

分子模拟辅助油气田缓蚀剂研究进展

杜磊^{1,2}, 上官昌淮^{1,2}, 林修洲³

(1. 中国石油工程设计有限责任公司西南分公司, 成都 610041; 2. 中国石油天然气集团公司石油管工程重点实验室四川研究室, 成都 610041; 3. 材料腐蚀与防护四川省重点实验室, 四川 自贡 643000)

摘要:针对酸性和高酸性油气田的腐蚀问题,综述了酸性油气田防腐用咪唑啉及其衍生物、苯腈类母体化合物、有机胺及其衍生物等缓蚀剂防腐的技术现状和缓蚀剂的防腐机理,介绍了分子模拟作为一门新兴的综合性计算化学技术在缓蚀剂结构设计和化学分析中的作用,重点强调了分子模拟辅助开发缓蚀剂的应用。分子模拟的发展为未来研究开发苛刻环境和复杂要求条件下具有优良综合性能、无污染的缓蚀剂具有重要的意义。

关键词:缓蚀剂;分子模拟;量子化学;油气田

中图分类号:TG174.42

文献标志码:A

引言

随着石油与天然气工业的发展,油气田逐渐向酸性和高酸性等恶劣环境迈进,采出石油天然气中含有盐类、 H_2S 、 CO_2 和微生物等介质,这些介质在油气开采、输送过程中严重威胁着钻采设备、井下管柱、注采系统及集输管线等安全,常导致设备失效、管线腐蚀穿孔等,不仅影响到生产的正常进行,也易造成巨大的经济损失,为此,防腐技术面临巨大的挑战,缓蚀剂技术必将大力发展。缓蚀剂具有操作简单、效益好等优势,在石油与天然气工业中得到了广泛的应用^[1-5]。

分子模拟^[6-9]是一门新兴的综合性计算化学(Computational Chemistry)技术,包括量子力学、分子力学、布朗动力学、分子动力学和蒙特卡洛等计算方法。分子模拟法是以微观模型用计算机来模拟分子的结构与行为,进而模拟分子体系的各种物理化学性质,其不仅可以模拟分子的静态结构,也可以模拟分子的动态行为,同时还可以模拟现代物理实验方法还无法考察的物

理现象与物理过程,研究化学反应的路径、过渡态和反应机理等关键问题,代替化学合成、结构分析和物性检测等实现新材料的设计,进而缩短新材料研制的周期,降低开发成本。分子化学研究缓蚀剂作用机理已取得不少有价值的成果,揭示了缓蚀性能与分子的 HOMO、LUMO 能量的关系,并能根据电荷分布确定缓蚀机理。分子模拟技术在辅助物质设计及分子结构方面所取得的一系列显著成绩使得它开始在与石油相关的油田化学、催化剂研制、高分子设计、化学工程以及重质油特征研究等方面的应用越来越^[10]。

1 油气田缓蚀剂技术现状

目前国内外常用的油气田缓蚀剂分为有机缓蚀剂和无机缓蚀剂。其中,有机缓蚀剂包括链状有机胺及其衍生物,咪唑啉及其衍生物和苯腈类母体化合物,其它有机化合物(磺酸盐,亚胺乙酸衍生物及炔醇类)以及聚合类有机缓蚀剂^[11]等。有机型缓蚀剂中普遍认为有机胺及盐、咪唑啉衍生物效果较好。

收稿日期:2012-12-14

基金项目:国家科技重大专项资助项目(2011ZX-05059-004);中国石油天然气集团公司重点建设分公司科学研究与技术开发项目(2011GJTC-09-01);四川理工学院培育项目(2011PY03)

作者简介:杜磊(1973-),男,湖北武汉人,高级工程师,博士,主要从事酸性油气田管道材料防腐和油气田化学助剂方面的研究,(E-mail) dulei_sw@cnpc.com.cn

