

# 硫脲基咪唑啉缓蚀剂的合成及生产应用

田德道 颜万鑫 黄 孟 孙伶俐

中海油(天津)油田化工有限公司, 天津 300452

**摘 要:**为满足海上油田集输管线的腐蚀防护需求,解决南海某油田高  $\text{CO}_2$  含量、高矿化度和高流速等复杂工况下的腐蚀问题,实验室内以月桂酸及二乙烯三胺为原料合成出咪唑啉中间体,经硫脲改性和复配后获得水溶性硫脲基咪唑啉缓蚀剂。参照该南海油田工况条件开展静态挂片腐蚀评价实验并确定出产品配方,随后对该配方进行工业放大生产获得工业中试样品。通过对室内合成和工业中试的两个样品开展动态挂片腐蚀评价实验发现,两个样品对 X65 碳钢的缓蚀率均在 98% 以上。将工业中试复配的产品推广至目标油田现场进行应用,成功将平均腐蚀速率控制在  $0.015\ 59\ \text{mm/a}$  左右,取得了良好的缓蚀效果。实践证明,水溶性硫脲基咪唑啉缓蚀剂能够很好地解决该类复杂工况条件下的油田管道腐蚀问题,具有良好的应用前景。

**关键词:**硫脲基咪唑啉;缓蚀剂;腐蚀评价;缓蚀率;水溶性

DOI:10.3969/j.issn.1006-5539.2022.01.014

## Synthesis, production and application of thioureido-imidazoline corrosion inhibitor

TIAN Dedao, YAN Wanxin, HUANG Meng, SUN Lingli

CNOOC CenerTech Oilfield Chemical Co., Ltd., Tianjin, 300452, China

**Abstract:** This paper presents the study on the corrosion protection of the gathering pipelines in offshore oil fields. The study addresses the issues of high corrosion rate under complex working conditions including high  $\text{CO}_2$  content, high salinity and high flow rate in an oilfield in the South China Sea. An imidazoline intermediate was synthesized using lauric acid and diethylenetriamine as raw materials in the laboratory. Then a water-soluble thioureido-imidazoline corrosion inhibitor was obtained after thioureido-based modification and combination. According to the working conditions of the oil field in the South China Sea, the static corrosion coupon evaluation experiment was carried out and the product formula was determined. Then, the industrial scale production of that corrosion inhibitor was used to obtain industrial pilot samples. Through the dynamic corrosion coupon evaluation experiment using the two inhibitor product samples from indoor synthesis and industrial scale pilot testing, it is found that the corrosion inhibition rates of the two samples to X65 carbon steel are above 98%. Finally, the product formulated in the industrial

收稿日期:2021-06-06

基金项目:中海油能源发展股份有限公司科研项目“惠州—西江油田群并网集输化学药剂开发及应用”(HFKJ-CGXM-GJ-2020-01)

作者简介:田德道(1983-),男,山东肥城人,工程师,学士,主要从事油田化学、材料腐蚀与防护方向研究工作。E-mail:tiandd2@cnooc.com.cn

pilot test was extended for application to the target oil field, and the average corrosion rate was successfully controlled at about 0.0155 9 mm/a, achieving a good corrosion inhibition effect. It has been proven from actual practices that the water-soluble thioureido-imidazoline inhibitor can tackle the pipeline corrosion in oil fields under such complex working conditions and has a good prospect for wider application.

