

3-(吗啉基甲基)-苯并噻唑-2-硫酮的合成与缓蚀性能

宋文文¹, 李彬², 张娟涛³, 李循迹¹, 常泽亮¹, 张军平⁴

(1.中国石油塔里木油田分公司油气工程研究院, 新疆 库尔勒 841000; 2.新疆塔里木油田建设有限责任公司化学助剂厂, 新疆 库尔勒 841000; 3.石油管材及装备材料服役行为与结构安全国家重点实验室, 西安 710077; 4.西北工业大学 理学院 应用化学系, 西安 710129)

摘要: 目的 研究 3-(吗啉基甲基)-苯并噻唑-2-硫酮(MLMBT)的缓蚀性能。方法 在微波辐照下用 2-巯基苯并噻唑、甲醛和吗啡啉合成了 MLMBT, 采用失重法和动电位极化曲线测试了其缓蚀性能, 利用分子动力学模拟方法探讨了其在 Fe 表面的吸附作用。结果 该缓蚀剂能有效抑制 N80 钢 CO₂ 腐蚀, 属于混合型缓蚀剂。在 90 ℃ 和其加量为 0.5 g/L 时, 能使腐蚀速率从 0.3691 g/(m²·h)降低到 0.1048 g/(m²·h)。其分子中最高占据轨道(HOMO)的电荷主要分布在分子中的 N, S 原子上, 而其最低空轨道(LUMO)的电荷则主要分布在巯基苯并噻唑环上, 当其在 N80 钢表面发生吸附时, 分子中的巯基苯并噻唑环和吗啉基处于同一平面而同时平行吸附。结论 分子动力学模拟结果从微观角度验证了 MLMBT 具有良好缓蚀性能, 与失重法和电化学测试结果一致。

关键词: 缓蚀剂; 2-巯基苯并噻唑; 分子动力学

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2017.12.006

中图分类号: TJ04 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2017)12-0030-05

Composition and Inhibition Performance of 3-(Morpholinomethyl)-Benzothiazole-2-Thione

LI Bin¹, SONG Wen-wen², ZHANG Juan-tao³, LI Xun-ji², CHANG Ze-liang², ZHANG Jun-ping⁴

(1.Chmical Additives Factory, Xinjiang Tarim Oilfield Construction Co., Ltd, Korla 841000, China;

2.Institute of Petroleum Engineering, Tarim Oilfield Company, Petro China, Korla 841000, China;

3. State Key Laboratory for Performance and Structure Safety of Petroleum Tubular Goods and Equipment Materials, Xi'an 710077, China; 4.Department of Applied Chemistry, School of Natural and Applied Sciences, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

ABSTRACT: Objective To research corrosion performance of 3-(morpholinomethyl)-benzothiazole ketone-2-sulfur (MLMBT). **Methods** TMLMBT was synthesized under micro-wave irradiation with 2-mercaptobenzothiazole, formalin and morpholine under microwave irradiation. The inhibition performance of the compound was measured based on weight loss and polarization curve methods. The adsorption behavior of the compound on Fe surface was analyzed through molecular dynamics simulation. **Results** The inhibitor could efficiently inhibit corrosion of N80 steel in simulated corrosive medium of saturated CO₂ environment. It belonged to the mixed type. When the dosage was 0.5 g/L and at 90 ℃, the corrosion rate could be reduced from 0.3691 g/(m²·h) to 0.1048 g/(m²·h). The electric charge of the highest occupied molecular orbit (HOMO) of the inhibitor molecules was mainly distributed on N and S atoms, and that of the lowest unoccu-

pied molecular orbit (LUMO) was mainly distributed on the mercaptobenzothiazole ring. While the inhibitor molecules were adsorbed on the surface of Fe, the mercaptobenzothiazole ring and morpholine group of the molecules were arranged in the same plane and adsorbed abreast to the Fe surface. **Conclusion** The results of molecular dynamics simulations verify the good corrosion inhibition performance of MLMBT inhibitors from the microscopic point of view, which is consistent with the results of weight loss and electrochemistry.

