石油製品用サビ止め添加剤としての *N*-Oleoyl Sarcosine の実験室的研究*

A Laboratory Study of *N*-Oleoyl Sarcosine

As a Rust Inhibitor in Some Petroleum Products

R. M. Pines and J. D. Spivack**

Corrosion, Vol. 13, No. 10, 690 t~694 t (1957) Oct.

緒 言

N-アチル アミノ酸を石油系潤滑油の溶液とした場合、そのサビ止め性能が優秀であることはすでに報告した¹⁾。その後研究したものの中では、ザルコシン HNCH_2COOH の脂肪属 アシル 誘導体が最も性能がよい。

室温で液状であること、炭化水素と同様に合成潤滑油にも易溶であり、焼いても灰分が残らない等の理由から、性能の良さと相まって石油製品に簡単に応用することができる。*N*-oleoyl sarcosine の物理性状を第1表に示す。

Baker²⁾ らによれば、極性有機化合物のサビ止め添加剤としての効力は、古典的吸着研究から直接推定することができないから、実用性能を評価する試験法としてどんなものがよいか、その選択が重要である。われわれは *N*-oleoyl sarcosine をガソリン、燈油、その他の留出燃料油、潤滑油、油圧油、循環油、計器油およびサビ止め油に添加し、各種のサビ止め性能試験を行うとともに、他の性状に影響を与えるか、否かについても試験

第1表 *N*-oleoyl sarcosine の物理的性質

	32°F
凝 固 点	1180 SUS (255 CPS)
粘 度 @ 100°F	な し
強熱残分	3
色 相 (ASTM)	0.948
比 重	340~350
分 子 量	∞
室温における溶解度	∞
パラフィン油中	∞
燈 油 中	130 g/100 g
ストッダードソルベント中	不 溶
水 中	透 明
1%パラフィン油溶液の安定度 @ 12°F 8ヵ月	

を行った。

N-oleoyl sarcosine のガソリン溶液

炭化水素可溶のサビ止め添加剤は、製品用パイプライン³⁾や、ガソリンおよび燈油のごとき精製石油製品を運ぶタンカー⁴⁾の内部腐食に基づく直接、間接的の各種の損失を軽減してきた。われわれは *N*-oleoyl sarcosine のサビ止め性を、添加剤や染料を含まない直留ガソリンに加え、標準方法と当研究室で考案した特殊の方法で研究した。

動的浸漬試験 (Dynamic Immersion Test, Method ASTM D 665-54⁵⁾ Modified)

この方法は、水相と炭化水素相とが緊密にかきまぜられた中に、SAE 1020 鋼製シリンダーが全部浸された状態で、サビ止め添加剤入りガソリンのサビ止め性能を評価するのに考えられたもので、水としては人工海水を用い、80°F で 3 hr 行うように改変されている。この試験を、サビ止め添加剤を加えてから、10 vol% の蒸留水で抽出したガソリンについても行った。その結果を第2表に示す。

第2表 改変 ASTM D665-54 法による試験結果

サビ止め添加剤	濃度 wt %	サビ止め性	
		抽出前	抽出後
<i>N</i> -oleoyl sarcosine	0.005	1	1
	0.0025	4	—
市販添加剤 S な し	0.005	2	5
	—	7	—

(注) 1. ガソリンは Soc-Mobil 製品で他の添加剤、染料を含んでいない。

2. サビ止め性の表現法

- 1) サビ全然なし
- 2) サビ痕跡、二、三点
- 3) サビは表面の 5%以下
- 4) 5~50%がさびた
- 5) 表面 50~99%さびた
- 6) 全面軽度のサビ
- 7) 全面がひどいサビ

静的浸漬試験

この試験⁶⁾ は荷を積んだタンカーや貯蔵タンクのように、静止の状態にある場合に相当する。6½×1×½inの SAE 1010 冷間圧延鋼の細長片を洗浄したのち、5/0 サ

* 訳者 村山健司 日本石油株式会社 中央技術研究所

** Geigy Chemical Corp., New York

ンドペーパーで研摩し、ASTM 人工海水100, ガソリン 750 cc 入りの1クオートビンに入れる。この系を1min 十分にふりまぜ、室温暗所に3週間放置する。試験片を取り出し第2表の表現法で結果を表わす。第3表に示したように水相に触れる部分の腐食防止に対し *N*-oleoyl