**Keywords:** Thioureido-imidazoline; Corrosion inhibitor; Corrosion evaluation; Inhibition efficiency; Water-soluble

## 0 前言

在海洋石油开采过程中,由于平台空间狭小以及所处环境恶劣等因素,油田管线和设备腐蚀十分严重<sup>[1]</sup>,在给油田带来经济损失的同时,还存在因泄漏造成海洋环境污染的风险<sup>[2-4]</sup>。目前普遍认为,温度、酸性气体含量、高矿化度的腐蚀介质、流速、材质以及与腐蚀介质接触的时间等,均成为海上油田腐蚀的主要影响因素<sup>[5-8]</sup>。缓蚀剂是在腐蚀环境中用于抑制金属腐蚀的添加剂,具有可操作性强、经济效益高、见效快、整体保护等优势,已成为油气田设备最有效的防腐手段之一<sup>[9-11]</sup>。大多数有机缓蚀剂为主要含有未成对电子和丰富  $\pi$  电子的化合物,如 O、N、S、P 原子或极性基团<sup>[12-13]</sup>。其中,咪唑啉类化合物含有电负性较大的 N 原子和不饱和的双键,具有较强的吸附作用,从而使吸附层增厚,被认为是油田采出水优良的缓蚀剂。本文选取了南海某油田作为研究对象,以月桂酸、二乙烯三胺为原料合成咪唑啉中间体,并在咪唑啉支链引入硫脲基团形成硫脲基咪唑啉<sup>[14-20]</sup>。以该硫脲基咪唑啉做主剂,经过进一步处理后形成水溶性良好的缓蚀剂产品。本文重点考察了水溶性硫脲基咪唑啉实验室合成产品和工业化中试产品的性能比对以及在海上油田的现场应用效果。

## 1 实验部分

### 1.1 材料和仪器

实验使用的材料:月桂酸,分析纯,天津市大茂化学试剂厂;二乙烯三胺,分析纯,天津市致远化学试剂有限公司;二甲苯,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;硫脲,化学纯,广州番禺力强化工厂; $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$  等气体,空气化工产品气体(深圳)有限公司。实验用水为某油田现场生产水,水质信息见表 1。挂片材质为 X65 碳钢试片,尺寸 40 mm×13 mm×2 mm。

实验使用的仪器:AVATA R370 型红外光谱仪,美国热电公司;FCZ 型高压评价釜,大连科茂实验设备有限公司;GZX-9030 MBE 数显鼓风干燥箱,上海博讯实业有限公司医疗设备厂。

表 1 南海某油田水质信息表

Tab.1 Water qualities information of some oilfield in the South China Sea

| 检测项目                          | 检测结果/(mg·L <sup>-1</sup> ) |
|-------------------------------|----------------------------|
| Ca <sup>2+</sup>              | 986                        |
| Mg <sup>2+</sup>              | 307                        |
| Na <sup>+</sup>               | 9 658                      |
| K <sup>+</sup>                | 464                        |
| Cl <sup>-</sup>               | 17 726                     |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 523                        |
| HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | 79                         |

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 硫脲基咪唑啉缓蚀剂的室内合成

称取月桂酸 100.18 g,二乙烯三胺 61.9 g、二甲苯 40 g 加入 4 口烧瓶中并加热,温度控制在 140~180℃,反应生成的水与二甲苯将以共沸物形式蒸出。脱水 2 h 后,升温至 200℃,并控制在 200~240℃环化 3 h。将反应物冷却至 180℃减压蒸馏 20 min 除去二甲苯,得到咪唑啉中间体。待其温度降至 60℃后加入一定量的硫脲反应 3 h 得到硫脲基咪唑啉主剂。

将合成出的硫脲基咪唑啉主剂与其他物质复配,得到 4 种不同质量含量的棕红色稳定的水溶性产品。经静态挂片腐蚀实验确定出性能最佳的缓蚀剂配方产品。

#### 1.2.2 硫脲基咪唑啉缓蚀剂的工业合成

参照室内合成工艺及投料比例,采用 5 m<sup>3</sup> 合成釜进行了硫脲基咪唑啉缓蚀剂的工业中试生产试验,合成后经复配获得了稳定的缓蚀剂工业生产样品。

#### 1.2.3 红外光谱表征

使用 AVATA R370 型红外光谱仪采用压片法对实验室合成样品以及工业中试生产样品进行红外光谱分析,扫描范围为 400~4 000 cm<sup>-1</sup>。

