿色无毒的大分子甚至高分子的含 O 化合物入手设计和研发。含有 S 原子的缓蚀剂机理还存在很大的争议，仍需更多的研究。含有 P 原子的缓蚀剂可以很好地应对含氧环境的 CO_2 腐蚀，但会使排放水含磷并滋生细菌。

4）表面活性剂的两亲性是作为缓蚀剂的优势，可从表面活性剂自身物理化学特性出发研究其用作为 CO_2 缓蚀剂的缓蚀机理。

5）绿色环保型缓蚀剂无毒、环境友好，是未来研究的热点。无机和纳米新材料逐步开始用作 CO_2 缓蚀剂，是缓蚀剂研究的新方向。植物提取物直接用作缓蚀剂的效果欠佳且仍存在争议，可进一步进行改性研究来提高性能。

6）多种多样的极性基团给未来 CO_2 缓蚀剂的构效关系研究提供了更多的可能性。针对一种缓蚀剂甚至一类缓蚀剂的构效关系有待进一步研究。

7）协同复配作用的研究只停留单一配方的配比和有效性，以及宏观吸附膜层面的机理远远不够，量子力学计算和分子动力学模拟的加入，可以更好地从分子、原子甚至电子层面上，探究缓蚀剂协同吸附和缓蚀机理。

参考文献：

[1] 张昆, 孙悦, 王池嘉, 等. 碳捕集、利用与封存中 CO_2 腐蚀与防护研究[J]. 表面技术, 2022, 51(9): 43-52.
ZHANG K, SUN Y, WANG C J, et al. Research on CO_2 Corrosion and Protection in Carbon Capture, Utilization and Storage[J]. Surface Technology, 2022, 51(9): 43-52.

[2] 赵雪会, 黄伟, 李宏伟, 等. 促进“双碳” 目标快速实现的 CCUS 技术研究现状及建议[J]. 石油管材与仪器, 2021, 7(6): 26-32.
ZHAO X H, HUANG W, LI H W, et al. Research Status and Suggestions of CCUS Technology to Promote the Rapid Realization of “Dual Carbon” Goal[J]. Petroleum Tubular Goods & Instruments, 2021, 7(6): 26-32.

[3] 赵雪会, 何治武, 刘进文, 等. CCUS 腐蚀控制技术研究现状[J]. 石油管材与仪器, 2017, 3(3): 1-6.
ZHAO X H, HE Z W, LIU J W, et al. Research Status of CCUS Corrosion Control Technology[J]. Petroleum Tubular Goods & Instruments, 2017, 3(3): 1-6.

[4] WANG L D, ZHANG C, XIE H B, et al. Calcium Alginate Gel Capsules Loaded with Inhibitor for Corrosion Protection of Downhole Tube in Oilfields[J]. Corrosion Science, 2015, 90: 296-304.

[5] USMAN B J, ALI S A. Carbon Dioxide Corrosion Inhibitors: A Review[J]. Arabian Journal for Science and Engineering, 2018, 43(1): 1-22.

[6] XHANARI K, WANG Y F, YANG Z, et al. A Review of Recent Advances in the Inhibition of Sweet Corrosion[J]. Chemical Record, 2021, 21(7): 1845-1875.

[7] HAN J, BROWN B N, NEŠIĆ S. Investigation of the Galvanic Mechanism for Localized Carbon Dioxide Corrosion Propagation Using the Artificial Pit Technique[J]. Corrosion, 2010, 66(9): 95003-95003-12.

[8] KIM Y, LIM H, KIM J, et al. Corrosion Cost and Corrosion Map of Korea -Based on the Data from 2005 to 2010[J]. Corrosion Science and Technology, 2011, 10: 52-59.

[9] SINGH A, ANSARI K R, QURAISHI M A, et al. Aminoantipyrine Derivatives as a Novel Eco-Friendly Corrosion Inhibitors for P110 Steel in Simulating Acidizing Environment: Experimental and Computational Studies[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2020, 83: 103547.

[10] HAMZI A, ZARROK H, ZARROUK A, et al. Experimental Investigation and Theoretical Approach on Water Soluble Acridinderivative as Corrosion Inhibitor[J]. Der Pharmacia Lettre, 2013, 5(2): 27-39.

[11] ZHANG H H, PANG X L, GAO K W. Localized CO_2 Corrosion of Carbon Steel with Different Microstructures in Brine Solutions with an Imidazoline-Based Inhibitor[J]. Applied Surface Science, 2018, 442: 446-460.