KEY WORDS: inhibitor; 2-mercaptobenzothiazole; molecular dynamics

采用适当的模型进行计算机模拟是目前研究分子间相互作用的有效途径。近年来,采用量子化学方法研究缓蚀剂分子结构与缓蚀性能之间的关系,取得了一定的进展^[1-4]。量子化学计算只适用于较简单的体系,对于复杂体系,如含几百甚至更多个分子的体系,该方法就不适合了。一般采用分子动力学模拟方法研究复杂体系和界面间的相互作用,近年来分子动力学模拟计算缓蚀剂与基体相互作用的研究已有了一定的进展^[5-7]。

曼尼希碱是优异的酸性介质缓蚀剂,常用于抑制盐酸、硫酸、磷酸等腐蚀过程^[8-9],但以其作为缓蚀剂主剂来抑制 CO₂ 腐蚀的研究较少,尤其是以 2-巯基苯并噻唑为原料合成的曼尼希碱作为缓蚀剂的报道更少。文中以 2-巯基苯并噻唑、甲醛和吗啉为原料在微波辐照下利用曼尼希反应原理合成了 3-(苯胺基甲基)-苯并噻唑-2-硫酮(MLMBT),并采用失重法和电化学极化曲线测定了合成物在模拟饱和 CO₂ 介质中对 N80 钢的缓蚀行为,利用分子动力学模拟和量子化学计算方法初步探讨了其与 N80 钢表面的吸附作用,对石油管材的腐蚀与防护具有重要的意义和应用价值。

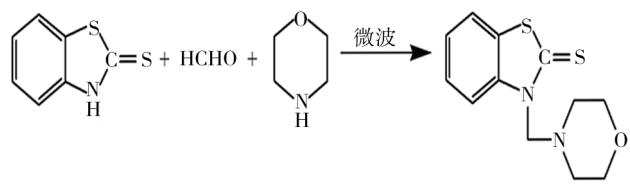
1 试验

1.1 原料

试验所用原料有:2-巯基苯并噻唑,工业品;36.5%甲醛溶液,分析纯;吗啡啉,分析纯;甲苯,分析纯;丙酮,分析纯。

1.2 MLMBT 的合成

在 100 mL 单口烧瓶中依次加入 10 mmol 2-巯基苯并噻唑、5 mL 无水乙醇、10 mmol 吗啡啉和 11 mmol 36.5%甲醛溶液,800 W 微波加热 30~180 s。溶液冷却后减压蒸馏,得到粗产物。将粗产物用甲苯重结晶,抽滤干燥后得淡黄色晶体,即为目标产物,测定熔点为 148~150 ℃。其合成反应方程式为:



1.3 产物结构表征

采用美国 Varian Unity INOVA 400MHz 超导核磁共振仪对产物进行 1H NMR 测定,以 CDCl₃ 为溶剂,TMS 为内标。

1.4 缓蚀性能测定

1.4.1 失重法

金属试样为 N80 钢,化学成分见表 1。试样经 400,600,800 号砂纸打磨,丙酮清洗后放入干燥磁中,干燥后称量(精确至±0.1 mg)。试验介质为模拟油田水,其离子浓度见表 2。

表 1 试样化学成分 %

C	Si	Mn	P	S	Cr
0.420	0.240	1.550	0.012	0.004	0.051
Mo	Ni	V	Ti	Cu	Fe
0.180	0.034	0.005	0.010	0.060	余量

表 2 试验介质离子质量浓度

离子	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
质量浓度/(g·L ⁻¹)	38.78	1.22	60.00

在四口烧瓶中加入腐蚀介质和缓蚀剂,加冷凝装置和进出气口,用双连球检测体系是否漏气。将试样悬挂在腐蚀介质中,室温通 N₂ 除氧 2 h 后通入 CO 250 min,升温至指定温度,恒温 48 h 后取出试样,去除试样表面腐蚀产物后称量,计算腐蚀速率和缓蚀率。