1.1 缓蚀剂类型

1.1.1 咪唑啉及其衍生物类缓蚀剂

咪唑啉类缓蚀剂主要分为油溶型和水溶型两类,是一种广泛应用于石油、天然气生产中的缓蚀剂,对含有 CO_2 或 H_2S 的体系有明显的缓蚀效果。其结构如图1所示,即具有一个含氮的五元杂环,杂环上与N成键的 R_1 基团(如烷基等疏水基团)和 R_2 基团(如酰胺官能团、胺基官能团和羟基等亲水基团)。咪唑啉也称为“间二氮杂环戊烯”,因为在其五元杂环中包含一个双键及两个互为间位的氮原子^[12],分子上的咪唑啉环和亲水支链优先吸附,烷基长链以一定的倾角远离金属表面,形成一层疏水膜,阻碍腐蚀介质向金属表面迁移。

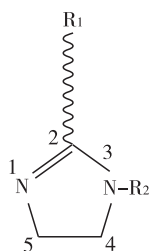


图1 咪唑啉类缓蚀剂的基本结构

赵永生等人^[7]研究表明咪唑啉及其衍生物在盐酸中对铜的缓蚀率与其分子轨道能级密切相关,咪唑啉化合物在铜表面的化学吸附是配位键与反馈键共同作用的结果,咪唑啉及其衍生物的分子以平卧的方式吸附于铜表面。Zhang Jun等人^[13]用量子力学和分子结构力学方法对1-R-2-十二烷基咪唑啉的4种不同官能团进行了对比分析,证明这4种官能团对分子的反应能力、缓蚀剂膜附着能力和缓蚀剂膜的紧密度具有显著的影响,且理论分析结果和缓蚀剂效率实验的结果一致。王倩^[14]研究合成的松香咪唑啉季铵盐,结果表明该缓蚀剂对Q235具有很好的缓蚀作用,是一种以抑制阳极型缓蚀剂,并且遵循Langmuir吸附等温式。

1.1.2 苯腈类母体化合物缓蚀剂

苯腈类化合物是一类常用的医药、农药和化工中间体,苯环的 π 电子和腈键在金属表面易于形成配位键增强吸附作用,故苯腈类母体化合物多用于成膜性强的缓蚀剂。谢学军等人^[15]研究了盐酸溶液中苯腈类化合物对碳钢的缓蚀性能,发现其缓蚀性能取决于化合物腈基上氮原子的净电荷密度和分子最低空轨道能量,缓蚀效率可由含氮原子净电荷密度和最低轨道能量来描述。邱玉珠^[16]等人研究发现有有机腈类化合物的缓蚀作用机理是化学吸附作用,其缓蚀效率随着温度上升而略有增加,腈类化合物的缓蚀性能与自身分子结构有关,若苯

乙腈的对位具有推电子取代基,如甲氧基,使得腈基上氮原子的孤电子对更容易和铁原子的3d空轨道相配位,提高了在铁表面的吸附能力,此时苯乙腈具有更高的缓蚀效率。相反,如果在苯乙腈的对位引入吸电子基团,则会降低缓蚀效率。袁淑军等^[17]研究发现苯丙烯腈类化合物的缓蚀性能优于苯甲腈类化合物,尤其是当苯环对位有供电基团时,芳香腈缓蚀效率更高。

1.1.3 有机胺及其衍生物类缓蚀剂

有机胺及其衍生物是最传统的缓蚀剂成份,常用做金属气相挥发型缓蚀剂。Tang Yongming等^[18]采用分子动力学研究手段,对铁在水溶液的对十二胺(DDA)的吸附作用进行了研究。经过研究,结果表明经过质子化的DDA(DDAH)在强酸溶液中能够优先在铁的表面吸附,而在弱酸含有氯离子的溶液中,DDA和DDAH可以同时被吸附于铁表面。Muralidharan^[19]等合成多胺基苯醌聚合物PAQ,测定了PAQ在0.5 mol/L H_2SO_4 和1 mol/L HCl中对碳钢的缓蚀作用。汪晓军^[20]等研究了天然高分子接枝的吡啶季铵盐缓蚀剂(FNP-C)的缓蚀性能,FNP-C结构中的吡啶季铵盐基团所带的正电荷,会因静电引力作用而吸附于铁表面的阴极区,抑制了氢离子在铁表面阴极区的放电过程,增大了析氢反应的过电位,抑制金属腐蚀。董晓静^[21]研究了乙醇胺在模拟大气腐蚀水中对碳钢的缓蚀性能,随着温度升高,乙醇胺的缓蚀性能先增大后降低,30℃时缓蚀性能最好,X-射线光电子能谱表明其缓蚀机理为Fe分别和N、O发生了化学配合,形成了五元环。王成^[22]等人研究了有机胺类缓蚀剂对硬铝合金在3.5% NaCl溶液中的缓蚀性能。

