

A Novel Steel Corrosion-Inhibitor for Oil Transportation Pipes: Myristic Acid Diethanolamide

Tianli Han, Mengmeng Du, Shuai Zhou, Jiangzhou Wu

College of Chemistry and Material Engineering, Chaohu University, Hefei Anhui
Email: htl80@163.com

Received: May 8th, 2016; accepted: May 28th, 2016; published: May 31st, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Oil transportation pipes are widely applied for the connection between oil exploration and oil-related fine chemical manufactories. However, there is a general issue that the steel pipes can be easily corroded during usage, which is an important factor for restricting the industrial oil transportation and the manufacture safety. Herein an effective anti-corrosion method was proposed by using a novel corrosion inhibitor (e.g., myristic acid diethanolamide). In our investigations, the synthesis process was optimized on the basis of orthogonal experiments and infrared spectrum (IR) analysis. Furthermore, based on the weight-loss method, scanning electronic microscope observations and the measurement of electrochemical polarization curves, the corrosion inhibiting properties and the potential mechanism of the novel inhibitor were investigated. The specific molecular structure of myristic acid diethanolamide enables it to show good protection for steels from corrosion. In addition, the synthesis approach of the presented environment-friendly inhibitor is quite simple, indicating a promising potential for applications.

Keywords

Corrosion Inhibitor, Oil Pipe, Myristic Acid Diethanolamide, Polarization, Corrosion-Inhibiting Efficiency

石油管道防腐蚀的一种新型钢铁缓蚀剂：肉豆蔻酸二乙醇酰胺

韩闾俐, 杜蒙蒙, 周 帅, 吴江舟

巢湖学院化学与材料工程学院, 安徽 合肥
Email: htl80@163.com

收稿日期: 2016年5月8日; 录用日期: 2016年5月28日; 发布日期: 2016年5月31日

摘要

石油输送管道连接石油开采与石油化工生产企业, 然而钢铁管道使用过程中被腐蚀问题普遍存在, 是制约石油工业运输与生长安全的一个重要因素。本文提出一种利用新型缓蚀剂(肉豆蔻酸二乙醇酰胺)保护钢铁的有效方法, 以正交实验为基础, 结合红外(IR)光谱分析, 优化了肉豆蔻酸二乙醇酰胺的合成工艺。采用失重法, 结合扫描电子显微镜和电化学极化测试, 系统研究了一系列缓蚀剂浓度条件下的缓蚀效率, 并阐明了缓蚀机理。提出的缓蚀剂对钢铁表现出良好的腐蚀防护效果, 而且制备方法简单、对环境安全无污染, 具有良好的应用前景。

关键词

缓蚀剂, 石油管道, 肉豆蔻酸二乙醇酰胺, 极化, 缓蚀效率

1. 引言

石油工业安全对于国家能源安全具有至关重要的作用, 石油运输的管道连接开采与后续加工处理各个企业, 是重要的石油生命线。传统的石油运输管道依赖于钢铁, 其机械强度高, 而且利于拼装和长距离架设。然而, 钢铁管道存在一个普遍的腐蚀现象[1], 受到周围环境以及石油自身复杂成份的侵蚀, 在使用过程中容易造成管路穿孔泄漏, 带来巨大经济损失的同时也造成环境污染, 有时甚至还会造成重大事故, 危害极大[2] [3]。因此, 针对性地研究石油管道的有效防腐方法, 延长管道的使用寿命, 使之安全平稳地运行, 具有十分重要意义。

