アミン類を主剤とする防食剤の研究 (第 42 報)* インヒビターと接触還元反応の促進剤

藤井晴一** 両角英世** 近藤照夫**

Studies on Amine-Type Corrosion Inhibitors (42 nd Report) Corrosion Inhibitors and Promoters of Catalytic Hydrogenations

Seiichi Fujii, Hideyo Morozumi and Teruo Kondo

From our studies on organic corrosion inhibitors, it has been proposed that water molecule was adsorbed on metallic surface by the donation of electron pairs of its oxygen atom and organic corrosion inhibitors could be adsorbed by displacing the water, as shown in followings,

This theory was applied to Ni-catalysts, often used for hydrogenations. Ni is stored in water or in alcohol as usual. The surface of Ni in water should be adsorbed by water molecule and one in alcohol by its molecule, as illustrated in next formulae,

Hydrogenation of acetone to isopropylalcohol with these two types of catalysts was carried out, and with I the reaction proceeded at room temperature, while with II it could not at less than 50°C. For these, it was concluded that acetone could be reduced by its displacing ability with the adsorbed water.

But ethyl radical in II could block the approach of acetone to metal and it could not be adsorbed. Then it should be needed to pull off alcohol molecule from the surface by heating to be adsorbed with acetone. Immediately after acetone was adsorbed the hydrogenation reaction should take place.

When isooctene was reduced to isooctane with these catalysts, heating was necessary. But with II the reaction was more promptly carried out than with I, as the alcohol could be more easily desorbed than the water.

As the active site on metallic surface was adsorbed by the water, desorption of the water will make the active site open for the reactants. Strong electron-donating substances, such as acetone or triethylamine, will promote hydrogenation reaction by pulling the water apart from the active site, as following manners,

These promoters have been tried in the isooctene hydrogenation with water-dipped Ni, and have found that they, only in the limited amounts (7×10^{-5} mol/g Ni), could lower the reaction temperature, and that the addition in the amounts increased the reaction rate at the same temperature. This showed that the active site of Ni should be best open for isooctene when electron-donating substances were just equimolecular with the adsorbed water.

* 昭和45年10月18日腐食防食討論会(尼崎)において発表(一部は昭和45年4月6日日化第23年会)

** 慶応義塾大学工学部(横浜市港北区日吉町)

1. 緒 言

既に報告してきたインヒビターの吸着機構の研究から金属表面における二型の吸着水を次のように提案した。すなわち、1) その酸素原子の非共有電子対を金属に配位した吸着水、2) その水素原子を金属側の電子の受領体とする吸着水である。

1) はインヒビターの金属に対する化学吸着が認められるならば、金属が大気と接する時にこの水の吸着が生ずることは、当然考えられるべきであり、2) に対しては、金属表面が水分子から電子供与を受けたならば、金属表面からの電子提供も考えて良いはずで、実験からもプロトン提供によるインヒビターの吸着を推定できる^{1,2)}。

このような吸着水の存在を認めるならば、インヒビターは次式のように作用すると考えられる。アミン (RNH₂) をインヒビターの例とすると、1) に対しては、

2) に対しては、

ただし、2) の場合には水素原子の特殊性から、水分子の金属からの離脱の困難さも推定できるために、次式をも考えておかねばならないであろう。

以上は主として、インヒビターの金属面に対する吸着機構から推論してきたものであるが、これと同じような水分子の吸着を接触還元用触媒 Ni 表面にも想定できるであろう。すなわち、Ni の Al との合金をアルカリ水溶液により展開し、洗液が中性をしめすにいたるまで洗浄して得られる還元 Ni 粉末を常法にしたがい、一半は蒸留水中に他はアルコール中に貯蔵した。この Ni を用いて、その接触還元反応の挙動から Ni の表面を推論する。この Ni 触媒をアミン系インヒビターと共存させることで、アミンの金属表面における吸着の限界温度まで接触還元が妨げられる事実から³⁾、またインヒビター処理 Ni 触媒は無処理触媒と異なり、発火することなく空气中に安定に放置できることなどから³⁾、インヒビターは Ni 表面に吸着し、Ni 表面を外的な腐食性因子から防護している。金属表面に被還元体が一旦接触して初め

