



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103695928 B

(45) 授权公告日 2015. 12. 30

(21) 申请号 201410008833. 2

(22) 申请日 2014. 01. 08

(73) 专利权人 西南石油大学

地址 610500 四川省成都市新都区新都大道  
8号

(72) 发明人 古户波 庄稼 朱艳华 严丽  
姜闫军

(74) 专利代理机构 成都金英专利代理事务所  
(普通合伙) 51218

代理人 袁英

(51) Int. Cl.

C23F 11/14(2006. 01)

审查员 漆海清

权利要求书1页 说明书5页

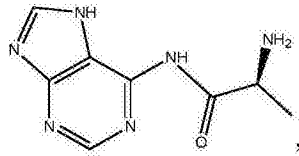
(54) 发明名称

油气田输油管道用氨基酸衍生物缓蚀剂及其  
制备方法

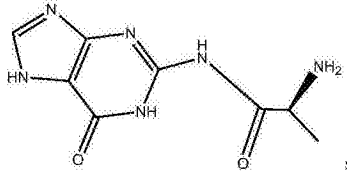
(57) 摘要

本发明公开了油气田输油管道用氨基酸衍生物缓蚀剂及其制备方法,该氨基酸衍生物为腺嘌呤氨基酸衍生物、鸟嘌呤氨基酸衍生物或胞嘧啶氨基酸衍生物,其制备方法如下:(1)将BOC-L-丙氨酸溶解到四氢呋喃中,在搅拌条件下加入腺嘌呤(鸟嘌呤或胞嘧啶)、二环己基二亚胺、4-二甲氨基吡啶,将反应体系置于冰浴中搅拌30min后,升温到50~60℃,反应4~6小时后,过滤得到BOC-L丙氨酸衍生物溶液;(2)在BOC-L丙氨酸衍生物溶液中加入三氟乙酸,在25℃下反应4小时取出,冷却后加入碳酸氢钠饱和溶液,调节pH至8-10,用乙酸乙酯萃取,蒸干。本发明缓蚀剂原料便宜,制备简单,既具有良好的缓蚀性能,又能够实现绿色环保。

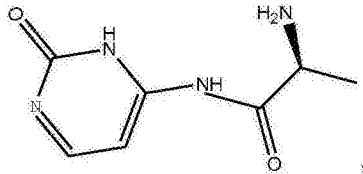
1. 油气田输油管道用氨基酸衍生物缓蚀剂的制备方法, 该缓蚀剂为腺嘌呤氨基酸衍生物、鸟嘌呤氨基酸衍生物或胞嘧啶氨基酸衍生物, 所述腺嘌呤氨基酸衍生物的结构如下:



所述鸟嘌呤氨基酸衍生物的结构如下:



所述胞嘧啶氨基酸衍生物的结构如下:



该缓蚀剂的制备方法, 依次包括以下步骤:

(1) 将 BOC-L-丙氨酸溶解到四氢呋喃中, 配成质量比为 2% 的溶液, 在搅拌条件下加入腺嘌呤、鸟嘌呤或胞嘧啶、二环己基二亚胺、4-二甲氨基吡啶, BOC-L-丙氨酸、腺嘌呤、鸟嘌呤或胞嘧啶、二环己基二亚胺的摩尔比为 0.8 ~ 1.2:1 ~ 1.5:1 ~ 1.5, 4-二甲氨基吡啶的加量为 BOC-L-丙氨酸质量的 0.1%, 将反应体系置于冰浴中搅拌 30min 后, 升温到 50 ~ 60°C, 反应 4 ~ 6 小时后, 过滤得到 BOC-L-丙氨酸衍生物溶液;

(2) 在 BOC-L-丙氨酸衍生物溶液中加入三氟乙酸, BOC-L-丙氨酸与三氟乙酸的摩尔比为 1:5 ~ 10, 在 25°C 下反应 4 小时取出, 冷却后加入碳酸氢钠饱和溶液, 调节 pH 至 8-10, 用乙酸乙酯进行萃取, 蒸干, 得到氨基酸衍生物缓蚀剂。