作为一种重要的钢铁防腐蚀方法, 缓蚀剂技术因为具有加入量甚微, 不会改变缓蚀介质的性质, 同时也不需改变原来的设备和工艺条件, 又不需要特殊的附加设备, 成本低, 操作简单等优点, 受到广泛关注[4]-[6]。其实, 人类利用缓蚀剂防腐有着悠久的历史, 早在 19 世纪中期, 针对金属的酸浸除锈以及设备酸洗除垢技术就在工业上得到了应用。世界上最早公认的缓蚀剂专利是英国 1860 年 Baldwin 的专利, 专利中所提供的缓蚀剂组成是植物油与糖浆的混合物。进入二十世纪, 又相继发现了一系列含有氮、磷、硫、砷等的有机化合物作为缓蚀剂具有较好的缓蚀效果。本世纪初以来, 各种复杂结构有机物及其衍生物(包括醛类、炔醇类、有机磷化合物、杂环化合物等)进一步发展, 缓蚀效果有也明显改观[7]-[9]。然而, 对于石油管道使用的特殊环境特点, 在复杂的腐蚀液条件下(包括离子种类、浓度、酸碱性等)开展针对性地研究, 仍需加强。我们知道, 石油的主要组成是各种烷烃, 环烷烃和芳香烃等, 它们并不腐蚀石油管道, 但石油中若含有水分、无机盐、二氧化碳、硫化物、有机酸、氮化物、氧等杂质时, 则会腐蚀管道[10]。对于缓蚀剂而言, 如何适用于石油管道的高效防腐, 其分子结构设计以及简单的合成方法亟待研究。

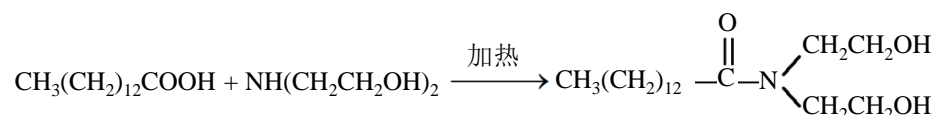
本文针对性地以石油管道的钢铁缓蚀剂为研究对象, 设计同时包含长烷烃碳链结构和酰胺功能基团的分子, 并兼顾无毒无害环保特性, 肉豆蔻酸二乙醇酰胺成为一种各方面均适宜的潜在选择。研究首先通过正交实验优化了肉豆蔻酸二乙醇酰胺的合成方法, 测试并评估其作为钢铁缓蚀剂的应用性能。

2. 实验部分

2.1. 合成原理

肉豆蔻酸与二乙醇胺的反应是一个酰胺化和酯化的竞争反应，主反应过程中存在诸多副反应。反应原理在于二乙醇胺分子中有一个亚胺基和两个羟基，在一定的温度条件下，由于亚胺基具有较强的亲核性，酰胺化反应为主要反应，即酰胺化反应速率大于酯化反应速率。温度升高，酰胺化反应速度和酯化反应速度均增加，当温度升至某一数值时，酯化反应成为主反应。在高温条件下，当酰化反应进行到一定程度后，烷醇酰胺和二乙醇胺上的羟基都同肉豆蔻酸反应($\sim 150^{\circ}\text{C}$)生成酰胺酯或氨基酯副产物。

肉豆蔻酸二乙醇酰胺的结构式以及主反应如下：



2.2. 合成过程与装置

合成采用常压回流装置(图 1)，样品提取采用冷凝回流法。过程如下：1) 搭好回流装置，冷凝水下进上出，温度计用 200°C 水银温度计；2) 将二甲苯(分析纯，国药集团化学试剂有限公司)与肉豆蔻酸(分析纯，国药集团化学试剂有限公司)混合均匀，加入一定量的二乙醇胺(分析纯，国药集团化学试剂有限公司)；3) 根据正交试验反应条件设置，反应温度控制在 $140^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ ，反应时间控制在 $5 \pm 1 \text{ h}$ ；4) 待反应结束，通过减压蒸馏除去水和二甲苯以及部分杂质得到产物。产物的纯度采用显微熔点测定仪(型号：XT-4)测定其熔点，结合红外光谱(型号：Nicolet 6700)，分析产物纯度和分子结构组成。