て還元反応が起こるものであろうから、被還元体をこの金属面に接触させるのが反応を進行させることでもある。

今回の実験では、アルコール浸漬触媒、水浸漬触媒のそれぞれを用いて、次に示す反応を行なわせた。これら

の反応温度ならびに反応率を調べて、触媒表面の吸着水の存在を前提に推論を行ない、さらにその吸着水を化学的に離脱させることで反応の促進効果を調べた。その結果をインヒビターの研究から得られた知見と対照させようと考えるからである。

2. 実験結果

2.1 アセトン中に触媒の添加

Ni 触媒 15 g をアセトン約 80 g に浸漬して時おり容器を振って液を攪拌しながら放置し、経時的に液体の一部を取り出して、その組成をガスクロマトグラムにより調べた (図 1 に分析条件を付記)。アルコール中に貯蔵した Ni 触媒では、まったく液の組成に変化は認められないが、水中に貯蔵した Ni 触媒を添加した方では、アセトンの還元により生成するイソプロパノールが経時的に増加し、100 時間以上経過した付近で反応は停止し、生成イソプロパノール量は一定値となった。なお、触媒を実験に使用するに当っては、発火しない範囲で触媒に付着する液をできる限りろ紙によって吸収させた後利用した。したがって、図 1 に示したイソプロパノールの生成量の経時変化は、その単位としては触媒の重量あたりで求めたものであるが、触媒はたぶん水を付着させてい

ガスクロマトグラムの分析条件

カラム: Carbowax 400 (2 m), 温度: 45°C,
キャリアガス: He 30 cc/min

Fig. 1 Isopropanol formed by addition of Ni (R) stored in water to acetone (at normal temperature and pressure).

と考えられるから、むしろ生成イソプロパノールの最低限度の量を求めたものと解すべきであり、さらにこのイソプロパノールの生成量から求めた触媒の吸蔵する水素量も同様に最低限度の推定値である。真空乾燥した後の触媒の重量とろ紙によって付着する液を吸収させた触媒のそれとを比較すると、前者が約20%軽くなるが、これらを考慮しても実験で得られた測定値のオーダーには影響はない。

2.2 アセトンならびにイソオクテンの高圧接触還元

アルコール中に、あるいは水中にと貯蔵法のみを異にする Ni 触媒をアセトンの約5%になるように、被還元体アセトンと溶媒としてのイソオクタンとともにオートクレープ中に入れた (たとえば、アセトン 10 g, 触媒 0.5 g, イソオクタン 5 g を混合した試料)。これを水素加圧 100 気圧で還元反応を行なった。反応時間を20分と限定し、それぞれの一定温度における生成物をガスクロマトグラムによる分析 (分析条件は図1と同じ) から反応率を算出して、その各反応温度との関係を求めた。また同様にイソオクテン (分留できない二重結合の位置が異なる二つの異性体の混合物) を無溶媒で還元し反応時間を同じく20分に限定して、それぞれの一定反応温度における生成物をガスクロマトグラムによる分析 (分析条件は図3に付記) から、反応率を求めてその反応温度との関係を求めた。この浸漬液を異にする二つの触媒、二種の被還元体のそれぞれの組合せをまとめたのが、図2である。結果は、(A) の反応では水中貯蔵触媒を用いるほうが、はるかに低い温度で進行するのに対して、

(B) では、むしろアルコール貯蔵触媒のほうが、かなり低い温度から反応率を上昇させる。

2.3 アセトンならびにトリエチルアミンによるイソオクテン還元促進

2.2 に示したようにイソオクテンの接触還元を水中に貯蔵した触媒を用いて行なうと 80°C 付近では、わずかに10%内外の反応率を示すに過ぎない。この反応を促進する目的で、Blance と Gibson³⁾ にならって、反応系にトリエチルアミンを少量添加した。彼らは Ni は電子提供体にも電子受領体にもなりうるので、Ni にカチオンを加えることで、その電子提供性を増大させようとした。本実験では、イソオクテン 10 g と、Ni 触媒 0.5 g をオートクレープ中に入れ、これにトリエチルアミンの一定量を添加して水素加圧 100 気圧、温度 80°C、20 分間の反応を行ない、反応生成物をガスクロマトグラムにより分析し、トリエチルアミン添加量と反応率との関係を求めた。またこのトリエチルアミンの代りにアセトンを添加し、同じくアセトンの添加量と反応率との関係を求めた。以上の実験結果が図3である。Ni 1.0 g に対し、トリエチルアミンでは 7.2×10^{-5} mol, アセトンでは 6.8×10^{-5} mol の添加がそれぞれ最高の促進効果を与え、それ以上の添加濃度では急速に反応を抑制した。

2.4 反応に使用した触媒 (水中貯蔵) に吸着する物質

反応に使用した触媒を無極性溶媒イソオクタンで洗浄

○: Acetone —: with Ni(R) stored in H₂O
△: Isooctene ...: with Ni(R) stored in ethanol
反応条件: 試料: 10.0 gr, Ni(R): 0.5 gr, 時間: 20 min, 攪拌: 45 rpm, 初圧: 100 kg/cm²

Fig. 2 Catalytic hydrogenations of acetone and isooctene.