#### 1.2.4 动态高压釜挂片评价实验

采用南海某油田现场生产水样,参照石油、天然气行业标准 SY/T 5273—2014《油田采出水用缓蚀剂性能指标及评价方法》和 SY/T 7025—2014《酸性油气田用缓蚀剂性能实验室评价方法》,对实验室合成样品以及工业中试生产样品进行动态挂片腐蚀评价实验,评价实验周期为 72 h。具体参数见表 2。

表 2 南海某油田工况条件表

Tab. 2 Working conditions of some oilfield in the South China Sea

| 温度 /℃ | 总压 /MPa | CO <sub>2</sub> 分压 /MPa | 流速 /(m·s <sup>-1</sup> ) | 材质  | 加药浓度 /(mg·L <sup>-1</sup> ) | 油水比 |
|-------|---------|-------------------------|--------------------------|-----|-----------------------------|-----|
| 75    | 2.24    | 0.53                    | 1.68                     | X65 | 30                          | 1:4 |

1.2.5 缓蚀剂油田现场应用试验

将工业中试生产出的样品进行复配后得到 6 t 左右的成品,选择南海某油田作为目标油田,按照 30 mg/L 的加注浓度采用连续加注至海管入口的方式开展一个月的现场加注试验。通过 Microcor 腐蚀监测设备开展现场腐蚀监测,考察工业中试生产产品的缓蚀效果。

2 结果与讨论

2.1 硫脲基咪唑啉缓蚀剂结构验证

图 1 为实验室内合成样品以及工业中试生产样品的红外光谱图,从两个样品的谱图可以看出,整体峰值和谱图形态较为一致。其中,均在 1 640 cm<sup>-1</sup> 处出现很强的咪唑啉环 C=N 键的特征峰<sup>[21]</sup>,且在 2 925 cm<sup>-1</sup> 和 2 850 cm<sup>-1</sup> 处出现了 C-H 的伸缩振动吸收峰。此外,在 1 300 cm<sup>-1</sup> 处出现了 C=S 的伸缩振动吸收峰。由红外光谱分析结果可推断实验室内合成样品以及工业中试生产样品均为合成的目标产物。

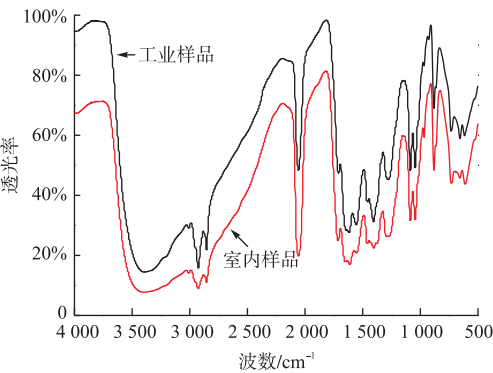


图 1 室内合成样品与工业生产样品的红外光谱图

Fig. 1 IR spectrograms of laboratory synthesized sample & industrial sample



图 2 空白、4#和 5#样品清洗后的挂片腐蚀形态照片

Fig. 2 Coupons' corrosion pattern of blank, 4# and 5# samples after cleaning

2.2 硫脲基咪唑啉缓蚀剂性能评价

2.2.1 静态挂片腐蚀评价实验数据分析

参照表 2 中的工况条件,采用南海某油田现场生产水样,分别将不同复配比例的产品进行静态挂片腐蚀评价实验,评价实验周期为 72 h,实验结果见表 3。

从表 3 可知,复配产品中主剂含量越高,缓蚀效果越好,主剂含量在 40% 时即可满足在用油田腐蚀速率低于 0.076 mm/a,且缓蚀率高于 90% 的要求,故产品配方确定采用主剂含量为 40% 开展后续复配使用。

表 3 静态挂片腐蚀评价实验结果表

Tab. 3 Results of static corrosion evaluation experiment

| 样品 | 主剂含量 | 腐蚀速率 /<br>(mm·a <sup>-1</sup> ) | 缓蚀率    | 试片形貌          |
|----|------|---------------------------------|--------|---------------|
| 空白 | —    | 0.4 610                         | —      | —             |
| 1# | 30%  | 0.0 969                         | 78.98% | 表面光亮,较严重的局部腐蚀 |
| 2# | 35%  | 0.0 596                         | 87.06% | 表面光亮,存在局部腐蚀   |
| 3# | 40%  | 0.0 373                         | 91.91% | 表面光亮,轻微局部腐蚀   |
| 4# | 45%  | 0.0 174                         | 96.23% | 表面光亮,无局部腐蚀    |

