アミン類を主剤とする防食剤の研究(第26報)

インヒビターと触媒毒との関連性 その6*

藤井 晴 一** 小林 賢 三**

Studies on Amine-Type Corrosion Inhibitors (26th Report)

Similarity between Corrosion Inhibitors and Catalyst Poison—Part 6

Seiichi Fujii and Kenzô Kobayashi

Mercaptan-film on the surface of either copper catalyst or test coupons can be made by dipping it in mercaptan solution. Whatever sort of the solution it may be, the temperature of solution, at which we immersed the metal in it, is one of most important factors to get more resistible film to hydrogenation, or corrosion reactions.

As the temperature increased to 100°C, stronger film which can interfere hydrogenation or corrosion is obtainable. Over 100°C, contrarily, the persistency of the film becomes poorer. The persistency of the film, prepared either in a non-polar solvent as xylene or *n*-cetane, or in a polar solvent as butanol, was examined in 5% HCl aqueous solution by using filmed test coupons or by using filmed catalyst in hydrogenation of methyl oleate. The best films were those prepared at 100°C in non-polar solvents, as they showed better inhibition in the reactions. And the film prepared over 100°C showed lower inhibition. The persistency of the

film to hydrogenation was not so good. And moreover, xylene which was used as a solvent in mercaptan-filming treatment over 100°C was distilled with water which cannot be detected before the metal-filming treatment. But the film prepared over 100°C in butanol can give better persistency than those films prepared at lower temperatures.

From those results, we suppose that the adsorbed water on metal surface acts the leading part as follow: Mercaptan film can only be formed when mercaptan replace the water which xylene removes from the metal surface. But over 100°C, water is mostly removed by xylene over the extent as mercaptan can follow to fill the place where the water has been desorbed. Butanol can act in similar manner to water such as adsorbing the metal instead of water and being replaced by mercaptan.

Catalyst becomes less active as it loses more adsorbed water.

1. 緒 言

高分子量メルカプタンを銅のインヒビターとして用いる場合比較的低い温度では、その使用される環境が水溶液中、非水溶液中であることに関係なく、銅に対する吸着は困難で被膜が形成されにくい。しかし被膜処理温度を高くすると十分な被膜が形成され、すぐれた防食効果が期待できた。この原因に対して筆者らは一つにはメルカプタンの会合性によるものであると結論してきた¹⁾。すなわち一般にすぐれたインヒビターは会合性が強く、その分子会合を解くことで金属に強く吸着して防食効果を高めうるからである²⁾。メルカプタンは低い温度ではメルカプタン相互、時には溶媒その他と会合を行なっていて、メルカプタンが単分子の状態では存在できず、多分子の状態では存在するために、銅に吸着できない。そこで、ある程度加熱することで解会合を行なわせ、単分子の状態にもたらし、初めてメルカプタンは銅に吸着で

きる。その結果メルカプタンをインヒビターとして用いる場合に、メルカプタンを水蒸気中に添加したときにはすぐれた防食効果が得られ、水溶液中にメルカプタンを添加したときには十分な防食効果が期待できないことも理解できる³⁾。

メルカプタンの金属への吸着が、その解会合をさせたのち、さらに吸着エネルギーを要するものとすれば、溶媒に関係なく一定以上のエネルギーを与えていくに従いメルカプタンは銅に、より緻密に吸着し、被膜の耐久性もすぐれていくはずである。さらにまたメルカプタン被膜が化学吸着であるとすれば、一定の被膜の離脱臨界温度が存在する。従って被膜処理の温度が被膜離脱臨界温度に近づくに従い、逆に被膜の形成が徐々に困難になっていくと推定される。

キシレン等を溶媒として諸温度で銅触媒および銅試験片にメルカプタン被膜を施すときに、被膜処理温度が100°Cを越すと被膜の形成が困難になる現象が見られる。この現象は単にメルカプタン自身の、さらには溶媒

* 昭和38年10月17日 第10回腐食防食討論会(宝塚)において発表

** 慶応大学工学部(横浜市港北区日吉町)

との分子会合等の起こることのみでは理解できがたい。あるいは金属表面の状態に起因するかもしれないと考えて、被膜銅触媒を用いる高压接触還元および被膜銅試験片の塩酸中の耐食試験の結果から解明しようとしたのが本報の主旨である。