1.4.2 动电位极化曲线

用 PS-168C 型电化学测量系统测试动电位极化曲线,采用传统的三电极体系。工作电极为圆片状 N80 油管钢,试验面积为 2.04 cm²。试验前经砂纸逐级打磨至 800 号,用蒸馏水清洗后用丙酮除油。辅助电极为大面积石墨电极。参比电极为饱和甘汞电极。通入 CO₂ 并使其饱和,待体系稳定后开始测量极化曲线。测量电位相对开路电位扫描范围为 -150~250 mV,扫描速率为 0.5 mV/s。利用三参数法对弱极化区进行拟合,得到相关的腐蚀电化学参数。

1.4.3 分子动力学模拟

分子动力学模拟采用 Materials Studio 软件完成。模拟步骤: 将 Fe 晶胞沿 (0 0 1) 面切成厚度为 17.198×10^{-10} m 的晶胞, 将其构建成 (11×11) 的超晶胞, 然后构建为 31.53×10^{-10} m× 31.53×10^{-10} m× 15.76×10^{-10} m 的三维超晶胞; 由 Amorphous Cell 模块构建 31.53×10^{-10} m× 31.53×10^{-10} m× 24.06×10^{-10} m 的液态水三维无定形单元, 将构建好的缓蚀剂分子浸没进该无定形水单元中, 水和缓蚀剂分子位置随机确定; 再构建尺寸为 31.53×10^{-10} m× 31.53×10^{-10} m× 15.04×10^{-10} m 的液态无定形水层, 最后按照由上而下的顺序将“水层-缓蚀剂溶液层-金属 Fe 超晶胞”构建为三层超晶胞结构。为了研究缓蚀剂分子与 Fe 表面的相互作用, 将缓蚀剂分子手动移动到 Fe 表面附近的适当位置。模拟过程在 compass 立场下进行, 采用基于原子组的截断方式, 截断半径为 9.5×10^{-10} m。将最终结构的 Fe 层和最上面的水层固定, 首先采用 smart 方法对构建好的三层超晶胞结构进行 5000 步的能量最小化处理, 以除去局部高势能点。利用 Andersen 温度控制方法, 首先进行 160 ps 的动力学平衡, 然后进行 80 ps 的数据采集, 每 800 fs 输出一个轨迹文件, 共输出 100 个轨迹文件, 模拟过程中时间步长为 0.8 fs, 整个过程中温度均为 323 K (50 °C)。

2 结果与讨论

2.1 产物 ^1H NMR 分析

合成产物的 ^1H 的 NMR 谱图如图 1 所示。图 1 中共出现四种不同氢的化学位移峰。在 7.260 ~ 7.453 mg/L 范围内氢的位移峰是由苯环上的氢引起的; 5.100 mg/L 处氢的位移峰是由 $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{N}-$ 上的氢引起的; 3.634 ~ 3.661 mg/L 范围内氢的位移峰是由 $-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-$ 上的氢引起的; 2.715 ~ 2.743 mg/L 范围内氢的位移峰是由 $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{O}-$ 上的氢引起的。各种氢的相对面积积分比为 2:1:2:2, 与分子式中氢的数目完全吻合。

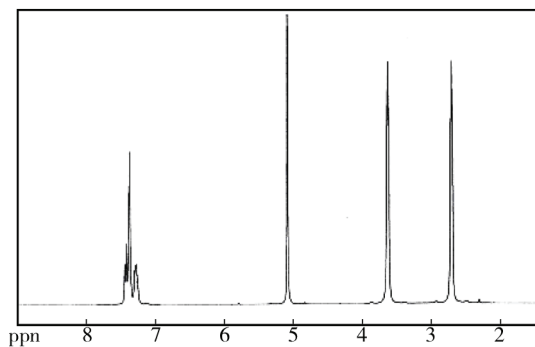


图 1 产物 ^1H 的 NMR 谱图

2.2 失重法结果

2.2.1 缓蚀剂浓度对缓蚀性能的影响

90 °C 时不同浓度的 MLMBT 在模拟介质中对 N80 钢的缓蚀效果见表 3。由表 3 可见, 随着 MLMBT 浓度的增加, 其对 N80 钢的缓蚀效率随之增大, 但增加的幅度越来越小; 当缓蚀剂的质量浓度为 0.6 g/L 时, 缓蚀效率基本接近稳定。