1.2 缓蚀剂防腐机理

从改变腐蚀金属表面状态可将缓蚀剂分为成膜型缓蚀剂和吸附型缓蚀剂两类。成膜型缓蚀剂主要用于中性溶液,而油田介质是酸性,主要使用吸附型缓蚀剂。吸附型缓蚀剂的缓蚀机理是通过物理吸附或化学吸附在钢铁表面形成一层连续或不连续的吸附膜,利用缓蚀剂分子与溶液中某些氧化剂反应形成的空间位阻,减少了金属表面的 H^+ 浓度,从而降低电极反应活性或改变双电层结构,使腐蚀速率降低。缓蚀剂吸附取决于缓蚀剂结构和化学性质、金属的性质、腐蚀介质的成分等。缓蚀剂分子在金属不同部位发生不同程度的吸附,使阴阳极反应程度不同,但吸附结果基本上服从Langmuir、Frumkin和Temkin吸附规律,可根据活化能、自由能、吸附量与浓度的关系判断缓蚀剂的吸附规律。

2 缓蚀剂的分子模拟研究

2.1 缓蚀剂分子模拟技术

缓蚀剂的分子结构与缓蚀剂性能密切相关,分子模拟技术在研究有机分子结构、性能与反应活性取得较大成果^[23]。有机缓蚀剂分子是由电负性较大的 O、N、S 和 P 等原子为中心的极性基与 C、H 原子组成非极性烷基组成,这些性能不同的基团在金属的表面作用不同。为使缓蚀剂充分发挥缓蚀作用,缓蚀剂分子的极性基与非极性基之间应有适当的“两性均衡”,即极性基能牢固地吸附在金属表面,非极性基能有效地覆盖全部金属表面,极性基所产生的吸附作用是因为许多金属具有未占据的空 d 轨道易于接受电子,而极性基具有一定的供电能力,二者形成配位键而发生化学吸附,同时缓蚀剂的缓蚀性能和缓蚀剂分子中亲水基团和憎水基团也有关。通常,缓蚀剂在防腐过程中,憎水基团远离金属表面形成一种疏水层,屏蔽电极表面,阻止了反应物迁移到金属表面,从而影响了缓蚀剂的缓蚀性能,而亲水基团可以有效提高缓蚀剂的水溶性来增强缓蚀剂的缓蚀性能。

2.2 缓蚀剂量子化学分析技术

为了深入研究分子结构对缓蚀剂缓蚀性能的影响,在有机缓蚀剂中引入了量子化学方法。研究表明^[24-26],有机缓蚀剂性能同分子的轨道最高占据轨道能量、最低空轨道能量及能级差密切相关。其中,分子最高占据轨道的能量是化合物分子给电子能力的量度,其值越高,给电子能力越强;分子最低空轨道的能量表征着化合物接受电子的能力,其值越低,受电子的能力越弱。最低空轨道与最高占有轨道能级差 ΔE 值越大,分子的稳定性越好,在化学反应中的活性越差。有机缓蚀剂缓蚀性能还与分子的转移电荷、极化率、偶极距和刚度等参数有关^[27],转移电荷、极化率和偶极距越大,刚度越小,缓蚀剂分子容易给出电子与金属配位,缓蚀效率越高。此外,分子缓蚀性能也与吸附能、结合能有关^[28],利用 Materials Studio 软件模拟缓蚀剂分子与金属表面的吸附机理,可计算出与表面接触有关的一系列能量,吸附能结合能可以反映缓蚀剂分子与金属表面的结合强度,其数值越大,表明缓蚀剂分子在金属表面的吸附越稳定,缓蚀性能就越好。

