メルカプタン・エーテル溶液中での鋼中への水素の浸透*

岡田 静子**, 手塚真知子**, 藤井 晴一**

** 帝国石油株式会社技術研究所

Hydrogen Penetration into Steel Dipped in the Ether
Solution of Mercaptan*

Shizuko Okada**, Machiko Tezuka** and Seiichi Fujii**

** Technical Research Center of TEIKOKU OIL Co.

At room temperature, mercaptan can not be adsorbed on metal with electron pairs of its S-atom, but can with its active hydrogen attached to the S-atom. The adsorbed mercaptan on steel at room temperature changed to disulfide leaving hydrogen atom while the hydrogen was confirmed by means of its reaction with the unsaturated compound in the tube. To catch the hydrogen directly, another method was adopted in this report. Disulfide was found in the ether solution of mercaptan in which iron powder or a stainless steel tube was dipped at room temperature, while hydrogen was confirmed by gas chromatograph analysis of gaseous parts in the experimental apparatus. That is, hydrogen-bridged mercaptan on metal was decomposed to proton ($\cdot\text{H}$) and mercaptan radical ($\text{R}\cdot\text{S}\cdot$). The proton penetrated into the steel and the radical coupled to become disulfide in the solution. In the hydrogen entrance into steel S-atom played an important role. We supposed that these phenomena could have some references with the occasion of hydrogen cracking of oil fields tubular goods.

Key words: hydrogen penetration, adsorption of mercaptan, proton-accepting sites,

1. 緒 言

油井・ガス井の腐食環境は、イオウを含むサワー環境の場合が多く、腐食性が非常に厳しいことが知られている。また、使用環境中におけるステンレス鋼管の割れが水素の侵入に起因する場合もあるなどから、鋼中への水素の浸透の問題は重要な課題の一つであると考えられる。また、メルカプタンがインヒビターとして使用されることがあれば当然問題となる。

メルカプタンは、金属表面吸着水の水素原子をS原子で吸引水素結合して、それを金属面から離脱させる能力に劣るため、メルカプタン自身で金属面の吸着水と交替して、金属面に吸着することは低温においては困難である。したがって、メルカプタンを金属表面に吸着させるためには、金属表面吸着水の離脱を促す物質として、エーテル、アルコール、エステル、アミン等を使用する必

要がある。エーテルを用いると、次式のように、メルカプタンの金属面への吸着は可能となるが、表面吸着水とエーテルとの間の量的関係が問題となる。エーテルを溶媒として用いる場合では、

多量のエーテルに優先されて、金属面の電子受容箇所はすべてエーテルで満たされる結果になる。一方、金属表面にはプロトン受容箇所は残されたまま存在する。従って、室温においては、すべてのメルカプタンは金属上の電子提供部¹⁾(求プロトン部)に向かうものと考えられる。

著者らは、常温において、メルカプタン・エーテル溶液中にステンレス鋼管を浸すと、外側の溶液にはジスル

* 腐食防食 '89 (東京) にて発表

** 〒157 東京都世田谷区北島山 9-23-30 (9-23-30, Kitakarasuyama, Setagaya-ku, Tokyo, 157 Japan)

Fig. 1 Schematic sketch of behavior of mercaptan on metal in its ether solution.

フィドが生成し²⁾, 鋼管の内側に充填した不飽和化合物に, 水素が付加した飽和化合物の生成が認められたことから, メルカプタンがその活性水素でいったん鋼の表面に吸着した後, ジスルフィドを残して, その水素自身は金属中に侵入するという反応機構を推定した³⁾ (Fig. 1 参照)。

本報は, Fig. 1 に示す反応機構を検証するために, 水素の挙動を追跡するための基礎的検討を行い, メルカプタン・エーテル系環境における, イオウ (-SH) の役割および, 鋼中への水素の浸透の機構についても追求した。