表 3 MLMBT 浓度对缓蚀性能的影响

MLMBT 加入量/(g·L ⁻¹)	0	0.3	0.5	0.6
腐蚀速率/(g·m ⁻² ·h ⁻¹)	0.3691	0.1840	0.1048	0.0917
缓蚀效率/%	—	50.2	71.6	75.2

2.2.2 温度对缓蚀性能的影响

在腐蚀介质中加入 0.5 g/L 缓蚀剂 MLMBT, 在 50, 60, 80, 90 °C 下对 N80 钢的缓蚀效果见表 4。由表 4 可见, 在温度较低时, MLMBT 对 N80 钢有较好的缓蚀效果; 随着温度的升高, 缓蚀效率先增大后减小。在温度较低时, 由于 MLMBT 在腐蚀介质中的溶解性较差, 在试样表面形成完整吸附膜的时间较长, 影响了其对 N80 钢的缓蚀效果; 随着温度的升高, 其溶解速度加快, 能较快地在金属表面形成吸附膜, 缓蚀效率有所增大; 温度进一步升高, 金属腐蚀过程比缓蚀剂在金属表面吸附过程要快, 缓蚀效率下降。

表 4 不同温度下 MLMBT 的缓蚀性能

	50 °C		60 °C		80 °C		90 °C	
	空白	缓蚀剂	空白	缓蚀剂	空白	缓蚀剂	空白	缓蚀剂
腐蚀速率/(g·m ⁻² ·h ⁻¹)	1.2061	0.1917	1.2880	0.1792	0.8249	0.1542	0.3691	0.1048
缓蚀效率/%	—	84.1	—	85.4	—	81.3	—	71.6

2.3 动电位极化曲线

图 2 为 90 °C 时在模拟介质中加入不同浓度 MLMBT 后 N80 钢电极的动电位极化曲线。对图 2

中各曲线进行弱极化区拟合, 相应的腐蚀电化学参数见表 5。由图 2 和表 5 可见, 从极化曲线及弱极化拟合所得的缓蚀效率与失重法的结果有些差异, 但总体变化趋势相符, 这是因为电化学测试所得到的是瞬时

结果,失重法得到的是平均结果。自腐蚀电流密度随着缓蚀剂 MLMBT 浓度的增加而降低,电极的腐蚀反应受到抑制。加入 MLMBT 后,体系的阳极塔费尔斜率 b_a 增大,而且随着 MLMBT 浓度的增大而增加;加入 MLMBT 后体系的阴极塔费尔斜率 b_c 减小,且随着 MLMBT 浓度的增大而减小。由图 2 可以看出,未加 MLMBT 时,阴极极化曲线近似于垂直于横坐标的直线,此时阴极反应速率主要由去极化剂的扩散控制,而加入 MLMBT 后,则由扩散控制转为活化控制。加入 MLMBT 后,体系的自腐蚀电位略有降低,但幅度不大,说明 MLMBT 在该体系中属于混合抑制型缓蚀剂,对电极的阴阳极反应都有抑制作用。