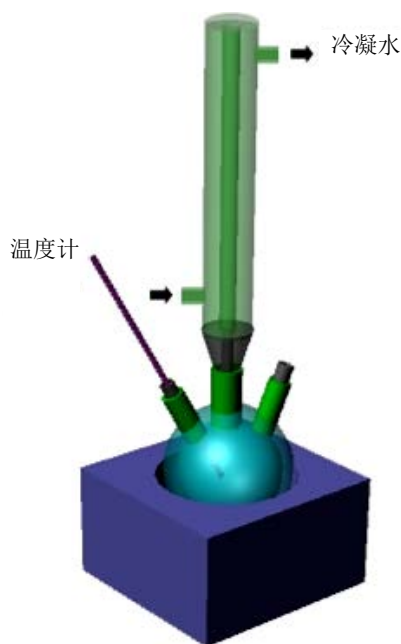


Figure 1. Illustration of the reflux system for synthesis of myristic acid diethanolamide

图 1. 合成的肉豆蔻酸二乙醇酰胺的装置示意图

2.3. 失重法检测缓蚀性能与电化学测试

使用铁砂纸、金相砂纸(#0、#01、#02、#03、#04)依次对 N80 钢片进行粗磨和细磨处理,用蒸馏水和无水乙醇冲洗,放入干燥器备用。实验中将试片分别悬挂在事先调配好的腐蚀原液和添加不同浓度缓蚀剂的腐蚀液中。其中腐蚀原液由 5.9 g/mL NaCl、0.69 g/mL MgCl₂、0.3775 g/mL CaCl₂和 1.175 g/mL NaHCO₃配置而成,再复配加入 100 mg/L ZnCl₂和 100 mg/L 植酸。上述化学品均为分析纯,采购至国药集团化学试剂有限公司。按照实验设计,加入不同浓度的缓蚀剂后,在室温下将钢片浸泡在混合溶液中 48 h 后取出,将锈蚀的试片取出用蒸馏水冲洗,立即放入丙酮液中脱酯,再取出放入无水乙醇中浸泡 3 分钟,用冷风吹干后称重,精确到 0.1 mg。

腐蚀速率和缓蚀剂的缓蚀效率计算公式如下:

$$R = \frac{W_0 - W_1}{S_t}$$

$$\eta = \frac{R_0 - R_1}{R_0} \times 100\%$$

R : 腐蚀率[g/(cm²h)]; W_0 : 挂片腐蚀前质量(g); W_1 : 挂片腐蚀后质量(g); S : 挂片面积(cm²); t : 挂片腐蚀的时间(h); η : 缓蚀效率(%); R_0 : 未加缓蚀剂的腐蚀率; R_1 : 添加缓蚀剂的腐蚀率。

在电化学测试中,以钢片为工作电极,参比电极选用饱和甘汞电极(SCE),辅助电极选用惰性材料金属铂电极,设置扫描速率为 0.005 V/s。

3. 结果与讨论

3.1. 肉豆蔻酸二乙醇酰胺的合成与表征

设计正交实验是研究化学合成最优化条件的有效途径。根据肉豆蔻酸与二乙醇胺的反应原理,选择了三个相关因素:(肉豆蔻酸:二乙醇胺)投料比(A)、反应时间(B)和反应温度(C),通过设置正交实验来研究最佳合成条件。实验中所设置的投料比是肉豆蔻酸与二乙醇胺的物质的量比,设计的正交实验如表 1 与表 2 所示。最后,把实验中合成肉豆蔻酸二乙醇酰胺的 9 组实验数据并入正交表内,得到最终实验工艺条件。

将通过正交实验获得的产物进行熔点测定,分析纯度,与理论计算产量相比较。通过实验发现,反应温度对产率影响最大,这也与上述合成原理中的分析一致,不同温度条件下的主反应与副反应保持动态平衡。另外,反应物投料比和反应时间对产物的影响相对较小。研究结果表明,在合成条件为:反应温度 140℃;肉豆蔻酸/二乙醇胺的摩尔比 1:2;反应时间 5 h,产物的产率高,可大于 85%。对该合成条件下获得的产物进行 IR 分析,如图 2 所示。可以看到,在 3350 cm⁻¹ 处的峰可以指认为是羟基(-OH)伸缩振动峰,2926 cm⁻¹ 处为甲基(-CH₃)不对称伸缩振动,2850 cm⁻¹ 处为亚甲基(-CH₂-)对称伸缩振动峰,在 1500~1800 cm⁻¹ 附近为酰胺(-CON-)和醇胺伸缩振动峰,1463,1364 cm⁻¹ 处分别出现甲基弯曲振动峰 [11]-[13]。从产物的红外光谱图证实了合成产物肉豆蔻酸二乙醇酰胺的主要官能团。