2. 実験

2.1 試料

2.1.1 金属試料

1) 還元鉄 (添川理化学製, 粒度 325 メッシュ以下, 組成: Fe 99.61%, Cr 0.12%, Mn 0.27%) を, 使用前に, 金属に吸着しにくいヘリウムの気流中に 500°C で 5 時間洗浄した後, デシケータ中に保存して, 可能な範囲で余分の吸着を排除した。

2) ステンレス鋼管 (SUS 304, 外径 8 mm, 内径 6 mm, 長さ 10 cm, 組成: Fe 70.15%, Cr 19.13%, Ni 9.30%, Mn 1.42%) を使用した。本文中で鋼管としたものはすべてこのステンレス鋼管のことである。

2.1.2 試薬

- 1) n-アミルメルカプタン (市販品, 試薬 GR) 溶液
溶媒にエーテルを使用し, 5 (V/V%) に調製した。
- 2) エーテル (市販品, 試薬 GR)
溶媒およびブランク試験に使用した。
- 3) ジ-n-アミルジスルフィド (市販品, 試薬 GR)
標準試薬として使用した。
- 4) 水素ガス (ガスコロ工業製, 標準ガス 99.9%)
ガスクロマトグラフ分析の標準ガスとして使用した。

以上の試薬およびガスは必要に応じて精製し, また, 分析の結果, 含有不純物が実験上に妨害を及ぼさないと

Fig. 2 Experimental apparatuses.

A) for iron powder

B) for stainless steel tube

- 1: O-ring, 2: Silicon rubber stopper
- 3: Iron powder (grayish black powder), 4: Stainless steel tube, 5: 5% Ether solution of n-amymercaptan (blank test: pure ether).

判断されたもの, および, これ以上精製不可能なものはそのまま使用した。

2.2 水素およびジスルフィド生成量の測定

使用した装置は, Fig. 2 に示すようなものである。

Fig. 2 A) は, 鉄粉試料による反応機構の検討のために使用したものである。5% n-アミルメルカプタンのエーテル溶液中に鉄粉 2 g を浸し, 50°C の恒温槽中に静置した。気相のガス成分をガスクロマトグラフ分析によって測定し, 水素の検出および半定量を行った。この系における, 生成水素とジスルフィドの量的関係についても検討した。

Fig. 2 B) は, ステンレス鋼管試料による鋼中への水素の侵入機構の解明のために使用したものである。鋼管内を真空ポンプで十分に排気した状態で密閉した後, メ

Table 1 Analytical conditions.

(I) Determination of hydrogen with gas chromatography (GC)	
Detector:	Thermal conductance detector (GC-TCO)
Column:	Molecular Sieves 13X (60/80 mesh) 3mmφ × 2m, 40°C constant
Carrier gas:	Pure Argon, flow rate; 30ml/min
Sample volume:	1ml
(II) Determination of mercaptan and disulfide with high-performance liquid chromatography (HPLC)	
Detector:	Ultra violet adsorption, 214nm
Column:	Silica-ODS (10μ), 4.7mmφ × 30cm
Carrier solution:	Methanol/water (9/1) flow rate; 1ml/min
Sample volume:	10 μl

ルカプタン溶液に浸し、50°C の恒温槽中に静置した。銅管の外側と内側のガス成分の測定を行った。さらに、液体クロマトグラフ分析によって、メルカプタンの溶液中の化学変化（メルカプタンおよびジスルフィド量）を測定した。

なお、同時にブランク試験を同一条件で行い、ブランク値を求めた。

測定条件を Table 1 に示した。

3. 結果および考察

3.1 鉄粉試料（還元鉄）の時の水素の挙動

鉄粉がエーテル中に浸漬されると、電子提供型の吸着水はエーテルに吸引されてエーテル中に入り、その吸着水離脱箇所はエーテル分子に置換される。しかし、金属表面上のプロトン吸引箇所は、吸着水を残したままか、あるいは偶発的な吸着水の離脱があればエーテル溶液にさらされる状態となる。従って、活性水素をもつメルカプタン分子は、下に示すように、その活性水素を提供して、水を介するか、もしくは直接に金属面と結ぶ。