第3表 静的浸漬試験結果

サビ止め添加剤	濃度 wt %	サビ止め性		
		海水部	ガソリン部	気相部
<i>N</i> -oleoyl sarcosine	0.01	1	1	1
	0.005	1	1	4
	0.0025	1	7	4
	0.001	5	6	5
市販添加剤 S	0.005	7	4	1
なし	—	7	6	6

(注) ガソリン, サビ止め性は第2表の場合と同一

sarcosine が異常な効果をもつことがわかる。なお第1図に示すように添加量を0.005%から0.01%に増すと気相に露出している部分の腐食をも抑えることができる。

第1図
反 覆 試 験

タンカーに石油製品を積んだり、バラストを積んだり、また空にして置いたりする場合を想定して考案されたもので、詳細は違うが他にも発表がある⁷⁾。

SAE 1010 冷間圧延鋼を1×3× $\frac{1}{8}$ in に成形し、サンドブラストする。人工海水に4日浸してさびさせ、1日乾燥、さらに1日浸して1日乾燥し、サビを一樣に発生させる。この試験片を人工海水でぬらし、試験用ガソリ

ンの中に1週間浸し、取り出して半数を海水につけ、残りを回転式海水噴霧装置につるし、1週間後に取り出す。ハケと腐食防止剤入りの酸で処理し、次式から防食率%を計算する。

$$\text{防食率}\% = 100 \times \left(\frac{\text{腐食防止しない時の重量減} - \text{腐食防止剤を使った時の重量減}}{\text{腐食防止しない時の重量減}} \right)$$

第4表に示すように、人工海水の噴霧は浸漬よりも過酷であり、*N*-oleoyl sarcosine は市販品より優秀である。

第4表 反復試験法による結果

サビ止め添加剤	濃度 wt %	防 食 率 %	
		浸漬した場合	噴霧した場合
<i>N</i> -oleoyl sarcosine	0.0025	44	6
"	0.0200	71	37
市販添加剤 S	0.0025	13	0
"	0.0200	19	6

つぎにガソリンの他の性状に及ぼす影響を検討した。

- 1) この Na 塩を酢酸鉛で複分解させてつくる鉛塩は、室温でガソリンに溶ける (0.5%まで試験した)。
- 2) 航空燃料の水溶解度⁵⁾ (ASTM D 1094-53) には、悪影響を与えない。また0.01%以内では乳化性に対する影響はわずかでしかない。
- 3) ガソリンの酸化安定性 (ASTM D 525-55) に対しては、サビ止め添加剤がよく酸化促進剤として働くことがある。しかし *N*-oleoyl sarcosine は顕著な安定化作用をもち、0.0025%の添加で6hr が7 $\frac{1}{2}$ hr に、0.005%では9hr に延びた。
- 4) 銅板腐食試験 (ASTM D 130-55T) では、0.005%で腐食や変色を起さない。

潤滑油, サビ止め油用としての検討

油溶性サビ止め添加剤は、サビ止め性が優秀であると共に、化学的および熱的安定性と抗乳化性が、潤滑油に入れて使用されるときに要求される。サビ止め性を評価するのに静水滴試験 (MIL-L-17353 [Bu. Ord.]), タービン油サビ止め性能試験 (ASTM D665-54, Proc. B), 湿潤箱試験 (JAN H-792) を採用した。静水滴試験はタービン油法より過酷であるが²⁾、湿潤箱法⁸⁾や海軍研究所式噴霧試験⁹⁾よりは過酷でないといわれている。

静水滴試験 (Static water drop test)

特に付記せぬ限り、他の試験にも供した鉱油は、Texas Co. が販売している 180 SUS @ 100°F の溶剤精製無添加タービン油 Regal Oil B である。*N*-oleoyl sarcosine は室温でこの油に幾らでも溶け、1%溶液を-7°Cに8ヵ月貯蔵しても異常が認められない。

この試験は140°Fでサビの生成を観察するのであるが、サビ止め添加剤の効力は水相の性質に応じ、つぎの

2方法で測定した。

(a) 蒸留水の場合には一連の濃度の異なる溶液で行い、最小有効濃度を求めた。

(b) 人工海水の場合は添加量を0.05%にして、さびはじめる時間を求めた。

結果は第5表に示すように、*N*-oleoyl sarcosine が最も有効で、特に腐食液を人工海水にすると顕著であり、シリコン油溶液としても非常に効果がある。シリコン油溶液を試験前 450°F で 8 hr 熱しても、サビ止めに悪影響はなかった。