2.2.2 动态挂片腐蚀评价实验数据分析

表 4 为实验室内合成样品 4#和工业中试生产样品 5#的动态挂片腐蚀评价实验结果,图 2 为挂片腐蚀形态照片。

表 4 动态挂片腐蚀评价实验结果表

Tab. 4 Results of dynamic corrosion evaluation experiment

| 样品 | 挂片编号       | 平均腐蚀速率 /<br>(mm·a <sup>-1</sup> ) | 缓蚀率    |
|----|------------|-----------------------------------|--------|
| 空白 | 2046, 2047 | 4.664 1                           | —      |
| 4# | 2620, 2621 | 0.068 7                           | 98.53% |
| 5# | 2624, 2625 | 0.073 5                           | 98.42% |

数据表明,工业中试生产样品腐蚀速率略低于实验室内合成样品腐蚀速率,可能是由于放大过程中采用的药剂为工业级别所导致。综合来看两个样品的缓蚀率相差较小,其腐蚀速率均达到该油田低于  $0.076 \text{ mm/a}$  的腐蚀要求。

### 2.3 硫脲基咪唑啉缓蚀剂的现场应用效果

图3为南海某油田缓蚀剂现场加注试验 Microcor 腐蚀监测数据,从数据可以看出,工业中试复配出的硫脲基咪唑啉缓蚀剂切换加注后,腐蚀速率快速降低。录取加注后三个月(红线与绿线为期间截取数据,日期为2019年11月8日—2020年2月8日)的平均腐蚀速率为  $0.01559 \text{ mm/a}$ ,满足低于  $0.076 \text{ mm/a}$  的目标油田控制要求。

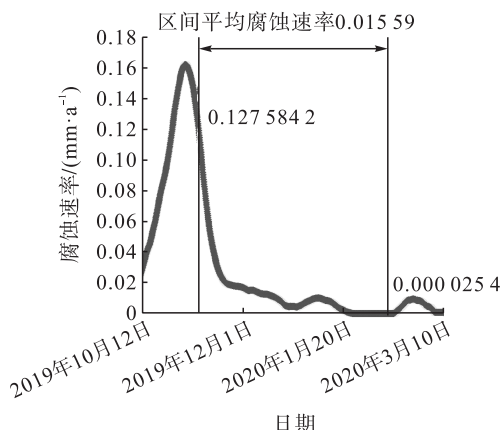


图3 硫脲基咪唑啉缓蚀剂现场应用监测数据图

Fig.3 Field application monitoring data of thioureido-imidazoline corrosion inhibitor

## 3 结论

本文以月桂酸、二乙烯三胺等为原料合成了硫脲基咪唑啉主剂产品,复配后通过静态挂片腐蚀评价确定出主剂含量在40%时即可满足油田腐蚀速率低于  $0.076 \text{ mm/a}$ ,且缓蚀率大于90%的要求。经进一步工业中试生产和动态挂片腐蚀评价实验证明,该工业中试生产样品与室内合成样品性能均较为突出,能够达到油田现场加注试验的要求。最后将工业中试生产成品运至目标油田开展现场应用,成功将三个月的平均腐蚀速率控制在  $0.01559 \text{ mm/a}$  左右,取得了良好的防护效果。

参考文献:

[1] 黄 孟. 海上油田用高效咪唑啉缓蚀剂的合成及应用[J]. 石油化工应用, 2018, 37(11): 93-96.  
HUANG Meng. Synthesis and application of high efficient imidazoline corrosion inhibitor for offshore oilfield [J]. Petrochemical Industry Application, 2018, 37 (11): 93-96.