[12] ZHENG Z Q, HU J Y, ELIAZ N, et al. Mercaptopropionic Acid-Modified Oleic Imidazoline as a Highly Efficient Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in CO_2-Saturated Formation Water[J]. Corrosion Science, 2022, 194: 109930.

[13] GENG S, HU J Y, YU J S, et al. Rosin Imidazoline as an Eco-Friendly Corrosion Inhibitor for the Carbon Steel in CO_2-Containing Solution and Its Synergistic Effect with Thiourea[J]. Journal of Molecular Structure, 2022, 1250: 131778.

[14] ZHANG H H, PANG X L, GAO K W. Effect of Surface Roughness on the Performance of Thioureido Imidozaline Inhibitor in CO_2-Saturated Brine[J]. Corrosion Science, 2019, 157: 189-204.

[15] LI Y Y, JIANG Z N, WANG X, et al. Developing a Robust Thiadiazole Derivative Corrosion Inhibitor for Dynamic Supercritical CO_2 Aqueous Environment: Electrochemical Tests and DFT Calculations[J]. Corrosion Science, 2022, 209: 110695.

[16] SHAMSA A, BARKER R, HUA Y, et al. Performance Evaluation of an Imidazoline Corrosion Inhibitor in a CO_2-Saturated Environment with Emphasis on Localised Corrosion[J]. Corrosion Science, 2020, 176: 108916.

[17] SHAMSA A, BARKER R, HUA Y, et al. Impact of Corrosion Products on Performance of Imidazoline Corrosion Inhibitor on X65 Carbon Steel in CO_2 Environments[J]. Corrosion Science, 2021, 185: 109423.

[18] 杜海燕, 刘鹤鸣, 程明焱. 棕榈双酰胺的合成及其抗 CO_2 腐蚀的缓蚀性能[J]. 腐蚀与防护, 2008, 29(10): 576-580.
DU H Y, LIU H M, CHENG M Y. Synthesis of Palmityl Amide and Its Inhibition Performance for Carbon Dioxide Corrosion[J]. Corrosion & Protection, 2008, 29(10): 576-580.

[19] FENG S Q, LI Y C, LIU H M, et al. Microbiologically Influenced Corrosion of Carbon Steel Pipeline in Shale Gas Field Produced Water Containing CO_2 and Polyacrylamide Inhibitor[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2020, 80: 103395.

[20] 刘宏伟, 张帆, 吴亚楠, 等. 油田产出水中饱和 CO_2 和 SRB 共存条件下十二胺缓蚀剂的缓蚀行为[J]. 腐蚀与防护, 2015, 36(2): 137-143.
LIU H W, ZHANG F, WU Y N, et al. Inhibition Behavior of Dodecylamine Inhibitor in Oilfield Produced Water Containing Saturated CO_2 and SRB[J]. Corrosion &

Protection, 2015, 36(2): 137-143.

[21] 赵景茂, 尚洪帅, 王帅东. 咪唑啉季铵盐的合成及其在 CO_2 腐蚀环境中的缓蚀性能[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2012, 39(5): 37-41.
ZHAO J M, SHANG H S, WANG S D. Synthesis of an Imidazoline Quaternary Ammonium Salt and Its Corrosion Inhibition in CO_2 Corrosive Systems[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science Edition), 2012, 39(5): 37-41.

[22] ONYEACHU I B, OBOT I B, ADESINA A Y. Green Corrosion Inhibitor for Oilfield Application II: The Time-Evolution Effect on the Sweet Corrosion of API X60 Steel in Synthetic Brine and the Inhibition Performance of 2-(2-Pyridyl) Benzimidazole under Turbulent Hydrodynamics[J]. Corrosion Science, 2020, 168: 108589.

[23] ONYEACHU I B, OBOT I B, SOROUR A A, et al. Green Corrosion Inhibitor for Oilfield Application I: Electrochemical Assessment of 2-(2-Pyridyl) Benzimidazole for API X60 Steel under Sweet Environment in NACE Brine ID196[J]. Corrosion Science, 2019, 150: 183-193.

[24] HOU B S, ZHANG Q H, LI Y Y, et al. Influence of Corrosion Products on the Inhibition Effect of Pyrimidine Derivative for the Corrosion of Carbon Steel under Supercritical CO_2 Conditions[J]. Corrosion Science, 2020, 166: 108442.