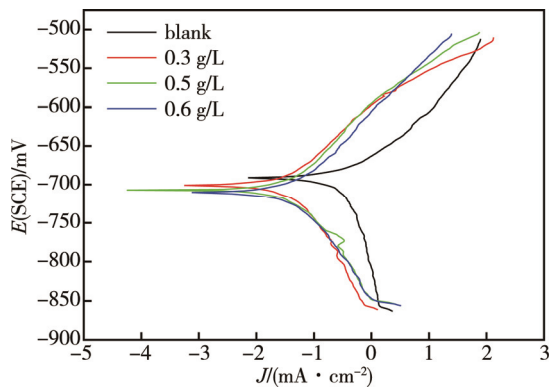


图 2 加入不同浓度 MLMBT 时 N80 钢电极的动电位极化曲线

表 5 加入不同浓度 MLMBT 时体系的腐蚀电化学参数

质量浓度/ (g·L ⁻¹)	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$J_{\text{corr}}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	b_a/mV	b_c/mV	$\eta/\%$
0	-691	0.3060	53.3	110.9	—
0.3	-701	0.0439	67.8	76.8	85.7
0.5	-707	0.0373	92.7	58.9	87.8
0.6	-710	0.0313	111.3	53.2	89.8

2.4 腐蚀试样表面形貌

图 3 为加入 MLMBT 前后腐蚀试样表面微观形貌照片。由图 3 可见,未加缓蚀剂时,N80 钢表面发生了严重的均匀腐蚀,试样表面为典型的“苔藓状”腐蚀。加入 MLMBT 后,试样表面的腐蚀情况相对空白有所改善,说明 MLMBT 的加入起到了一定的缓蚀作用。

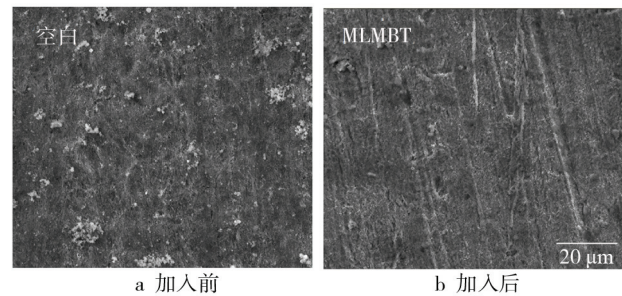


图 3 加入 MLMBT 前后试样表面形貌 (×1000)

2.5 分子动力学模拟

图 4 为分子动力学模拟前后 MLMBT 分子在铁表面的构型。MLMBT 分子的起始构型对其最终在铁表面的吸附形式影响不大。图 4a 为 MLMBT 分子起始构型中的一种,分子动力学模拟达到稳态以后,MLMBT 分子在铁表面的最终构型均如图 4b。当 MLMBT 分子吸附在铁表面后,分子中的苯并噻唑环和吗啉环基本处于一个平面而平行吸附于铁金属表面。

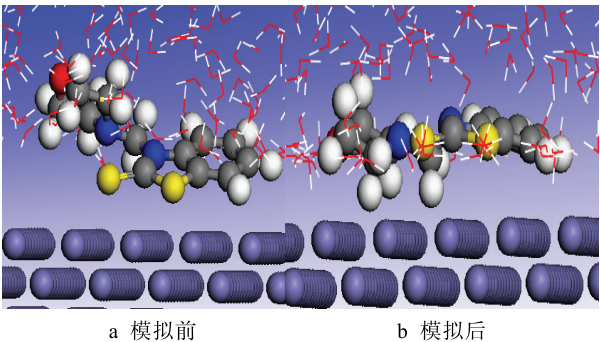


图 4 模拟前后 MLMBT 的分子构型

根据前线轨道理论,分子内的电荷是引起电子相互作用的主要原因,化合物的许多化学反应和物理性质都是由分子内电荷密度和原子所带电荷决定的^[10],而原子中前线轨道的电荷密度对于研究供体与受体的相互作用具有非常重要的意义,因为一个化学反应只是其最高占据轨道 (HOMO) 和最低空轨道 (LUMO) 间发生电荷迁移的结果。试验中利用 Hyperchem 7.5 量子化学分析软件,采用 PM3 半经验方法对 MLMBT 分子的前线轨道电荷密度进行了分析,所得 MLMBT 分子中最高占据轨道 (HOMO) 和最低空轨道 (LUMO) 的电荷分布见图 5。