2. 実験およびその結果

2.1 被膜銅触媒を用いる高压接触還元

Cu(R) 触媒の調製およびセチルメルカプタン ($C_{16}H_{33}SH$) を用いる Cu (R) 触媒の被膜処理方法は前報に従った¹⁾。

セチルメルカプタン被膜処理触媒を用いて $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOCH_3$ の高压接触還元を行なうと、触媒上のメルカプタン被膜のために低温度での接触還元反応が起こらず、被膜の離脱臨界温度以上で接触反応が起こるため、エステル開裂 (約 $300^\circ C$) が主反応になる。このときエステル開裂に必要な水素量は 2 mol であるから、2 mol の水素吸収で反応を停止すると、メタノール、不飽和アルコールが主生成物となる。被膜処理を行なわない触媒を接触反応に供したとき、低温度 (約 $100^\circ C$) から接触反応が起こり、同じ水素量では飽和エステルが主に生成し、逆にメタノール、不飽和アルコールの生成量が減少する⁹。

以上のごとく高压接触還元の水素吸収開始温度ならびに反応生成物の分析結果から触媒表面上の被膜の形成状態を推定することができる。

諸温度で被膜処理を施した触媒を用いて、高压接触還元を行なった際の被膜処理温度と水素吸収開始温度との関係を図 1 に示した。従来、被膜処理温度を問題としたときは、溶媒として無水ジオキサンを用いたために、その沸点 ($100^\circ C$) までに限定された。その結果 $100^\circ C$ ま

図 1 メルカプタン被膜触媒の被膜処理温度と水素吸収開始温度との関係

では被膜処理温度を上げるに従って水素吸収開始温度も上昇し、触媒表面上に漸次被膜の形成が緻密に行なわれていた。

図 2 に示した反応生成物の分析結果からも被膜処理温度が高くなるに従い、メタノール、不飽和アルコール

の生成量が増加する。この両図から被膜処理温度が高いほど、触媒に吸着したメルカプタン被膜の熱に対する耐久性が増加することがわかる。

ジオキサン溶媒では被膜処理温度を高くするに伴

図 2 オレイン酸メチルの水素化反応生成物の分析結果

い、被膜の耐久性がすぐれることから、さらに被膜処理温度を高くすれば、より完全な被膜の形成が期待された。そこで溶媒の沸点が $100^\circ C$ 以上で、触媒に対し比較的溶媒の影響の少ない、あるいはほとんど影響のない物質としてキシレンを用いた。ジオキサンの場合と同様な方法で触媒の被膜処理を行ない、その被膜触媒を反応に供した。その結果は図 1、図 2 のごとくである。この両図に示したように、キシレン溶媒中においても、被膜処理温度 $100^\circ C$ 以下ではジオキサンと同様な結果を示す。しかし被膜処理温度 $100^\circ C$ 以上では、むしろ $100^\circ C$ のときに比べ水素吸収開始温度が低下し、また反応生成物の分析結果も飽和エステルの増加を示し、触媒表面のメルカプタン被膜がジオキサン中での不十分なときと同じ結果を示す。被膜処理温度 $100^\circ C$ を境にメルカプタンが銅触媒に吸着しにくくなる理由として、(1) その π 電子によって、キシレンが金属面に吸着し、メルカプタンの吸着を阻害する。あるいは、(2) キシレンはしばしば脱水反応に使用される。たとえば次の反応はキシレンを溶媒にしてキシレンを蒸留することで、生成した水はキシレンに伴われて留出する。

金属表面でこのような脱水反応に似た現象が、キシレン溶媒による金属のメルカプタン被膜処理に伴うのではないかの点が考えられる。

(1) に対してはメルカプタンを含まないキシレン中に触媒を入れ、被膜処理と同じ条件で還流冷却器下で処理しても触媒の活性に影響を与えないことから、キシレンの妨害はあまり問題とならない。(2) については常法のメタノール、エーテル洗いを行なって乾燥した触媒をキシレン中に入れ、キシレンの蒸留を行なうと、触媒量 5 g から約 0.4 g の水を留出し、その触媒は吸着水を失うと同時に水素を失うため活性をも失う。たとえ、わ

れわれの使用した被膜触媒がキシレン中で処理したために、その活性を劣化させることがあるとしても、被膜処理温度の上昇によってかえって水素吸収開始温度が低下するという事実から、メルカプタン被膜が不十分であるとは判断しがたい。キシレンの脱水作用による影響によって、触媒活性の低下等も当然起こり得る問題であるから、さらにキシレン中でメルカプタン被膜処理を施した銅試験片の塩酸中の耐食試験の結果と対比しつつ、メルカプタンの吸着機構を推察することにした。

2.2 被膜銅試験片による耐食試験

銅試験片に対する被膜処理も先の触媒のメルカプタン被膜処理と同様に行なった。すなわち、メルカプタン濃度 0.017 mol %, 被膜処理温度も対応する触媒処理と同一にした。