[25] HOU B S, ZHANG Q H, LI Y Y, et al. A Pyrimidine Derivative as a High Efficiency Inhibitor for the Corrosion of Carbon Steel in Oilfield Produced Water under Supercritical CO_2 Conditions[J]. Corrosion Science, 2020, 164: 108334.

[26] HOU B S, ZHANG Q H, LI Y Y, et al. In-Depth Insight into the Inhibition Mechanism of Pyrimidine Derivatives on the Corrosion of Carbon Steel in CO_2-Containing Environment Based on Experiments and Theoretical Calculations[J]. Corrosion Science, 2021, 181: 109236.

[27] JAVIDI M, KHODAPARAST M. Inhibitive Performance of Monoethylene Glycol on CO_2 Corrosion of API 5L X52 Steel[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2015, 24(4): 1417-1425.

[28] ZHAO Q, GUO J X, CUI G D, et al. Chitosan Derivatives as Green Corrosion Inhibitors for P110 Steel in a Carbon Dioxide Environment[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2020, 194: 111150.

[29] SINGH A, ANSARI K R, ALANAZI A K, et al. Biological Macromolecule as an Eco-Friendly High Temperature Corrosion Inhibitor for P110 Steel under Sweet Environment in NACE Brine ID196: Experimental and Computational Approaches[J]. Journal of Molecular Liquids, 2022, 345: 117866.

[30] ROUIFI Z, RBAA M, BENHIBA F, et al. Preparation and Anti-Corrosion Activity of Novel 8-Hydroxyquinoline Derivative for Carbon Steel Corrosion in HCl Molar: Computational and Experimental Analyses[J]. Journal of Molecular Liquids, 2020, 307: 112923.

[31] ZENG Y X, KANG L, WU Y, et al. Melamine Modified Carbon Dots as High Effective Corrosion Inhibitor for Q235 Carbon Steel in Neutral 3.5wt.% NaCl Solution[J]. Journal of Molecular Liquids, 2022, 349: 118108.

[32] YAN C W, LIN H C, CAO C N. Investigation of Inhibition of 2-Mercaptobenzoxazole for Copper Corrosion[J]. Electrochimica Acta, 2000, 45(17): 2815-2821.

[33] ALLEGRETTI F, WOODRUFF D P, DHANAK V R, et al. Self-Assembly of an Aromatic Thiolate on Cu(1 0 0): The Local Adsorption Site[J]. Surface Science, 2005, 598(1/2/3): 253-262.

[34] CEN H Y, CAO J J, CHEN Z Y, et al. 2-Mercaptobenzothiazole as a Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Supercritical CO_2-H_2O Condition[J]. Applied Surface Science, 2019, 476: 422-434.

[35] BELARBI Z, DOMINGUEZ OLIVO J M, FARELAS F, et al. Decanethiol as a Corrosion Inhibitor for Carbon Steels Exposed to Aqueous CO_2[J]. Corrosion, 2019, 75(10): 1246-1254.

[36] ZHANG C, DUAN H B, ZHAO J M. Synergistic Inhibition Effect of Imidazoline Derivative and L-Cysteine on Carbon Steel Corrosion in a CO_2-Saturated Brine Solution[J]. Corrosion Science, 2016, 112: 160-169.

[37] 张漫路, 赵景茂. 缓蚀剂协同效应与协同机理的研究进展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2016, 36(1): 1-10.
ZHANG M L, ZHAO J M. Research Progress of Synergistic Inhibition Effect and Mechanism[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2016, 36(1): 1-10.

[38] HU J Y, XIONG Q, CHEN L J, et al. Corrosion Inhibitor in CO_2-O_2-Containing Environment: Inhibition Effect and Mechanisms of Bis(2-Ehylhexyl) Phosphate for the Corrosion of Carbon Steel[J]. Corrosion Science, 2021, 179: 109173.

[39] ZHU Y K, FREE M L, YI G S. The Effects of Surfactant Concentration, Adsorption, Aggregation, and Solution Conditions on Steel Corrosion Inhibition and Associated Modeling in Aqueous Media[J]. Corrosion Science, 2016, 102: 233-250.

[40] ZHU Y K, FREE M L, WOOLLAM R, et al. A Review of Surfactants as Corrosion Inhibitors and Associated Modeling[J]. Progress in Materials Science, 2017, 90: 159-223.

[41] 赵景茂, 李俊. 含羟基双子表面活性剂在 CO_2 饱和盐水溶液中对 Q235 钢的缓蚀性能[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2012, 32(4): 349-352.
ZHAO J M, LI J. Corrosion Inhibition Performance of Hydroxyl-Containing Gemini Surfactant on Q235 Steel in CO_2 Saturated Saline Solution[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2012, 32(4): 349-352.