## 油气田输油管道用氨基酸衍生物缓蚀剂及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及油气田输油管道防腐用缓蚀剂,特别是氨基酸衍生物缓蚀剂及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 在金属防护领域,较为常见的防腐方法有:无机涂层和有机涂层防腐,以及电镀、热浸镀保护层的防腐,还有进一步发展的扩散镀、金属喷镀等防腐方法,这些方法都有较好的防护作用。但是随着电化学保护和缓蚀剂保护的技术进步,应用缓蚀剂已经成为一种重要有效的方法。缓蚀剂是材料发生或有可能发生腐蚀时,适量添加到相关体系中,可以抑制或减缓介质对钢材的腐蚀。

[0003] 现阶段使用的大多数缓蚀剂虽然具有较好的缓蚀性能,但是都具有不同的缺点,例如,油田上常用的一些 shiff 碱缓蚀剂,对环境污染大,对人体有害,达不到绿色环保缓蚀剂的要求;一些高分子缓蚀剂虽然合成简单,但是不稳定,容易水解,达不到长期保护钢材的作用;无机缓蚀剂虽然稳定,但是缓蚀率低,缓蚀剂用量大。因此合成一种绿色环保,制备工艺简单的缓蚀剂就显得尤为重要。

### 发明内容

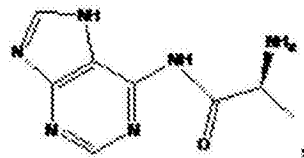
[0004] 本发明的目的在于提供油气田输油管道用氨基酸衍生物缓蚀剂,该缓蚀剂原料便宜,制备简单,对输油管道既具有良好的缓蚀性能,又能够实现绿色环保。

[0005] 本发明的另一目的还在于提供上述氨基酸衍生物缓蚀剂的制备方法,该方法原理可靠,操作简便,具有广阔的市场前景。

[0006] 为达到以上技术目的,本发明提供以下技术方案。

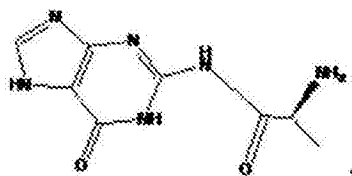
[0007] 油气田输油管道用氨基酸衍生物缓蚀剂,为腺嘌呤氨基酸衍生物、鸟嘌呤氨基酸衍生物或胞嘧啶氨基酸衍生物,所述腺嘌呤氨基酸衍生物的结构如下:

[0008]



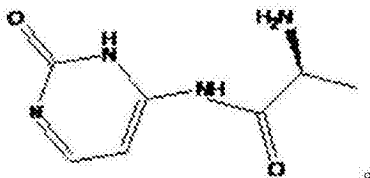
[0009] 所述鸟嘌呤氨基酸衍生物的结构如下:

[0010]



[0011] 所述胞嘧啶氨基酸衍生物的结构如下:

[0012]



[0013] 所述油气田输油管道用氨基酸衍生物缓蚀剂的制备方法,依次包括以下步骤:

[0014] (1) 将 BOC-L-丙氨酸溶解到四氢呋喃中,配成质量比为 2% 的溶液,在搅拌条件下加入腺嘌呤(鸟嘌呤或胞嘧啶)、二环己基二亚胺、4-二甲氨基吡啶,BOC-L-丙氨酸、腺嘌呤(鸟嘌呤或胞嘧啶)、二环己基二亚胺的摩尔比为 0.8 ~ 1.2:1 ~ 1.5:1 ~ 1.5,4-二甲氨基吡啶的加量为 BOC-L-丙氨酸质量的 0.1%,将反应体系置于冰浴中(0℃)搅拌 30min 后,升温到 50 ~ 60℃,反应 4 ~ 6 小时后,过滤得到 BOC-L 丙氨酸衍生物溶液;