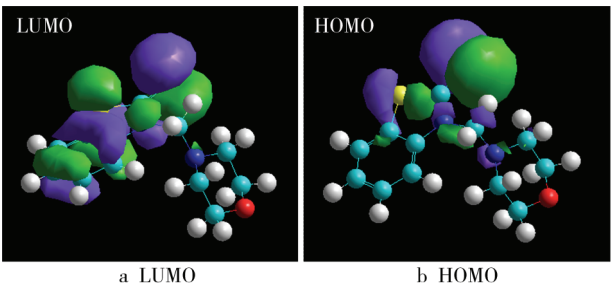


图 5 MLMBT 分子的电荷分布

从图 5 可以看出,MLMBT 分子的 HOMO 轨道上的电荷主要分布在分子中的 S 原子和 N 原子上。因此,MLMBT 分子中的噻唑环和吗啉基都能提供电子与 Fe 原子的空 d 轨道发生反应,而分子的 LUMO 轨道上的电荷主要分布在巯基苯并噻唑环上,说明巯基苯并噻唑环在提供电子的同时也能接受 Fe 原子 4s 轨道上的电子,形成反馈键,从而牢固地吸附在 Fe

金属表面。因此,当 MLMBT 分子与铁发生吸附时,S 原子和 N 原子等和金属表面结合时发生在同一表面,使得最终整个分子在一个平面内平行吸附于铁金属表面。

3 结论

1) 合成的 MLMBT 在饱和 CO_2 下、模拟腐蚀介质中对 N80 钢有较好的缓蚀效果,为混合型缓蚀剂。

2) MLMBT 分子与 Fe 金属发生吸附作用时,分子中的巯基苯并噻唑环和吗啉基在同一平面内,并平行吸附于 Fe 表面。

参考文献:

- [1] JIYAUL H, VANDANA S, CHANDRABHAN V, et al. Experimental and Quantum Chemical Analysis of 2-amino-3-((4-((S)-2-amino-2-carboxyethyl)-1H-imidazol-2-yl)thio) Propionic Acid as New and Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in 1 M Hydrochloric Acid Solution[J]. Journal of Molecular Liquids, 2017, 225: 848-855.
- [2] DILARA O I, NIHAT K. Quantum Chemical Study on the Inhibition Efficiencies of Some Sym-triazines as Inhibitors for Mild Steel in Acidic Medium[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2015, 50: 306-313.
- [3] 郁金华,史瑞莲.咪唑啉缓蚀剂分子反应活性的量子化学研究[J].全面腐蚀控制,2014(7): 52-57.
- [4] LUKMAN O O, MWADHAM M K, ENO E E. Quinoxaline Derivatives as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Hydrochloric Acid Medium: Electrochemical and Quantum Chemical Studies[J]. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2016, 76: 109-126.
- [5] SAVAŞ K, LEI G, CEMAL K, et al. Quantum Chemical and Molecular Dynamic Simulation Studies for the Prediction of Inhibition Efficiencies of Some Piperidine Derivatives on the Corrosion of Iron[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016, 65: 522-529.
- [6] 刘洁,刘峥,刘进,等.3,5-二溴水杨醛-2-噻吩甲酰肼席夫碱缓蚀剂在油田水中对碳钢的缓蚀性能及分子动力学模拟[J].中国腐蚀与防护学报,2014,34(2): 101-111.
- [7] 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.
- [8] 周也.曼尼希碱型缓蚀剂的研究现状与展望[J].山东化工,2012,41(3): 71-73.
- [9] 刘志辉,王霞,吴艺琛.曼尼希碱型酸化缓蚀剂研究进展[J].应用化工,2014,43(1): 148-150.
- [10] MATI K S, LOBANOVALAN R K. Quantum-Chemical Descriptors in QSAR/QSPR Studies[J]. Chemical Reviews, 1996, 96(3): 1027-1044.