[42] 杨江, 贾帅, 刘旋, 等. 新型高效双子咪唑啉缓蚀剂的研制[J]. 油气储运, 2016, 35(11): 1187-1190.

YANG J, JIA S, LIU X, et al. Development of a New and Efficient Gemini Imidazoline Corrosion Inhibitor[J]. Oil & Gas Storage and Transportation, 2016, 35(11): 1187-1190.

[43] WANG X T, YANG J, CHEN X, et al. Synergistic Inhibition Properties and Microstructures of Self-Assembled Imidazoline and Phosphate Ester Mixture for Carbon Steel Corrosion in the CO_2 Brine Solution[J]. Journal of Molecular Liquids, 2022, 357: 119140.

[44] SHANG Z, ZHU J Y. Overview on Plant Extracts as Green Corrosion Inhibitors in the Oil and Gas Fields[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 15: 5078-5094.

[45] VERMA C, EBENSO E E, QURAISHI M A. Ionic Liquids as Green and Sustainable Corrosion Inhibitors for Metals and Alloys: An Overview[J]. Journal of Molecular Liquids, 2017, 233: 403-414.

[46] BERDIMURODOV E, VERMA D K, KHOLIKOV A, et al. The Recent Development of Carbon Dots as Powerful Green Corrosion Inhibitors: A Prospective Review[J]. Journal of Molecular Liquids, 2022, 349: 118124.

[47] LI J B, LV J, FU L P, et al. New Ecofriendly Nitrogen-Doped Carbon Quantum Dots as Effective Corrosion Inhibitor for Saturated CO_2 3% NaCl Solution[J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2020, 93(3): 380-392.

[48] CEN H Y, CHEN Z Y. Amide Functionalized Graphene Oxide as Novel and Effective Corrosion Inhibitor of Carbon Steel in CO_2-Saturated NaCl Solution[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 615: 126216.

[49] CHAUHAN D S, QURAISHI M A, SRIVASTAVA V, et al. Virgin and Chemically Functionalized Amino Acids as Green Corrosion Inhibitors: Influence of Molecular Structure through Experimental and *In-Silico* Studies[J]. Journal of Molecular Structure, 2021, 1226: 129259.

[50] ZHANG Q H, JIANG Z N, LI Y Y, et al. In-Depth Insight into the Inhibition Mechanism of the Modified and Combined Amino Acids Corrosion Inhibitors: “Intramolecular Synergism” vs. “Intermolecular Synergism”[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 437: 135439.

[51] ZHANG Q H, HOU B S, LI Y Y, et al. Dextran Derivatives as Highly Efficient Green Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in CO_2-Saturated Oilfield Produced Water: Experimental and Theoretical Approaches[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 424: 130519.

[52] 苏芳, 顾明广, 赵景茂. 银杏叶提取物对碳钢在 CO_2 体系中的缓蚀性能[J]. 河北师范大学学报(自然科学版), 2016, 36(3): 264-268.
SU F, GU M G, ZHAO J M. Inhibition of Carbon Steel Corrosion in Solution Saturated with CO_2 by Ginkgo Leaves Extract[J]. Journal of Hebei University (Natural Science Edition), 2016, 36(3): 264-268.

[53] YEE Y P, SAUD S N, HAMZAH E. Pomelo Peel Extract as Corrosion Inhibitor for Steel in Simulated Seawater and Acidic Mediums[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2020, 29(4): 2202-2215.

[54] GOMEZ-GUZMAN N B, MARTINEZ DE LA ESCALERA D M, PORCAYO-CALDERON J, et al. Performance of an Amide-Based Inhibitor Derived from Coffee Bagasse Oil as Corrosion Inhibitor for X70 Steel in CO_2-Saturated Brine[J]. Green Chemistry Letters and Reviews, 2019, 12(1): 49-60.

[55] WANG S L, WU B S, QIU L L, et al. Inhibition Effect of Tangerine Peel Extract on J55 Steel in CO_2-Saturated 3.5wt.% NaCl Solution[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2017, 12(12): 11195-11211.

[56] TANTAWY A H, SOLIMAN K A, ABD EL-LATEEF H M. Novel Synthesized Cationic Surfactants Based on Natural Piper Nigrum as Sustainable-Green Inhibitors for Steel Pipeline Corrosion in CO_2-3.5%NaCl: DFT, Monte Carlo Simulations and Experimental Approaches[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 250: 119510.