溶媒には非極性物質のキシレン、*n*-セタン、極性物質の *n*-ブタノールを用いた。試験片は市販の銅板から切りとって使用した。この試験片をエメリーペーパー No. 08 で研磨を行ない、メタノール、エーテルで洗浄後、乾燥を行なって試験に供した。腐食液に 5% HCl を用い、50°C, 40 rpm の振とうを行なった。防食率は上記の 5% HCl 中に試験片を一定時間浸漬後、これを取り出し、その腐食による減量から算出した。

被膜処理: キシレン溶液, セチルメルカプタン濃度: 0.017 mol %
被膜時間: 1 hr
腐食条件: 5% HCl, 50°C, 40 rpm 振とう

図 3 被膜処理した試験片による防食率の経時変化

図 3 に腐食時間に対して諸被膜処理温度におけるメルカプタン被膜の耐食性を防食率で示した。この図でわかることは被膜処理温度の相違によって、メルカプタンの吸着量の差があり、さらに防食率の経時的変化で被膜の耐久性も知ることができる。被膜処理温度 100°C のとき

は防食率が最大で、腐食時間の経時においても防食率の低下を示さず、被膜の耐久性がすぐれていることがわかる。被膜処理温度がそれぞれ 90°C, 70°C の試験片では 100°C 処理の試験片と異なり、経時的に防食率は低下して、インヒビターの耐久性の小さいことが知られる。また 120°C 処理の試験はほとんど防食をうけない。すなわち、被膜処理温度 100°C のときに、他の被膜処理温度に比べて防食率は一段とすぐれ、またメルカプタン被膜の緻密さもすぐれている。腐食時間にほとんど影響されない防食率から、その吸着の強さもすぐれていることがわかる。すなわち、十分な被膜が銅表面に形成されていることを推定させる。これらの事実は銅触媒のメルカプタン被膜処理を行なった場合の被膜に対する推定とよく一致する。

メルカプタンのキシレン溶液中での銅に対する被膜処理では、100°C で最も被膜が緻密であり、耐久性のあることが知られるが、このような現象は *n*-セタンにメルカプタンを溶解して、その中で被膜処理を施した場合にも同じような傾向が見られる。防食率など程度は異なるが、二者に共通する点はその非極性溶媒という点と、100°C 処理で被膜が最もすぐれるという点である。しかるにブタノールのような極性物質を溶媒に用いて、銅表面にメルカプタン被膜の形成を行なうと、前者と異なった結果で、被膜処理温度は必ずしも 100°C が最良とはいえない。極性、非極性の溶媒に共通する点は 100°C 以下の処理温度では温度の高いほどメルカプタンの被膜が緻密だという点である。これらの実験結果を図 4 に示した。

腐食条件: 5% HCl, 50°C, 40 rpm 振とう 6 hr

図 4 諸溶媒中の被膜処理温度とその与える被膜の防食効果

キシレンのような非極性物質による銅触媒、銅試験片の 100°C 以上の処理が、メルカプタンの金属表面被膜に影響することが、それぞれの吸着水となんらかの関連があるものと推定することができる。

この銅表面に吸着している水の影響を調べるために図5に示した装置を用い銅試験片の脱水を試みた。常法により乾燥したキシレン中に乾燥銅試験片（メタノール、エーテルで洗浄後、真空デシケータ保存）を浸漬し、外

図5 試験片の脱水および被膜装置

腐食条件: 5% HCl, 50°C , 40 rpm 振とう 6 hr
 被膜条件: 溶媒; キシレン
 A: 被膜処理のみ
 B: 脱水処理—被膜
 D: 脱水処理— H_2SO_4 デシケータ 16 hr—被膜
 E: 脱水処理—メタノール浸漬—被膜

図6 試験片面上の吸着水の影響

気の水分を十分遮断して蒸留を行なう。留出キシレンを金属ナトリウムと接触させ、共沸した水を除去する。金属ナトリウムから水素の発生が停止するまで、循環環流を続ける。金属ナトリウムから水素の発生が止まって後、メルカプタンを装置内のインヒビター容器のコックを開いて添加し、生じたメルカプタンのキシレン溶液により諸温度で、その脱水試験片の被膜処理を行なった。その試験片による防食試験結果を図6に示す。被膜処理温度に関係なく防食率は非常に低下し、銅表面にほとんどメルカプタン被膜の形成が見られないことがわかる。このような脱水処理を行なわない試験片の 120°C 処理とほとんど同程度の防食率となる。すなわち、被膜処理を施した試験片による塩酸中の耐食性から被膜の状態を知ることができる。防食率は被膜の状態を示す一つの物差しとなっている。