[2] 上官昌淮,李天雷,曹晓燕,等. 油田采出水缓蚀剂合成筛选研究[J]. 天然气与石油, 2011, 29(6): 70-72.  
SHANGGUAN Changhuai, LI Tianlei, CAO Xiaoyan, et al. Synthesizing and screening of corrosion inhibitor in oilfield produced water [J]. Natural Gas and Oil, 2011, 29 (6): 70-72.

[3] 程四祥,吴 祥,周 斌,等. 海上平台油气处理系统腐蚀及风险分析[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2017, (5): 26-29.  
CHENG Sixiang, WU Xiang, ZHOU Bin, et al. Corrosion and risk analysis of offshore platform oil gas treatment system [J]. Corrosion & Protection in Petrochemical Industry, 2017, (5): 26-29.

[4] 马 涛,张贵才,葛际江,等. 改性咪唑啉缓蚀剂的合成与评价[J]. 石油与天然气化工, 2004, 33(5): 359-361.  
MA Tao, ZHANG Guicai, GE Jijiang, et al. Synthesis and evaluation of modified imidazoline corrosion inhibitor [J]. Petroleum & Natural Gas Chemical Industry, 2004, 33 (5): 359-361.

[5] 周成双,郑树启,陈长风. 湿  $\text{H}_2\text{S}$  环境中 L360 MCS 钢焊接热影响区的应力导向氢致开裂行为[J]. 金属学报, 2010, 46(5): 547-553.  
ZHOU Chengshuang, ZHENG Shuqi, CHEN Changfeng. Stress oriented hydrogen induced cracking behavior of heat affected zone of L360 MCS steel in wet  $\text{H}_2\text{S}$  environment [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2010, 46 (5): 547-553.

[6] BEREKET G, HUR E, OGRETIR C. Quantum chemical studies on some imidazole derivatives as corrosion inhibitors for iron in acidic medium [J]. Journal of Molecular Structure (Theochem), 2002, 578 (1-3): 79-88

[7] 李国敏,刘烈伟,郑家荣. 碳钢在含硫化氢及高压二氧化碳饱和的 NaCl 溶液中的腐蚀行为[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2000, 20(4): 204-210.  
LI Guomin, LIU Liewei, ZHENG Jiashen. Corrosion behavior of carbon steel in high pressure carbon dioxide saturated NaCl solutions containing hydrogen sulfide [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2000, 20 (4): 204-210.

[8] CARNEIRO R A, RATNAPULI R C, LINS V F C. The influence of chemical composition and microstructure of API linepipe steels on hydrogen induced cracking and sulfide stress corrosion cracking [J]. Materials Science and Engineering, 2003, 357 (1-2): 104-110.

[9] 南粉益,杨鸿鹰,胡 静,等. 油田缓蚀剂的研究与展望[J]. 化学工程师, 2012(9): 29-31.  
NAN Fenyi, YANG Hongying, HU Jing, et al. Development and prospect of inhibitors used in oil field [J]. Chemical Engineer, 2012 (9): 29-31.