[57] UMOREN S A, ALAHMARY A A, GASEM Z M, et al. Evaluation of Chitosan and Carboxymethyl Cellulose as Ecofriendly Corrosion Inhibitors for Steel[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 117: 1017-1028.

[58] SINGH A, ANSARI K R, QURAISHI M A. Inhibition Effect of Natural Polysaccharide Composite on Hydrogen Evolution and P110 Steel Corrosion in 3.5wt.% NaCl Solution Saturated with CO_2: Combination of Experimental and Surface Analysis[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(46): 25398-25408.

[59] 刘瑕, 郑玉贵. 流动条件下两种不同亲水基团咪唑啉型缓蚀剂的缓蚀性能[J]. 物理化学学报, 2009, 25(4): 713-718.
LIU X, ZHENG Y G. Inhibition Behavior of Two Imidazoline-Based Inhibitors with Different Hydrophilic Groups in Single Liquid Phase and Liquid/Particle Two-Phase Flow[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2009, 25(4): 713-718.

[60] 孙铭勤, 葛际江, 张贵才, 等. 饱和 CO_2 盐水中咪唑啉分子结构与其缓蚀性能的关系[J]. 石油化工, 2005, 34(12): 1177-1182.
SUN M Q, GE J J, ZHANG G C, et al. Relationship between Molecular Structure of Imidazoline and Its Corrosion Inhibition Performance in Saturated CO_2 Brine[J]. Petrochemical Technology, 2005, 34(12): 1177-1182.

[61] 刘瑕, 郑玉贵. 咪唑啉型缓蚀剂中疏水基团对 N80 钢在 CO_2 饱和的 3%NaCl 溶液中的缓蚀性能影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2009, 29(5): 333-338.
LIU X, ZHENG Y G. The Effect of Hydrophobic Group on the Inhibition Behavior of Imidazoline for CO_2 Corrosion of N80 in 3%NaCl Solution[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2009, 29(5): 333-338.

[62] 张军. 咪唑啉类缓蚀剂缓蚀机理的理论研究[D]. 北京: 中国石油大学, 2008.
ZHANG J. Theoretical Investigation on Corrosion Inhi-

bition Mechanism of Imidazoline Inhibitors[D]. Beijing: China University of Petroleum, 2008.

[63] ALAREEQI S, BAHAMON D, NOGUEIRA R P, et al. Understanding the Relationship between the Structural Properties of Three Corrosion Inhibitors and Their Surface Protectiveness Ability in Different Environments[J]. Applied Surface Science, 2021, 542: 148600.

[64] RAMÍREZ-ESTRADA A, MENA-CERVANTES V Y, ELIZALDE I, et al. Development of a Zwitterionic Compound Derived from B-Amino Acid as a Green Inhibitor for CO_2Corrosive Environments[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(11): 10396-10406.

[65] JUÁREZ E G, MENA-CERVANTES V Y, VAZQUEZ-ARENAS J, et al. Inhibition of CO_2 Corrosion via Sustainable Geminal Zwitterionic Compounds: Effect of the Length of the Hydrocarbon Chain from Amines[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(12): 17230-17238.

[66] 刘畅, 陈旭, 杨江. CO_2 腐蚀及其缓蚀剂应用研究进展[J]. 化工进展, 2021, 40(11): 6305-6314.
LIU C, CHEN X, YANG J. Corrosion Inhibitors and Its Application in CO_2 Corrosion[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(11): 6305-6314.

[67] 张晨峰, 扈俊颖, 钟显康, 等. 双咪唑啉在 CO_2/O_2 环境中的缓蚀行为及其与巯基乙醇的复配性能[J]. 表面技术, 2020, 49(11): 66-74.
ZHANG C F, HU J Y, ZHONG X K, et al. Bis-Imidazoline Compound as a Corrosion Inhibitor in CO_2/O_2 Environment and Its Synergistic Effect with 2-Mercaptoethanol[J]. Surface Technology, 2020, 49(11): 66-74.

[68] ZHANG Q H, LI Y Y, ZHU G Y, et al. In-Depth Insight into the Synergistic Inhibition Mechanism of S-Benzyl-L-Cysteine and Thiourea on the Corrosion of Carbon Steel in the CO_2-Saturated Oilfield Produced Water[J]. Corrosion Science, 2021, 192: 109807.