[0015] (2) 在 BOC-L 丙氨酸衍生物溶液中加入三氟乙酸,BOC-L-丙氨酸与三氟乙酸的摩尔比为 1:5 ~ 10,在 25℃ 下反应 4 小时取出,冷却后加入碳酸氢钠饱和溶液,调节 pH 至 8-10,用乙酸乙酯进行萃取,蒸干,得到氨基酸衍生物缓蚀剂。

[0016] 该方案的技术路线是:第一步为 BOC-L-丙氨酸衍生物的合成:以 BOC-L-丙氨酸,腺嘌呤、鸟嘌呤或胞嘧啶为反应物,以 4-二甲氨基吡啶(DMAP)为催化剂,发生脱水缩合反应,同时添加脱水剂二环己基二亚胺(DCC),除去反应过程中产生的水。第二步是 BOC-L 丙氨酸衍生物的脱 BOC 反应。

[0017] 本发明是利用氨基酸衍生物缓蚀剂中 N 原子上的孤对电子和钢中的 Fe 原子形成配位键,牢固的吸附在钢铁表面,形成一层有机保护层,阻止盐酸中的 H<sup>+</sup> 与 Fe 接触,最终减缓钢铁的腐蚀。由于本发明合成产物的分子结构中含有多个拥有孤对电子的 N 原子,因此,其缓蚀性能良好;同时本发明采用 DNA 或 RNA 的组成单体为原料,对环境对人体无害,产物水解后得到的 L-丙氨酸也是组成人体蛋白质的 21 种氨基酸之一,对环境对人体也无害,所以本发明缓蚀剂为绿色友好的高效缓蚀剂。

[0018] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0019] (1) 原料廉价,制备方法简单,绿色、环保、无毒;

[0020] (2) 缓蚀剂的合成产率高,副产物少,容易分离提纯;

[0021] (3) 缓蚀剂稳定,缓蚀剂用量小,缓蚀效率高。

## 具体实施方式

[0022] 实例 1 腺嘌呤氨基酸衍生物缓蚀剂的合成与性能测试

[0023] 腺嘌呤氨基酸衍生物缓蚀剂的合成:

[0024] (1) 将 BOC-L-丙氨酸溶解到四氢呋喃中,配成 2% 的溶液,在搅拌条件下加入腺嘌呤、二环己基二亚胺、4-二甲氨基吡啶;BOC-L-丙氨酸、腺嘌呤、二环己基二亚胺的摩尔比为 1mol:1mol:1.2mol,4-二甲氨基吡啶的加量为 BOC-L-丙氨酸质量的 0.1%,将反应体系置于冰浴中(0℃)搅拌 30min 后,升温到 50℃,反应 5 小时后,过滤得到 BOC-L 丙氨酸衍生物溶液;

[0025] (2) 在 BOC-L 丙氨酸衍生物溶液中加入三氟乙酸,BOC-L-丙氨酸与三氟乙酸的摩尔比为 1mol:5mol,在 25℃ 下反应 4 小时取出,冷却后加入碳酸氢钠饱和溶液,调节 pH 至 9,用乙酸乙酯进行萃取,蒸干,得到氨基酸衍生物缓蚀剂。

[0026] 腺嘌呤氨基酸衍生物缓蚀剂的缓蚀性能测试：

[0027] 溶液的配制：首先用电子天平分别称量 0.02mol、0.04mol、0.06mol、0.08mol 的氨基酸衍生物，分别溶解到 200ml、0.1mol/L 的盐酸中。

[0028] X80 管线钢的预处理：将长 3 厘米、宽 3 厘米、厚度 0.2 厘米的 X80 管线钢表面用 120#-180# 的不同型号的砂纸进行打磨，然后用乙醇和丙酮清洗和除油，最后放入干燥器皿中干燥待用。