2.3 分子模拟辅助开发缓蚀剂的应用

目前国外采用分子模拟技术开发缓蚀剂已经成熟,如美国贝克休斯公司就采用分子模拟先筛选出与 Fe_xS_y 有强结合能力的官能团,再合成出新型抗 H₂S 腐蚀的缓

蚀分子,并已开发成产品应用于石油天然气工业。此外,在机理研究方面,Bereket^[29]用 MINDO/3、MINDO、PM3 和 AM1 等四种半经验方法研究了 11 种咪唑啉衍生物在气相和液相中的最高占据轨道(HOMO)能量、最低空轨道(LUMO)能量及能级差 $\Delta E(E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}})$ 、N 原子上的总电荷(Z)、N 原子上的 π 电荷与缓蚀效率的关系,结果表明缓蚀效率与 E_{HOMO} 呈正线性相关,与 E_{LUMO} 、 ΔE 和电荷 Z 都呈负线性相关。Khaled 等人分析了酸溶液中聚亚甲基胺对铁的耐腐蚀性^[30]和 3 种含 S 有机胺的缓蚀效率^[31],结果充分证明了缓蚀性能与缓蚀剂分子的原子轨道能量和偶极距有关,缓蚀剂性能同分子的最高占据轨道能量、最低空轨道能量及能级差(ΔE)密切相关,在此基础上,采用 QSAR 构效关系来预测咪唑啉衍生物的缓蚀效率,并用预测值与实验室进行比较,发现缓蚀效率与转移电荷、五元杂环的电子总量和分子的极化率具有较好的相关性。

国内目前也有多家单位开展了相关研究,如张军等人^[32]采用量子化学计算、分子动力学模拟和分子力学相结合的方法对 6 种不同烷基链长的 1-(2-羟乙基)-2-烷基-咪唑啉缓蚀剂抑制 H₂S 腐蚀的缓蚀机理进行研究。尤龙等^[33]采用分子动力学模拟的方法,研究 5 种 1-(2-氨基乙基)-2-烷基-咪唑啉缓蚀剂扩散行为。胡松青等^[34]采用量子化学计算与分子动力学模拟相结合的方法,对新设计的三种咪唑啉缓蚀剂抑制 H₂S/CO₂ 腐蚀的缓蚀性能进行了理论研究,谢学军等^[35]对苯腈类母体化合物苯甲腈、苯乙腈、苯丙烯腈、异丙基苯乙腈用较先进的 MINDO/3 MOPAC7.0 量子化学计算软件包,在微机上研究显示苯腈类母体化合物的缓蚀效率与分子氰基上氮原子的净电荷密度和最低空轨道能量有很好的相关性,氰基上 N 原子的净电荷密度越高,分子的 E_{LUMO} 越低,苯腈类母体化合物分子在金属 Fe 表面的化学吸附作用越强,缓蚀性能越高。此外,中科院武汉岩土力学研究所采用分子模拟技术开发的新型 CO₂ 回注封井剂已成功应用于鄂尔多斯 CO₂ 回注与封存示范工程,其分子机理与抗 CO₂ 腐蚀的缓蚀剂相近,展示了分子辅助开发技术的良好应用前景。

3 展望

分子模拟技术可以获得大量的有关缓蚀剂分子反应活性、形状、键价和电子结构的参数,从而深入揭示缓蚀剂的微观作用机制,使人们可以在分子水平上理解它们之间的相互作用。运用量子化学理论和分子模拟技术等先进科学技术可以开发合成高效、多功能、环境友