第5表 静水滴試験 @ 140°F

サビ止め添加剤	基 油	蒸留水、最小有効濃度 wt%	人工海水、0.05%サビ止め時間hr
<i>N</i> -oleoyl sarcosine	Regal Oil B	0.005	20
alkenyl succinic acid*	"	0.005	1
mono-, di-dodecyl phosphates 混合	"	0.025	1
<i>N</i> -oleoyl sarcosine	シリコン油**	0.0125***	—
"	"	0.0125	—

(注) * 市販サンプル

** Versilube 50, G.E. Co.

*** 232°C, 8 hr 加熱後

タービン油サビ止め性能試験 (Turbine oil rust test)

この方法は試料油 300 cc と人工海水 30 cc の混合液をかきまぜ、この液を 140°F に保って円筒状鋼片のさびる状態を観察する。第6表に示すように、*N*-oleoyl sarcosine は、他の市販サビ止め添加剤より性能が良好であった。

第6表 タービン油サビ止め性能試験
(B法, 人工海水, 140°F)

サビ止め添加剤	濃度 wt %	観 察
<i>N</i> -oleoyl sarcosine	0.0125	サビ、変色皆無
"	0.025	"
市 販 添 加 剤	0.025	わずかにさびる
"	0.025	かなりさびる

湿潤箱試験 (Humidity cabinet test)

サビ止め油 MIL-L-3150 記載の試験片調製法にしたがい、JAN-H-792 の湿潤箱で試験した結果は第7表に示すように、*N*-oleoyl sarcosine は市販の石油スルホン酸塩より効果的である。特に有機アミンと共用すれば、その効果が一層高められる。たとえば 2-heptadecenyl imidazoline の置換体 Amine O (Geigy Chem. Corp. 製) と等量混合すれば、Regal Oil B 溶液ではサビ止め性が4倍に向上する。

Davis らの酸化安定度試験法¹¹⁾を改変した Alumininum Co. of America の方法¹⁰⁾で、115°C の酸素吸収

第7表 湿潤箱試験結果

サビ止め添加剤	濃 度 wt % (有効成分基準)	寿命 (さびるまでの hr)
<i>N</i> -oleoyl sarcosine	0.25	80
	0.50	130
	0.75	144
	1.00	175
	2.00	472
	3.00	590
	4.00	400
Amine O	5.00	590
	0.5	72
<i>N</i> -oleoyl + Amine O	0.5+0.5	960
石油スルホン酸ナトリウム (平均分子量 490)	1.00	300
	2.00	200
	3.00	300
	4.00	200
な し	5.00	140
	—	<20

を測定すると、酸化防止剤 2,6 ditertiary butyl para-cresol の効果を 105 hr から 60 hr に減ずる (基油は 12 hr)。しかし基油の乳化性に不当の影響は与えない。

その他の応用

National Lead Co.¹²⁾では、ベントナイト・グリースの腐食防止剤として、*N*-oleoyl sarcosine が有効であることを認めた。Geigy Chem. Corp. では切削油に有効であることを示した。

結 論

ガソリン、その他の留出燃料、潤滑油、サビ止め油、ベントナイト・グリース等に入れると、*N*-oleoyl sarcosine は、各種のサビ止め性能試験で評価した結果、サビ止め添加剤として効果的である。

文 献

- 1) J.D. Spivack et al., Cincinnati Meeting, Am. Chem. Soc., April, 1955
- 2) H.R. Baker, W.A. Zisman et al: *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 137 (1949)
- 3) S. Kleinbeksell et al: *Oil Gas J.*, **53**, 94 (1954)
- 4) W. B. Jupp: *Soc. Naval Architects Marine Engrs. Trans.*, **60**, 382-93 (1952); J.V.C. Malcolmonson et al: *ibid.*, 394-401
- 5) ASTM Book of Standards, Part 5, Fuels, Petroleum, Aromatic Hydrocarbons, Engine Antifreezes. 1955
- 6) Socony-Mobil Res. Laboratories, Private Communication
- 7) W.S. Quimby, Private Communication
- 8) National Military Establishment Specification, JAN H-792, 21 June 1949
- 9) Federal Specification; Lubricants, Liquid Fuels and Related Products. Methods of Inspection, Sampling and Testing VV-L-791e, Method 5311, 21 May, 1953
- 10) W.C. Milz: Private Communication
- 11) L.L. Davis et al: *Ind. Eng. Chem.*, **33**, 339 (1941)
- 12) Baroid Sales Division, National Lead Co., New York