[69] ASLAM R, MOBIN M, ASLAM J, et al. Sugar Based N, N'-Didodecyl-N, N' digluconamideethylenediamine Gemini Surfactant as Corrosion Inhibitor for Mild Steel in 3.5% NaCl Solution-Effect of Synergistic KI Additive[J]. Scientific Reports, 2018, 8: 3690.

[70] ZHENG T Y, LIU J Y, WANG M H, et al. Synergistic Corrosion Inhibition Effects of Quaternary Ammonium Salt Cationic Surfactants and Thiourea on Q235 Steel in Sulfuric Acid: Experimental and Theoretical Research[J]. Corrosion Science, 2022, 199: 110199.

[71] ZHU Y Q, SUN Q Q, WANG Y, et al. Molecular Dynamic Simulation and Experimental Investigation on the Synergistic Mechanism and Synergistic Effect of Oleic Acid Imidazoline and L-Cysteine Corrosion Inhibitors[J]. Corrosion Science, 2021, 185: 109414.

[72] ZHAO J M, CHEN G H. The Synergistic Inhibition Effect of Oleic-Based Imidazoline and Sodium Benzoate on Mild Steel Corrosion in a CO_2-Saturated Brine Solution[J]. Electrochimica Acta, 2012, 69: 247-255.

[73] HEYDARI M, JAVIDI M. Corrosion Inhibition and Adsorption Behaviour of an Amido-Imidazoline Derivative on API 5L X52 Steel in CO_2-Saturated Solution and Synergistic Effect of Iodide Ions[J]. Corrosion Science, 2012, 61: 148-155.

[74] 赵起锋, 徐慧, 尚跃再, 等. 咪唑啉类缓蚀剂缓蚀协同效应的研究现状及展望[J]. 全面腐蚀控制, 2016, 30(11): 81-85.
ZHAO Q F, XU H, SHANG Y Z, et al. Research Status and Prospect of Synergistic Effect of Imidazoline Corrosion Inhibitors[J]. Total Corrosion Control, 2016, 30(11): 81-85.

[75] 马淑清, 何晓英, 刘健. 咪唑啉缓蚀剂的合成及复配研究[J]. 化学工程师, 2015, 29(10): 58-60.
MA S Q, HE X Y, LIU J. Study on Synthesis and Compounding of Imidazoline Corrosion Inhibitor[J]. Chemical Engineer, 2015, 29(10): 58-60.

[76] 张晨, 赵景茂. CO_2 饱和盐水溶液中咪唑啉季铵盐与 3 种阴离子表面活性剂之间的缓蚀协同效应[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2015, 35(6): 496-504.
ZHANG C, ZHAO J M. Synergistic Inhibition Effect of Imidazoline Ammonium Salt and Three Anionic Surfactants in CO_2-Saturated Brine Solution[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2015, 35(6): 496-504.

[77] 郑家, 吕战鹏, 陈厚金. 咪唑啉与硫脲在 CO_2 饱和的 3%NaCl 溶液中对碳钢的缓蚀协同效应的研究[C]//第七届全国缓蚀剂学术讨论会. 东山: [出版者不详], 1991.
ZHENG J, LV Z P, CHEN H J. Synergistic Effect of Imidazoline and Thiourea on Corrosion Inhibition of Carbon Steel in CO_2-Saturated 3% NaCl Solution[C]// The 7th National Symposium on Corrosion Inhibitors. Dongshan: [s. n.], 1991.

[78] 赵景茂, 刘鹤霞, 狄伟, 等. 咪唑啉衍生物与硫脲之间的缓蚀协同效应研究[J]. 电化学, 2004, 10(4): 440-445.
ZHAO J M, LIU H X, DI W, et al. Study on Synergistic Effect of Corrosion Inhibition between Imidazoline Derivatives and Thiourea[J]. Journal of Electrochemistry, 2004, 10(4): 440-445.

[79] ZHANG C, ZHAO J M. Synergistic Inhibition Effects of Octadecylamine and Tetradecyl Trimethyl Ammonium Bromide on Carbon Steel Corrosion in the H_2S and CO_2 Brine Solution[J]. Corrosion Science, 2017, 126: 247-254.

[80] ZHANG Q H, LI Y Y, LEI Y, et al. Comparison of the Synergistic Inhibition Mechanism of Two Eco-Friendly Amino Acids Combined Corrosion Inhibitors for Carbon Steel Pipelines in Oil and Gas Production[J]. Applied Surface Science, 2022, 583: 152559.