Fig. 3 に鉄粉試料における、水素及びジスルフィドの測定例を示した。これらは温度 50°C で、48 時間浸漬した後の試料について、測定した結果のガスクロマトグラム (I) と液体クロマトグラム (II) の例である。A) は試薬 (5% n-アミルメルカプタンエーテル溶液) のブランク測定, B) はエーテル中に鉄粉を浸漬した場合 (ブランク測定), C) は 5% n-アミルメルカプタンエーテル溶液中に鉄粉を浸漬した場合である。

気相のガス成分からはヘリウム、水素、酸素および窒素（空気成分）が検出された。ヘリウムの検出量は極微量であるが、いずれの測定試料からもブランクとして検出された。確定的ではないが実験室の空气中に常に存在しているためかとも考えている。水素量は A), B) の測定の場合では 10 ppm 以下であったが, C) では約 930 ppm が検出された [図中 C) の測定感度は, A), B) の場合の 1/4 で表示した]。

メルカプタンおよびジスルフィドの測定においては, A) では, 5% n-アミルメルカプタンのピークと極くわずかのジ-n-アミルジスルフィド, およびエーテルによるピークが検出された。B) ではエーテルによるピークのみが検出された。一方, C) では, A) の場合に比較して, ジ-n-アミルジスルフィドの検出量は極めて大きく, メルカプタン溶液中の化学変化を調べた結果, もとの 5% n-アミルメルカプタンの量が減少し ジ-n-アミルジスルフィドが生成していることが判明した。

Fig. 3 Gas chromatograms of gaseous sample and liquid chromatograms of ether solution of mercaptan (temp. 50°C, after 48 hrs.)—iron powder

A: Blank test of reagent (in 5% ether solution of n-amylmercaptan, without iron powder)

B: Blank test (in pure ether)

C: 5% Ether solution of n-amylmercaptan

Sensitivity)—A), B): H₂/O₂, N₂ (128/1)

C): H₂/O₂, N₂ (32/1)

ガスクロマトグラフ法による水素の測定結果と、液体クロマトグラフ法によるメルカプタンおよびジスルフィドの測定結果から、検出された生成水素は、メルカプタンから離れたプロトンが金属表面の接触によって水素分子になり、ジスルフィド生成の原因になっていると考えられる。また、48 時間後には、メルカプタンの量の約 1/5 が消費され、ジスルフィドおよび水素が生成していることから、次の化学反応が起きていると考えられる。

(R: n-C₅H₁₁)

この反応は、イオウ原子と結合している活性水素をもつメルカプタン (R-SH) では、酸素原子 (R-OH) や窒素原子 (R-NH₂ など) などの元素と結合している場合と比べ、S 自体は電子提供性に劣るが、活性水素の提供性は良いという性質をもつことによる。すなわち、鋼中への水素の侵入には、メルカプタンのように、分子内に S 原

Table 2 Analytical results of hydrogen, mercaptan and disulfide.

Sample	G C	L C	
	H ₂ (ppm)	R-SH (%)	R-S-S-R (%)
Just after	— (—)	5.0 (—)	— (—)
After 24 hrs.	60 (2)	4.0 (—)	0.5 (—)
After 48 hrs.	930 (3)	4.0 (—)	0.5 (—)
After 136 hrs.	1200 (4)	4.0 (—)	0.5 (—)

R : n-C₈H₁₇

Values in parenthesis showed blank test ones

子と結合する活性水素の存在が必要である。

Table 2 に生成した水素及びジスルフィド量の測定結果を示した。水素の生成量は浸漬時間の経過とともに増大したが、ジスルフィドの生成量は 0.5% と一定であった。また、水素量の増加の傾向は、初期においては遅く、24 時間後から 48 時間後の間で急速に増加し、それ以降はほぼ定常状態であることを示している。水素の供給は、いったん鉄に化学吸着したメルカプタンによって行われることから、鉄の表面積に関係している量である。また、水素の生成は、鉄中に侵入し滞留中の水素原子に、続いて同箇所吸着しようとするメルカプタンからの活性水素が供給されることによって行われる。さらに、n-アミル基が鉄表面を被い、活性水素の供給が妨げられることにより定常状態に達したものと考えられる。[なお、鉄中に滞留中の水素については測定されていない。また、水素の増加量と同量のジスルフィドが生成されていても、微量 (約 0.001% に相当) であるため、ジスルフィド量としての変化は確認できない。]