3.2. 缓蚀性能及其作用机理

进一步研究合成的肉豆蔻酸二乙醇酰胺对钢片的缓蚀性能,在腐蚀液浸泡条件下(过程如上述实验部分所述),挂片实验发现未加缓蚀剂的钢片腐蚀严重(图 3(a)),添加缓蚀剂的腐蚀中钢片的腐蚀程度明显减小(图 3(b))。从试片表面情况来看,空白试验(腐蚀液中未添加缓蚀剂)试片的表面有一层黑色腐蚀产物,膜下点蚀十分严重;加入缓蚀剂后,有效减少腐蚀。选取挂在腐蚀原液和含有 100 mg/L 缓蚀剂的腐蚀液

Table 1. Form of the three factors and three levels

表 1. 三因素三水平表

因素	水平		
	1	2	3
摩尔比(A)	1:1.5	1:2.0	1:2.5
时间(B)	4 h	5 h	6 h
温度(C)	130°C	140°C	150°C

Table 2. $L_9(3^4)$ orthogonal experimental list表 2. $L_9(3^4)$ 正交实验表

实验序号	1 (A)	2 (B)	3 (C)
1	1	1	1
2	1	2	2
3	1	3	3
4	2	1	2
5	2	2	3
6	2	3	1
7	3	1	3
8	3	2	1
9	3	3	2

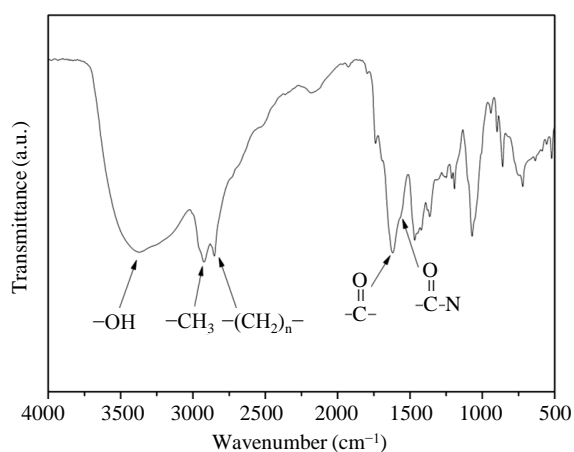


Figure 2. IR spectrum of the as-synthesized myristic acid diethanolamide

图 2. 合成的肉豆蔻酸二乙醇酰胺的红外光谱

中的钢片进行扫描电镜观察,如图 3(c)和图 3(d)所示。从扫描电镜照片可以看出,浸泡在腐蚀原液中的样品表面膜疏松多孔,腐蚀产物膜中的孔道会成为腐蚀介质的通道,形成局部腐蚀。加了缓蚀剂之后,钢片表面明显光洁平整,表现出明显的缓蚀效果。

采用失重法进行定量研究肉豆蔻酸二乙醇酰胺的缓蚀效率,结果如表 3 所示。研究发现,缓蚀效率随着肉豆蔻酸二乙醇酰胺用量的增加而提高。在浓度为 50 mg/L 时,缓蚀效果已很明显,然而由于金属表面保护层密度不足,缺陷较多,使得金属仍然被大面积腐蚀。缓蚀效率浓度在 100 mg/L 条件下,缓蚀效果与 50 mg/L 添加量相比显著提高。少量的缓蚀剂添加量,即可达到缓蚀效率超过 60%,优于一些传