—: Addition of acetone
...: Addition of triethylamine

反応条件: 試料: 10.0 gr, Ni(R): 0.5 gr, 時間: 20 min, 攪拌: 45 rpm, 初圧: 100 kg/cm², 温度: 80°C

ガスクロマトグラムの分析条件: カラム: Silicone oil 550 (2 m), Apiezone grease (2 m), 温度: 60°C, キャリヤーガス: He 30 cc/min

Fig. 3 Promotion of catalytic hydrogenation with acetone or with triethylamine.

する。触媒には被還元体および還元反応の生成物が付着している。この付着物をイソオクタンにより洗い落とす。洗浄液中に付着物の不在をガスクロマトグラムにより確認できるまで洗浄を続ける。洗浄液に被還元体、還元生成物のいずれもが存在しないことを確認の後、その触媒をイソオクタン中に入れ、それらを加熱蒸留する。初留分から適当な沸点留分に細分して、それぞれの留分をガスクロマトグラムで分析してイソオクタン以外の物質を使用後の触媒に化学的に吸着している物質と見なした。

a) 2・1 において、アセトンに浸漬して、200時間以上放置した触媒（水中貯蔵）の化学吸着分を求めた。なお200時間以上アセトンに浸漬し、常温で自己の吸蔵する水素による還元力を失なった触媒を用いて、2・2の高圧接触還元を用いてみると、アルコール中貯蔵の触媒とほとんど同じ挙動を示し、常温では触媒活性を示さない。

b) 2・2 におけるアセトンの還元を水素過剰の状態で行なった後、その触媒に吸着する物質を求めた。

c) 2・2 におけるアセトンの還元を水素不足の状態にして反応を行なった後、同じく触媒に吸着する物質を調べた。

表 1 Ni(R) に化学吸着する物質

	処 理	吸 着 物 質	吸 着 量 (mol/g Ni)
a)	アセトン 浸 漬	ア セ ト ン	4.8×10^{-5}
b)	水素過剰 アセトン 還 元 後	ア セ ト ン	1.9×10^{-5}
c)	水素不足 アセトン 還 元 後	ア セ ト ン	7.2×10^{-5}
		イソプロパノール	7.9×10^{-6}

Fig. 4 Correlation between storage time and amount of absorbed hydrogen of Ni.

d) 水貯蔵触媒のもつ水素の経時的変化をそのアセトンを用いた還元能力から求めた。すなわち、水中に貯蔵した触媒を用いて常温でアセトン中に入れ、その中に生成するイソプロパノール量から触媒のもつ水素量を求めた。これと水貯蔵日数との関係を調べた。

以上 a), b), c) から求めた吸着アセトン量 (mol/g Ni) は、その大まかな実験法にもかかわらず、かなりの一致をみた。なお、還元により生成したイソプロパノールは、わずかに水素不足の状態の反応に用いた触媒にのみ見いだされた。それらをまとめたのが表 1 である。また d) による実験結果は図 4 に示したが、100 日以上経過した触媒のもつ水素量は一定であった。

3. 考 察

Al との合金をアルカリにより展開した Ni 触媒は、その生成した環境から当然水分子の吸着をうけている。これを二分して一方は水中に、他方はアルコール中に貯蔵した。したがって、インヒビターが金属表面に化学吸着するのと同じ機構で、次のような吸着が触媒表面に起こっている。水中の Ni は

この吸着物質を異にする触媒をアセトン中に浸漬して放置したのであるから、水を吸着している方は容易にアセトンとの交替が可能であるが、アルコールを吸着している方はエチル基の空間的妨害のために容易に交替できない。すなわち、