[0029] 利用挂片失重法测试氨基酸衍生物在 0.1mol/L 的盐酸溶液中对 X80 管线钢的缓蚀性能，挂片时间为 16 个小时，温度 30℃。结果如表 1。

[0030] 表 130℃ 下，X80 管线钢在氨基酸衍生物缓蚀剂溶液中的腐蚀速度和缓蚀率

[0031]

$C_{inh}(mg)$	$C_R(mg\ cm^{-2}h^{-1})$	$\eta_{wL}(\%)$
blank	$7.59 \times 10^{-4}$	——
$2 \times 10^{-2}$	$1.68 \times 10^{-4}$	77.90%
$4 \times 10^{-2}$	$1.10 \times 10^{-4}$	85.52%
$6 \times 10^{-2}$	$1.02 \times 10^{-4}$	86.62%
$8 \times 10^{-2}$	$6.66 \times 10^{-5}$	91.26%

[0032]  $C_{inh}$ 代表缓蚀剂的加量， $C_R$ 代表 X80 管线钢的腐蚀速度， $\eta_{wL}$ 代表缓蚀率。

[0033] 实例 2 鸟嘌呤氨基酸衍生物缓蚀剂的合成和缓蚀性能测试

[0034] 鸟嘌呤氨基酸衍生物缓蚀剂的合成：

[0035] (1) 将 BOC-L-丙氨酸溶解到四氢呋喃中，配成 2% 的溶液，在搅拌条件下加入鸟嘌呤、二环己基二亚胺、4-二甲氨基吡啶，BOC-L-丙氨酸、鸟嘌呤、二环己基二亚胺的摩尔比为 2mol:2mol:2.2mol，4-二甲氨基吡啶的加量为 BOC-L-丙氨酸质量的 0.1%，将反应体系置于冰浴中(0℃)搅拌 30min 后，升温到 50℃，反应 5 小时后，过滤得到 BOC-L 丙氨酸衍生物溶液；

[0036] (2) 在 BOC-L 丙氨酸衍生物溶液中加入三氟乙酸，BOC-L-丙氨酸与三氟乙酸的摩尔比为 2mol:10mol，在 25℃ 下反应 4 小时取出，冷却后加入碳酸氢钠饱和溶液，调节 pH 至 9，用乙酸乙酯进行萃取，蒸干，得到氨基酸衍生物缓蚀剂。

[0037] 鸟嘌呤氨基酸衍生物缓蚀剂的缓蚀性能测试：

[0038] 利用挂片失重法测试鸟嘌呤氨基酸衍生物在 0.1mol/L 的盐酸溶液中对预处理好的 X80 管线钢的缓蚀性能，挂片时间为 16 个小时，温度 30℃。结果如表 2。

[0039] 表 230℃ 下，X80 管线钢在氨基酸衍生物缓蚀剂溶液中的腐蚀速度和缓蚀率

[0040]

$C_{inh}(mg)$	$C_R(mg\ cm^{-2}h^{-1})$	$\eta_{WL}(\%)$
blank	$5.59 \times 10^{-4}$	—
$2 \times 10^{-2}$	$1.28 \times 10^{-4}$	77.10%
$4 \times 10^{-2}$	$1.04 \times 10^{-4}$	81.40%
$6 \times 10^{-2}$	$9.45 \times 10^{-5}$	83.09%
$8 \times 10^{-2}$	$7.35 \times 10^{-5}$	86.85%

[0041]  $C_{inh}$ 代表缓蚀剂的加量,  $C_R$ 代表 X80 管线钢的腐蚀速度,  $\eta_{WL}$ 代表缓蚀率。

[0042] 实例 3 胞嘧啶氨基酸衍生物缓蚀剂的合成和缓蚀性能测试

[0043] 胞嘧啶氨基酸衍生物缓蚀剂的合成:

[0044] (1) 将 BOC-L-丙氨酸溶解到四氢呋喃中, 配成 2% 的溶液, 在搅拌条件下加入胞嘧啶、二环己基二亚胺、4-二甲氨基吡啶, BOC-L-丙氨酸、胞嘧啶、二环己基二亚胺的摩尔比为  $1mol:1mol:1.3mol$ , 4-二甲氨基吡啶的加量为 BOC-L-丙氨酸质量的 0.1%, 将反应体系置于冰浴中 ( $0^\circ C$ ) 搅拌 30min 后, 升温到  $50^\circ C$ , 反应 5 小时后, 过滤得到 BOC-L-丙氨酸衍生物溶液;

[0045] (2) 在 BOC-L-丙氨酸衍生物溶液中加入三氟乙酸, BOC-L-丙氨酸与三氟乙酸的摩尔比为  $1mol:5.5mol$ , 在  $25^\circ C$  下反应 4 小时取出, 冷却后加入碳酸氢钠饱和溶液, 调节 pH 至 10, 用乙酸乙酯进行萃取, 蒸干, 得到氨基酸衍生物缓蚀剂。

[0046] 胞嘧啶氨基酸衍生物缓蚀剂的缓蚀性能测试:

[0047] 利用挂片失重法测试胞嘧啶氨基酸衍生物在  $0.1mol/L$  的盐酸溶液中对预处理好的 X80 管线钢的缓蚀性能, 挂片时间为 16 个小时, 温度  $30^\circ C$ 。结果如表 3。

[0048] 表 3  $330^\circ C$  下, X80 管线钢在氨基酸衍生物缓蚀剂溶液中的腐蚀速度和缓蚀率

[0049]

$C_{inh}(mg)$	$C_R(mg\ cm^{-2}h^{-1})$	$\eta_{WL}(\%)$
blank	$6.45 \times 10^{-4}$	—
$2 \times 10^{-2}$	$1.75 \times 10^{-4}$	72.82%
$4 \times 10^{-2}$	$1.36 \times 10^{-4}$	78.91%
$6 \times 10^{-2}$	$1.13 \times 10^{-4}$	82.48%
$8 \times 10^{-2}$	$9.32 \times 10^{-5}$	85.55%

[0050]  $C_{inh}$ 代表缓蚀剂的加量,  $C_R$ 代表 X80 管线钢的腐蚀速度,  $\eta_{WL}$ 代表缓蚀率。

[0051] 实例 4:氨基酸衍生物缓蚀剂的环保性能测试

[0052] 将合成的腺嘌呤氨基酸衍生物、鸟嘌呤氨基酸衍生物、胞嘧啶氨基酸衍生物, 配制为 0.4 质量 % 的水溶液, 根据表 4 所列检测方法测定砷、铅、铬、镉、汞、六价铬、石油类和生物毒性等环保指标。

[0053] 表 4 环保性能检测方法及其结果

[0054]

项目	检测方法	方法来源	检测结果
铅	原子吸收分光光度法	GB 7475-87	未检出
镉	原子吸收分光光度法	GB 7475-87	未检出
铬	分光光度法	GB/T 7466-1987	未检出
汞	冷原子吸收分光光度法	CJ/T 68-1999	未检出
六价铬	二苯碳酰二肼分光光度法	GB/T 7467-1987	未检出
砷	分光光度法	GB 7485-87	未检出
石油类	红外分光光度法	GB/T 16488-1996	未检出
生物毒性	发光细菌法	GB/T15441-1995	无毒

[0055] 从表 1、2、3 中可以看出,合成的腺嘌呤氨基酸衍生物、鸟嘌呤氨基酸衍生物、胞嘧啶氨基酸衍生物,在 30℃下对 X80 管线钢表现出了优良的缓蚀性能,并且随着缓蚀剂加量的增加,缓蚀效率升高。在加量达到了 0.4g/L 的时候,其缓蚀率均达到 85% 以上,缓蚀效果良好。

[0056] 从表 4 中可以看出,合成的氨基酸衍生物在各个检测环节都未检测出毒性,说明产物环保无毒。