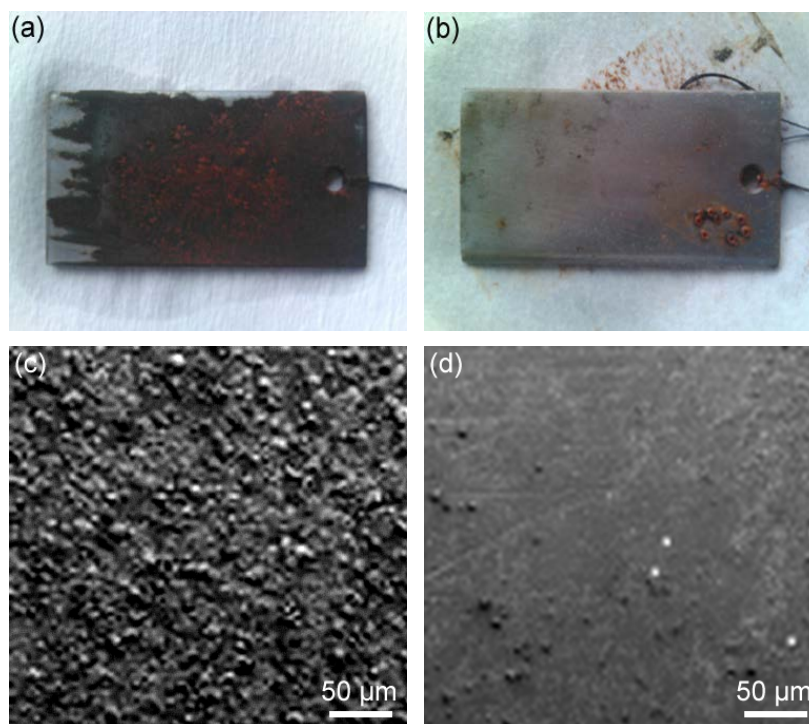


Figure 3. (a) Photo and (c) SEM image of the sample after immersed in corrosion solution without inhibitor; (b) photo and (d) SEM image of the sample after immersed in corrosion solution containing 100 mg/L inhibitor

图 3. 空白腐蚀液(无缓蚀剂)浸泡后的挂片(a)实物照片和(c)扫描电镜照片; 添加 100 mg/L 肉豆蔻酸二乙醇酰胺的腐蚀液浸泡后的挂片(b)实物照片和(d)扫描电镜照片

Table 3. Corrosion inhibiting properties of the myristic acid diethanolamide measured by using a weight loss method
表 3. 失重法检测肉豆蔻酸二乙醇酰胺的缓蚀性能

样品序号	表面积 (cm ²)	初始质量 (g)	腐蚀后质量 (g)	腐蚀量 (g)	缓蚀剂浓度 (mg/L)	平均腐蚀速率 [g/(cm ² ·h) × 10 ⁻⁵]	缓蚀效率 (%)
1	28.8	18.6788	18.6601	0.0187			
2	28.8	18.0283	18.0094	0.0189	0	1.33	-
3	28.8	18.1069	18.0893	0.0176			
4	28.8	18.5735	18.5624	0.0111			
5	28.8	18.0855	18.0724	0.0131	50	0.87	34.59
6	28.8	18.1782	18.1664	0.0118			
7	28.8	18.6871	18.6783	0.0088			
8	28.8	18.3254	18.3182	0.0072	100	0.53	60.15
9	28.8	18.3222	18.3163	0.0059			
10	28.8	18.4195	18.4116	0.0079			
11	28.8	18.5565	18.5506	0.0059	200	0.49	63.16
12	28.8	18.4543	18.4471	0.0072			