この脱水操作は銅表面に吸着している水に対し離脱を強制する処理と考えられる。すなわち、いわゆる乾燥した銅表面には吸着水が存在し、その吸着水が媒介物となり、メルカプタンの吸着を容易にしていると推論できる。脱水した試験片を一度空気中に取り出し、硫酸デシケータに 16 時間保存後、被膜処理を行なうと、再び銅試験片上にメルカプタン被膜の形成が容易となり、図6.Dに示すごとく防食率を与える。また試験片を本装置で脱水後、瞬間的に取り出してメタノールに浸漬し、しかる後、被膜処理を行なうとメルカプタン被膜の形成がさらに容易となり、図6.Eに示した防食率を与える。このような操作では、ふたたびメルカプタン被膜が銅試験片表面に形成され、おそらく空気中、あるいはメタノール中の水、もしくは極性のあるメタノールを水の代りに吸着し、もとの表面と同じようになって、メルカプタンの吸着を容易にしているものと考えられる。

3. 結 論

メルカプタンの銅に対する吸着は化学的に吸着している水が銅表面に存在し、その吸着水が金属面を離れる際にメルカプタンの吸着が起これと考えると、メルカプタンの金属に対する吸着の説明が容易にできる。

銅表面にいかなる形で水が吸着しているか現段階では推定の域を出ないが、ひとまず水分子中の酸素原子の孤独電子対を金属と共有して吸着していると考えたい。メルカプタンの銅への吸着を図7に示すようなモデルで考えて見よう。すなわち、キシレンは銅表面に吸着した水分子の離脱を 100°C 付近で強制する。キシレン中にメルカプタン分子が存在すると、その離脱個所に直ちにメルカプタンのS原子の孤独電子対を提供して化学吸着を行なう。もしメルカプタン分子が水分子の離脱時に局所付近に存在しないときは、金属面での局所の電子欠缺状態 (electron lack) を金属内部の問題として補充もでき

図 7 メルカプタンの銅への吸着の一例

るであろうし、その欠除状態をその付近に存在する電子提供性物質から供与されて補うこともできる。すなわち金属は電子提供者の吸着を受ける。

以上のごとく考えた場合に、100°C 被膜処理のメルカプタンの吸着がもっとも強く、それ以上の温度では吸着水の離脱が激しく、吸着水とメルカプタンの交代が順調に行なわれにくい。銅表面が吸着水離脱時に得た活性状態を逸して、メルカプタンの吸着が起こりにくいことも説明できる。

銅触媒の場合には触媒表面に吸着している水の中に多

量の水素が存在している。高温時のキシレン処理では吸着水は迅速に離脱して活性を失うが、100°C までの温度ではメルカプタンと吸着水との交代吸着が起こるに従い、その保有水素も失われてゆく。長時間を用いて十分なメルカプタン被膜を形成するときには、吸着水とメルカプタンの交代吸着で触媒活性も失われる。従って、接触反応におけるその水素吸収開始温度はメルカプタンの吸着量と平行の関係にある。

このような考え方がもし可能とすれば、あらかじめキシレンで脱水処理した試験片の耐食性の劣ることも理解できる。また *n*-ブタノール中で 100°C 以上では、なお吸着可能の事実は水とブタノールの交代吸着も考えられ、ブタノールとメルカプタンの交代も可能で、キシレンと異なり、たとえ水を金属面から引出すことがあるとしても自身が水の代理をして、銅表面の活性状態が結果的に時間的に持続できたとも考えられる。

また銅表面の吸着水と同じ電子配置を有する H_2S を外的条件で補って、吸着水の代行ができることがあるとすれば、これを銅表面に吸着させて、さらに硫化水素とメルカプタンとの交代吸着が可能であるとすれば、この説明も可能となる。すでに硫化水素のインヒビターとの相乗効果も報告されている⁴⁾。この問題は今後の研究課題として追求する所存である。

(昭和 38 年 12 月 20 日受理)

文 献

- 1) 藤井, 小林: 防蝕技術, **12**, 365 (1963)
- 2) 荒牧, 藤井: 防蝕技術, **12**, 179 (1963)
- 3) 諏訪, 西本, 長岡, 相田: 日本塩学会誌, **15**, No. 4, 154 (1961)
諏訪, 西本, 長岡, 相田: 日本専売公社小田原試験場報告, No. 6, 35 (1961)
- 4) Z. A. Iofa & G. N. Tomashova: *Corrosion*, **19**, 12 t ~ 16 t (1963)