3.2 ステンレス鋼管試料の時の水素の挙動

Fig. 4 に、ステンレス鋼管試料における水素およびジスルフィドの測定例を示した。温度 50°C、72 時間経過後のガスクロマトグラム (I) と液体クロマトグラム (II) で、A) はエーテル中に浸漬した場合のブランク測定、B) はメルカプタン溶液に浸漬した場合の例である。鋼管外側および鋼管内側のガス成分中には、A), B) いずれの場合においてもヘリウム、水素、酸素、窒素が検出された。鋼管外側のガス成分中の水素量は、ブランク値 [A) の水素量 + 試薬ブランク量] を差し引いて約 40 ppm であった。一方、鋼管内側のガス成分中の水素量は、ブランク値を差し引いて約 900 ppm であった。

浸漬した溶液中の化学変化を調べた結果、A) のブランク測定ではエーテルのピークのみが検出されたが、B) のメルカプタン溶液の場合ではジ-n-アミルジスルフィドの生成が確認された。

すなわち、鋼管内側のガス成分中に、水素が検出されたことから、この水素は鋼中に浸透したメルカプタンの活性水素が変化して生じたものと考えられる。同時に鋼

Fig. 4 Gas chromatograms of hydrogen in gaseous parts and liquid chromatograms of disulfide in the solution (temp. 50°C, after 72 hrs.)—Stainless steel tube
A: Blank test (in pure ether)
B: 5% Ether solution of n-amymercaptan
Sensitivity: H₂/O₂, N₂ (128/1)

管外側のガス成分中にも水素が生成していることがわかった。これは、鋼中に侵入できなかったプロトンに、その成因を求めるべきであろう。鋼管内側と鋼管外側の生成水素量は絶対量として比較すると、約 20 : 1 の割合であった。メルカプタンから生じたプロトンのほとんどは金属中に侵入している。

以上をまとめると、Fig. 1 ならびに次の反応式で示したように、プロトンで吸着したメルカプタン分子が金属と接触することにより、メルカプタンラジカルと水素原子を経由して、水素ガスならびにジスルフィドを生成したものとイえる。

4. 結 論

金属表面吸着水に対し、エーテルが過剰に存在する場合には、吸着水の離脱箇所にエーテルが優先的に吸着し電子受容箇所を被い、メルカプタンの金属表面への吸着はプロトン受容の箇所に限られる。常温において、メルカプタンの活性水素はいったん金属表面に化学吸着した後、ジスルフィドの生成を伴って、プロトンとして金属側に残る。この反応は、鉄粉およびステンレス鋼管試料において、メルカプタン溶液中からのジスルフィドの検出、および気相のガス成分中から水素が検出されたことで確かめられた。

ステンレス鋼中への水素の浸透については、鋼管内側のガス成分中に水素が検出されたことから確認された。この水素はメルカプタンの活性水素から生じたものであ

ると考えられる。なお、ごく一部の水素が鋼管外側のガス成分中に生成した。

我々の石油鉱業における、石油ステンレス鋼管（油井管など）に見られる割れの現象も関係の深いものではないかと思考するものである。

(Received July 7, 1989)

文 献

- 1) 藤井晴一, 田辺弘往, 前田 浩: 防食技術, **19**, 177 (1970).
- 2) M. Tezuka, H. Kaneta, and S. Fujii: Proceedings of 6th SEIC (Ferrara) I-95 (1985).
- 3) S. Okada, H. Kaneta, M. Tezuka and S. Fujii: Boshoku Gijutsu, **38**, 316 (1989).