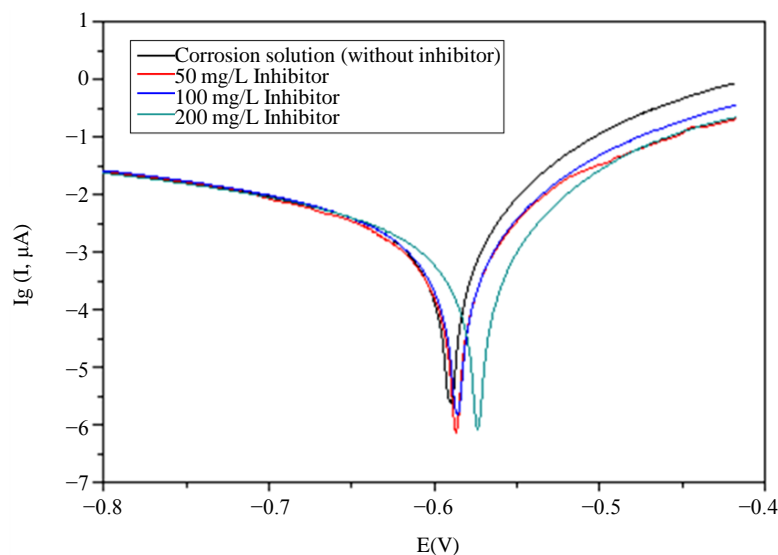


Figure 4. The electrochemical polarization curves when steel samples immersed in the corrosion solution at different concentrations
图 4. 钢片在不同浓度腐蚀液中的电化学极化曲线

统缓蚀剂[14]。继续增加至 200 mg/L 缓蚀效率差异较小, 说明该浓度时缓蚀剂在金属表面的保护层已趋于饱和, 继续增加投入量缓蚀效果增强幅度减小。

对于缓蚀作用机制, 进一步采用电化学方法中的极化曲线法进行研究。在电化学反应中, 当外加极化电位较大时, 电流密度的对数与过电位呈直线关系, 将极化曲线外推, 可得到腐蚀电流密度、腐蚀电位等动力学参数。本文分别对腐蚀原液、添加 50 mg/L、100 mg/L、200 mg/L 缓蚀剂的腐蚀液进行测试, 结果如图 4 所示。随着缓蚀剂的加入, 与空白腐蚀液的极化曲线相比, 钢片电极的自腐蚀电位发生了正向偏移, 而且缓蚀剂的浓度越大偏移越大, 这与静态挂片失重法研究结果一致。电化学研究结果说明该缓蚀剂对阳极反应比对阴极反应有更强的抑制作用, 可认为其是阳极抑制为主的缓蚀剂。从腐蚀电化学过程分析, 其原理在于, 金属失去电子被氧化, 失去的电子会很快地由阳极转移到阴极, 但是金属溶解的速度较慢, 则腐蚀电池两极电荷分布不均, 在阳极上就会有过多的正电荷积累, 这样就会引起电极上双层负电荷减少, 于是阳极电位就向正方向移动, 产生了阳极极化。此外, 阳极表面金属离子扩散较慢也是引起该阳极极化的一个潜在因素。

4. 结论

针对复杂化学环境条件下的石油输运管道钢铁的腐蚀防护, 设计合成了一种肉豆蔻酸二乙醇酰胺作为缓蚀剂, 研究发现钢片在含有肉豆蔻酸二乙醇酰胺的腐蚀液中表面被腐蚀情况明显减少, 并且随着肉豆蔻酸二乙醇酰胺使用量的增加, 腐蚀防护效果逐渐增强并趋于饱和, 本文提出其与钢铁表面的分子保护膜致密程度变化潜在相关。对于缓蚀行为, 基于电化学极化曲线研究初步论证了金属表面存在阳极极化现象, 提出该缓蚀剂是一种阳极反应抑制为主的缓蚀剂。这一研究成果为发展针对石油输运管道腐蚀防护的方法提供了新的思路, 对保障石油输运及相关生产安全具有一定价值。

基金项目

安徽省高校省级科学研究项目(KJ2011Z264), 巢湖学院省级大学生科研实践与创新创业计划项目(AH201410380029)。

参考文献 (References)