このようにアセトンの吸着をうけると、触媒が吸蔵する水素を使って還元反応を進行させる。還元をうけると離脱する。その離脱箇所は新たなアセトン分子の O 原子の電子対を受領してアセトンの吸着をうける。これは触媒が吸蔵する水素を消耗しつくすまで継続する。したがって、水素を失なった Ni 触媒は多量のアセトン中ではアセトンを吸着した状態のままで存在する。このアセトンを吸着した Ni は 2・4 で記したように、オートクレーブ中の加圧還元再度使用する時には、吸着アセトンを離脱させるのに水素結合による化学的な方法はなく、熱振動によらなければならないから、アルコール浸漬の触

媒と似た挙動を示す。なお、Ni の水素の吸蔵個所については、後に論ずることにするが、インヒビターのプロトン提供による吸着を考えうるので、水素を吸蔵する場所としてプロトンによる吸着をうける部分を推定することも可能である。

アセトンの還元反応は以上のように水中貯蔵の Ni では、水素で加圧しなくても常温で反応するのであるから、図2に示すような加圧下の条件ではただちに反応を開始し、30°Cでは20分以内で終了する。一方、アルコール中貯蔵の Ni では、30°Cではまったく反応せず、20分以内の完了を行なうためには、100°C以上の加熱を必要とする。図2で示すように、単に貯蔵方法を異にする Ni 触媒がアセトンの接触還元において、アセトンは金属表面の吸着水を水素結合により離脱させる能力を有するので還元反応を室温で起こさせる。ところが、アルコール中貯蔵の Ni では、エチル基の妨害でアセトン自身の Ni 表面への吸着ができない。このために常温での還元は不可能で、吸着したアルコールを熱振動によって離脱させることで、アセトンを表面に到達させる。熱振動を与えるための加熱が必要になるのは、このためである。

次いで、アセトンの還元とは反対に次式の還元では、

アルコール中貯蔵触媒の方が、水中貯蔵触媒よりも相当低い温度から反応を開始する。たとえば、60°C 付近でアルコール中貯蔵触媒では30%程度の進行をみせるが、水中貯蔵の触媒ではまったく反応を進めない。また、20分で反応を完結させるためには、アルコール中貯蔵触媒では90°C、水中貯蔵触媒では110°C 付近が必要である。これは Ni 表面に吸着した水分子を離脱させるためには、二重結合のもつπ電子による化学的な剥離方法では不可能であり、いずれの触媒を用いる場合にも熱振動を与えねばならぬ。ただアルコールのほうが吸着の臨界温度が低いものと考えられるし、またアルコールの炭化水素基とイソオクテンとの親和性をも考慮すればアルコールの離脱は容易であろう。二重結合の接触還元では、触媒表面の活性点を露出させるために、その表面に吸着している水分子を熱で離脱させる。そのために加熱という物理的方法のほかに、吸着水と水素結合できる電子提供性の強い物質を添加して、その物質に吸着水を離脱させ、そのまま水分子を拘束して金属表面に帰れないようにすれば、活性面は露出したままとする化学的方法も考

えうる。ただし、添加量が吸着水と当モル以上に存在すれば、過剰の電子提供性物質が金属表面に吸着する。その段階では、電子提供性物質の吸着の限界温度までは反応の進行を抑制する。それら確かめるために、イソオクテンの80°Cにおける水中貯蔵触媒による加圧下の接触水素化反応を取り上げ、アセトンもしくはトリエチルアミンの添加量を変じて、反応の進行におよぼす影響を調べたのである。すなわち、それぞれ次式によって、Ni 表面の活性点を露出させると還元反応が促進される。

さらにアセトンやトリエチルアミンが過剰になると、 $\text{Ni}:\text{OC} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$ や $\text{Ni}:\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ が生ずる。前者は被還元体となって離脱もする。またOの電子提供による吸着は概して50°C 付近に吸着の限界があるので、それ以上の温度では活性面を露出する。またアミンでは120°C 付近が吸着の限界である。インヒビターの効果は吸着水と完全に置換した量より以上の添加量が腐食環境に存在し、しかもその吸着の限界以下の温度であらわれるが、そのインヒビターの最大の効果にいたる添加量以前の、ちょうど吸着水と当モルの段階で、金属表面の活性点が最も多く露出する。この点でイソオクテンの還元は最も活発に起こるはずである。その最も活発な点は吸着水が上の式の最右辺で示すような段階である。この点では水分子は反応液中で添加剤分子に拘束され、しかも金属表面の活性点は露出したままとなる。2・3の実験ではオートクレーブ中という鉄表面の多い容器中で、わずか0.5 gの Ni 触媒量で、アセトンとトリエチルアミンの最も効果的な添加量が等しいモル数で得られた。図3では1 gの触媒に対して、 7×10^{-5} mol のアセトンもしくはトリエチルアミンの添加が二重結合の還元において最も促進的であることを示している。すなわち、われわれの考えでは、この添加量が Ni 表面のO原子の電子提供による吸着水の量であり、また多くの鉄表面をおさえて電子提供性物質が触媒にのみ水分子の吸引が起こったと考え、吸着の中心点は触媒上ではその活性点ではないかと考えさせるのである。