[10] 张 浩,陆 原,张 勇,等. 油溶性非离子咪唑啉的开发

- 与性能评价[J]. 油田化学, 2018, 35(3): 517-521.
- ZHANG Hao, LU Yuan, ZHANG Yong, et al. Development and performance evaluation of oil soluble non-ionic imidazoline [J]. Oilfield Chemistry, 2018, 35(3): 517-521.
- [11] 于建辉, 彭 乔. MZL-1 型酸洗缓蚀剂配方及性能研究[J]. 腐蚀与防护, 2004, 25(11): 465-467.
- YU Jianhui, PENG Qiao. Formulation and performance of pickling inhibitor MZL-1 [J]. Corrosion & Protection, 2004, 25(11): 465-467.
- [12] 张贵才, 马 涛, 葛际江, 等. 咪唑啉硫酸酯盐两性表面活性剂用作缓蚀剂的研究[J]. 石油与天然气化工, 2005, 34(1): 53-55.
- ZHANG Guicai, MA Tao, GE Jijiang, et al. Study on imidazoline sulfuric ester amphoteric surfactant used as corrosion inhibitor [J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2005, 34(1): 53-55.
- [13] 吕战鹏, 郑家桑, 刘江鸿, 等. 硫脲衍生物对 CO<sub>2</sub> 饱和水溶液中碳钢缓蚀性能的研究[J]. 腐蚀与防护, 1999, 20(1): 18-21.
- LYU Zhanpeng, ZHENG Jiashen, LIU Jianghong, et al. Inhibitive effect of thiourea derivatives on corrosion of carbon steel in CO<sub>2</sub>-saturated brine [J]. Corrosion & Protection, 1999, 20(1): 18-21.
- [14] 王腾飞, 张光华, 王 帆, 等. 硫脲基咪唑啉季铵盐的合成及其缓蚀作用[J]. 应用化学, 2010, 27(11): 1291-1295.
- WANG Tengfei, ZHANG Guanghua, WANG Fan, et al. Synthesis and inhibition performances of imidazoline quaternary ammonium salts containing thioureido group [J]. Applied Chemistry, 2010, 27(11): 1291-1295.
- [15] 张光华, 王腾飞, 孙卫玲, 等. 硫脲基烷基咪唑啉类缓蚀剂的制备、缓蚀性能及其机理[J]. 材料保护, 2011, 44(2): 21-23, 58.
- ZHANG Guanghua, WANG Tengfei, SUN Weiling, et al. Synthesis of thioureido-alkyl imidazoline inhibitors and their inhibition performance and mechanism [J]. Materials Protection, 2011, 44(2): 21-23, 58.
- [16] 佟 乐, 齐海涛. 采气井防腐剂研究[J]. 当代化工, 2012, 41(10): 1128-1131.
- TONG Le, QI Haitao. Research on corrosion inhibitors for gas wells [J]. Contemporary Chemical Industry, 2012, 41(10): 1128-1131.
- [17] 唐泽玮, 慕立俊, 周志平, 等. 超临界 CO<sub>2</sub> 缓蚀阻垢剂的合成及性能评价[J]. 油田化学, 2019, 36(3): 472-476.
- TANG Zewei, MU Lijun, ZHOU Zhiping, et al. Synthesis and performance evaluation of supercritical CO<sub>2</sub> corrosion and scale inhibitor [J]. Oilfield Chemistry, 2019, 36(3): 472-476.
- [18] 陈大钧, 李小可, 熊 颖, 等. 防 H<sub>2</sub>S 腐蚀的硫脲基咪唑啉缓蚀剂研究[J]. 油田化学, 2014, 31(1): 107-110.
- CHEN Dajun, LI Xiaoke, XIONG Ying, et al. Study on anti-H<sub>2</sub>S thioureido imidazoline corrosion inhibitor [J]. Oilfield Chemistry, 2014, 31(1): 107-110.
- [19] 杜 敏, 王 彬, 张 静, 等. 温度对新型咪唑啉抑制 CO<sub>2</sub> 腐蚀的影响[J]. 材料保护, 2010, 43(9): 20-23.
- DU Min, WANG Bin, ZHANG Jing, et al. Effect of temperature on the corrosion inhibition of a novel imidazoline inhibitor for Carbon Dioxide [J]. Materials Protection, 2010, 43(9): 20-23.
- [20] 李小可, 熊 颖, 陈大钧. 一种新型抗高温酸化缓蚀剂的制备与性能评价[J]. 应用化工, 2014, 43(6): 1105-1107.
- LI Xiaoke, XIONG Ying, CHEN Dajun. Development and performance evaluation of a new type of resistance to high temperature acidifying corrosion inhibitor [J]. Applied Chemical Industry, 2014, 43(6): 1105-1107.
- [21] 宁永成. 有机化合物结构鉴定与有机波谱学[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 332-335.
- NING Yongcheng. Structural identification of organic compounds and organic spectroscopy [M]. Beijing: Science Press, 2004: 332-335.