好型的高分子型有机缓蚀剂,同时加强人工合成多功能型的低毒或无毒的有机高分子型缓蚀剂的研究是目前作为一种经济、有效且通用性强的金属腐蚀控制方法。利用现代先进的分析测量仪器和计算机,从分子和原子水平上研究缓蚀剂分子在金属表面的行为及作用机理,缓蚀剂之间协同作用机理,指导新型缓蚀剂研究和开发应用。

参考文献:

- [1] Hu Songqing, Guo Ailing, Geng Yufeng, et al. Synergistic effect of 2-oleyl-1-oleylamidoethyl imidazoline ammonium methylsulfate and halide ions on the inhibition of mild steel in HCl[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, 134:54-60.
- [2] Migahed M A, Abdul-Raheim A M, Atta A M, et al. Synthesis and evaluation of a new water soluble corrosion inhibitor from recycled poly (ethylene terephthalate)[J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2010, 195:3590-3596.
- [3] Asefi D, Arami M, Mahmoodi N M. Electrochemical effect of cationic Gemini surfactant and halide salts on corrosion inhibition of low carbon steel in acid medium[J]. *Corrosion Science*, 2010, 52:1801-1808.
- [4] 赵蕊, 唐聿明, 熊金平, 等. 二乙基二硫代氨基甲酸钠和硫脲对 AZ91D 镁合金在 3.5% NaCl 溶液中的缓蚀作用[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2011, 23(3):251-255.
- [5] 上官昌淮, 王霞, 杜磊, 等. 一种咪唑啉缓蚀剂的合成及缓蚀性能评价[J]. *腐蚀与防护*, 2011, 32(7):528-531.
- [6] 冯玉军. 分子模拟技术在油田化学及相关领域中的应用[J]. *油田化学*, 1998, 15(1):70-75.
- [7] Camacho R L, Montiel E, Jayanthi N, et al. DFT studies of diimines adsorption over Fe surface ($n = 1, 4, 9$ and 14) as a model for metal surface coating[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2010, 485:142-151.
- [8] Hu Songqing, Guo Ailing, Yan Youguo, et al. Computer simulation of diffusion of corrosive particle in corrosion inhibitor membrane[J]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2011, 964:176-181.
- [9] Ahmed Y M, Ramzi T T, Abu B M. Molecular dynamic and quantum chemical calculations for phthalazine derivatives as corrosion inhibitors of mild steel in 1 M HCl[J]. *Corrosion Science*, 2012, 56:176-183.
- [10] 曹斌, 高金森, 徐春明. 分子模拟技术在石油相关领域的應用[J]. *化学进展*, 2004, 16(2):291-298.
- [11] 邱文革, 常西亮. 聚合物缓蚀剂研究进展[J]. *北京工业大学学报*, 2003, 29(2):13.
- [12] 李倩, 吕振波, 赵杉林, 等. 咪唑啉类缓蚀剂的合成及缓蚀性能研究[J]. *辽宁石油化工大学学报*, 2008, 28(3):4-7.
- [13] Zhang Jun, Qiao Guimin, Hu Songqing, et al. Theoretical evaluation of corrosion inhibition performance of imidazoline Compounds with different hydrophilic groups[J]. *Corrosion Science*, 2011, 53:147-152.
- [14] 王倩, 付朝阳. CO₂ 饱和 NaCl 溶液中松香基咪唑啉季铵盐的缓蚀吸附行为[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2012, 24(4):319-322.
- [15] 谢学军, 曹顺安. 盐酸溶液中苯腈类化合物对碳钢缓蚀的灰色理论研究[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2003, 23(2):107-111.
- [16] 邱玉珠, 张正, 胡宏纹. 苯乙腈类化合物的缓蚀性能研究[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 1985, 5(1):21-23.
- [17] 袁淑军, 方海林. 腈化物的合成及其缓蚀性能的测试[J]. *材料保护*, 1997, 38(10):8-12.
- [18] Tang Yongming, Yao Lala, Kong Chunmei, et al. Molecular dynamics simulations of dodecylamine adsorption on iron surfaces in aqueous solution[J]. *Corrosion Science*, 2011, 53:2046-2049.
- [19] Muralidharan S, Phaik L N, Pitchumani S, et al. Poly-amino-benzoquinone polymers: A new class of corrosion inhibitors for mild steel[J]. *Electrochem Soc.*, 1995, 142(5):1478-1483.
- [20] 汪晓军, 肖锦. 天然高分子接枝吡啶季铵盐缓蚀剂的研究[J]. *现代化工*, 1998(4):23-24.
- [21] 董晓静. 乙醇胺化合物缓蚀性能的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007.
- [22] 王成, 江峰, 王福会. 有机胺对铝合金在 3.5% 氯化钠溶液中的缓蚀作用[J]. *腐蚀与防护*, 2003, 23(4):24-27.
- [23] 唐子龙, 宋诗哲. 有机缓蚀剂的量子化学研究[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 1995, 15(3):24-26.
- [24] 罗红群, 李忠彬, 李念兵, 等. 咪唑及其衍生物分子的电子结构与缓蚀性能的关系[J]. *西南师范大学学报: 自然科学版*, 2002, 27(2):193-201.
- [25] 谢学军, 龚洵洁. 苯腈类母体化合物缓蚀性能的量子化学计算[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2001, 13(1):6-9.
- [26] Khaled K F, Babic-Samard zija K, Hackerman N. Theoretic-