2・4における実験で、a)においては水中貯蔵の Ni をアセトン中に200時間浸漬した。金属表面では、次式の

ように吸着物質の変化が起こっている。

Ni が吸蔵する水素により還元反応が起こりイソプロパノールが生成しているのであるが、アセトンが多量であるために、触媒表面にイソプロパノールの吸着はない。したがって、触媒表面に吸着している物質はアセトンのみで、われわれの測定では表1に示すように1 gの触媒に対して、 $4.8 \times 10^{-5} \text{ mol}$ で、2・3の実験から得られる吸着水の量とかなりの一致をしめた。なおアセトン還元反応を行ない、反応の最後の段階ではイソプロパノールの中に浸っている状態であるから、触媒に吸着している物質はアセトンもしくはイソプロパノールと考えられるので、それぞれ反応終結時に調べることができる。反応終了時に水素過剰の状態と水素不十分の状態を作って調べると、概して触媒表面の電子提供性物質アセトン量は変わらない。これらが大まかな実験から得られた点を考慮すれば、先の接触還元促進のための吸着水と当モデルと考えたアセトンもしくはトリエチルアミン量とほぼ一致する。

前報において、インヒビターには電子提供による吸着のほかに、プロトン提供による吸着も存在しうるとした⁴⁾。したがって大気に接した金属表面には、電子提供による吸着水のほかに、プロトン提供の吸着水も存在しうると考えうる。

この水素原子による吸着は、Ni と H との核の間の隔りは、水素の構造から特に接近しているとみなすと、電子提供による吸着水よりも離脱が困難ではないかと推定できる。この推定が許されるならば、触媒が吸蔵する水素の存在場所として、次のようにも考え得る。

また水素不足の状態時には、イソプロパノールの吸着にも次式を考えうる。

アセトンとその触媒の吸蔵する水素のみで還元し、還元生成物の分析からプロトン提供吸着水を求めてみると、アセトン浸漬200時間後の触媒では、 $3.7 \times 10^{-3} \text{ mol/g Ni}$ 、オートクレーブ中にアセトンと触媒とを入れ H_2 加圧の代りに He 加圧し、その他の条件は同じにして得られるイソプロパノールの分析からは、 $4.7 \times 10^{-3} \text{ mol/g Ni}$ が得られる。吸蔵する水素量は二つの反応結果からは良く一致している。しかし、オートクレーブ中で加圧下にアセトン還元し、反応の半ばで水素を消費しつくすような状態を作り出して、その触媒に吸着する物質をしらべるとアセトンと、それより少量のイソプロパノールが表1のように得られる。アセトンはその酸素原子の電子提供による吸着分と考えると、先にのべた他の実験結果からのものとかなりの一致をみせるが、プロトン提供の吸着分がイソプロパノールだとすれば、水素の吸着量とは著しく異なる。また図4に示した吸蔵水素量の定常化した状態の触媒のもつそれとも大いに異なっている。

4. む す び

インヒビターの研究から、金属表面の活性点に、電子提供による水分子の吸着と、金属から電子を受領する水分子の吸着の二型を想定した。ここでは還元反応に用いる Ni 触媒上に、この仮定を適用した。電子提供型の吸着に対しては、一応の結果は得られたと思えるが、金属から電子を受領する吸着に対しては、さらに検討を加えなければならない結果となった。

(昭和46年2月25日受理)

文 献

- 1) 小林, 藤井: 防蝕技術, **18**, 10~16 (1969); **18**, 540~545 (1969).
- 2) T. P. Hoar: *J. Electrochem. Soc.*, **117**, No. 1, 17C~22C (1970) 参照.
- 3) R. B. Blance & D. T. Gibson: *J. Chem. Soc.*, **1954**, 2487.
- 4) 藤井, 小林: 防蝕技術, **9**, 241~245 (1960).
- 5) 藤井, 田辺, 前田: 防蝕技術, **18**, 404~410 (1969); **19**, 177~182 (1970).