- [1] Barker, R., Hu, X., Neville, A. and Cushnaghan, S. (2013) Inhibition of Flow-Induced Corrosion and Erosion-Corrosion for Carbon Steel Pipe Work from an Offshore Oil and Gas Facility. *Corrosion*, **69**, 193-203. <http://dx.doi.org/10.5006/0422>
- [2] 骆正山, 顾建荣, 何宏璧. 陆上长输石油管道泄漏池火灾害分析[J]. 灾害学, 2014(29): 1-4.
- [3] Liu, Y.C., Zhang, Y.L. and Yuan, J.M. (2014) Influence of Produced Water with High Salinity and Corrosion Inhibitors on the Corrosion of Water Injection Pipe in Tuha Oil Field. *Engineering Failure Analysis*, **45**, 225-233. <http://dx.doi.org/10.1016/j.engfailanal.2014.06.010>
- [4] Bhanvase, B.A., Patel, M.A. and Sonawane, S.H. (2014) Kinetic Properties of Layer-by-Layer Assembled Cerium Zinc Molybdate Nanocontainers during Corrosion Inhibition. *Corrosion Science*, **88**, 170-177. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2014.07.022>
- [5] 屈洋, 任建勋, 谢英, 袁宗明, 李剑峰. 气田用缓蚀剂评选-复配及添加量研究[J]. 腐蚀研究, 2013(27): 48-53.
- [6] Aghzzaf, A.A., Rhouta, B., Rocca, E., Khalil, A., Caillet, C. and Hakkou, R. (2014) Heptanoic Acid Adsorption on Grafted Palygorskite and Its Application as Controlled-Release Corrosion Inhibitor of Steel. *Materials Chemistry and Physics*, **148**, 335-342. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.07.052>
- [7] 孙飞, 傅晓萍, 李本高. 咪唑啉缓蚀剂的研究与应用[J]. 石油炼制与化工, 2014(45): 96-102.
- [8] Guo, L., Zhu, S.H., Zhang, S.T., He, Q. and Li, W.H. (2014) Theoretical Studies of Three Triazole Derivatives as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Acidic Medium. *Corrosion Science*, **87**, 366-375. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2014.06.040>
- [9] Ozkir, D., Bayol, E., Gurten, A.A. and Surme, Y. (2013) Thermodynamic Study and Electrochemical Investigation of Calcein as Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution. *Journal of the Chilean Chemical Society*, **58**, 2158-2167. <http://dx.doi.org/10.4067/S0717-97072013000400056>
- [10] Cabrini, M., Lorenzi, S., Marcassoli, P. and Pastore, T. (2011) Hydrogen Embrittlement Behavior of HSLA Line Pipe Steel Under Cathodic Protection. *Corrosion Reviews*, **29**, 261-274. <http://dx.doi.org/10.1515/CORRREV.2011.009>
- [11] Van-Wilderer, L.W., Kern-Michler, D., Muller-Werkmeister, H.M. and Bredenbeck, J. (2014) Vibrational Dynamics and Solvatochromism of the Label SCN in Various Solvents and Hemoglobin by Time Dependent IR and 2D-IR Spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **16**, 19643-19653. <http://dx.doi.org/10.1039/C4CP01498G>
- [12] Satyabrat, G., Shaswat, B. and Niranjana, K. (2014) Biodegradable and Thermostable Synthetic Hyperbranched Poly(urethane-urea)s as Advanced Surface Coating Materials. *Progress in Organic Coatings*, **77**, 1418-1427. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.04.021>
- [13] Zhu, Y.C., Lowe, A.B. and Roth, P.J. (2014) Postpolymerization Synthesis of (bis)Amide (co)Polymers: Thermoresponsive Behavior and Self-Association. *Polymer*, **55**, 4425-4431. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2014.07.003>
- [14] Finsgara, M. And Jackson J. (2014) Application of Corrosion Inhibitors for Steels in Acidic Media for the Oil and Gas Industry: A Review. *Corrosion Science*, **86**, 17-41. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2014.04.044>