- cal study of the structural effects of polyethylene amines on corrosion inhibition of iron in acid solutions [J]. *Electrochemical Acta*, 2005, 50: 2515-2520.
- [27] 胡青松. 高含 H₂S、CO₂ 油气田缓蚀剂的设计与合成[D]. 北京: 中国石油大学, 2010.
- [28] Khaled K F. Application of electrochemical frequency modulation for monitoring corrosion and corrosion inhibition of iron by some indole derivatives in molar hydrochloric acid[J]. *Materials*, 2005, 581: 55-58.
- [29] Bereket G, Hur E, Ogretir C. Quantum chemical studies on some imidazole derivatives as corrosion inhibitors for iron in acidic medium[J]. *Materials*, 2002, 578: 79-88.
- [30] Khaled K F. Electrochemical investigation and modeling of corrosion inhibition of aluminum in molar nitric acid using some sulphur-containing amines[J]. *Corrosion Science*, 2010, 52: 2905-2916.
- [31] Khaled K F. Modeling corrosion inhibition of iron in acid medium by genetic function approximation method: A QSAR model[J]. *Corrosion Science*, 2011(53): 3457-3465.
- [32] 张军, 胡松青. 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): 246-247.
- [33] 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.
- [34] 胡松青, 胡建春, 范成成, 等. 新型咪唑啉缓蚀剂缓蚀性能的理论及实验研究[J]. *化学学报*, 2010, 68(20): 2051-2058.
- [35] 谢学军, 龚洵洁. 苯胺类母体化合物缓蚀性能的量子化学计算[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2001, 13(1): 17-21.

Molecular Simulation Technology in the Study of Oil and Gas Field Corrosion Inhibitor

DU Lei^{1,2}, SHANGGUAN Chang-huai^{1,2}, LIN Xiu-zhou³

(1 China Petroleum Engineering Southwest Company, Chengdu 610041, China; 2 The Key Laboratory for Mechanical and Environmental Behavior of Tubular Goods CNPC, Chengdu 610041, China; 3 Sichuan Province Key Laboratory for Corrosion and Protection of Materials, Zigong 643000, China)

Abstract: On the base of the corrosion in acidic or high acidic oil and gas field, development of the technology and anticorrosion mechanism of the imidazoline and its derivatives, parent compounds of benzene nitrite, organic amines and its derivatives are overviewed, and structure designing and chemical analysis of corrosion inhibitor affected by molecular simulation are introduced, application of developing newly corrosion inhibitor by molecular simulation is emphasized. It's important for developing excellent performance and no pollution corrosion inhibitor in harsh environment in the future.

Key words: corrosion inhibitor; molecular simulation; quantum chemistry; oil and gas field