

油脂類の酸化危険性の評価手法の検討

内田 剛史（化学技術部 新エネルギーグループ）

竹内 茉莉子（化学技術部 環境評価グループ）

1. はじめに

油脂類は製造業においては潤滑油、熱媒体などに利用されている。これら油脂類は有機物であるため、使用時には空気中の酸素によって徐々に酸化していく。この酸化反応では過酸化物を生成する場合があります。環境条件によっては生成した過酸化物が蓄積していく危険性がある。そして、この過酸化物が熱などによって分解することで発火や爆発が発生する。特に保守が行き届かない状況で、ほこりにまみれた油が発火する事故が生じており、エスカレータ、車両、金属加工機、真空ポンプなど様々な場所で発生している。

これらの危険性を把握するためには油脂類の酸化しやすさや、酸化の進行度合いによる発火危険性を評価することが必要である。これまでの研究から、発火危険性と油脂の酸化により生成する過酸化物量との相関性から評価が可能であることが明らかとなった¹⁾。

本研究では油脂類の酸化の進行に伴う危険性挙動の変化について発火温度測定と過酸化物価による相関性からの危険性評価手法についての検討を行う。不飽和度の異なる油脂類や飽和油脂類の酸化危険性について評価し、本評価手法の妥当性について検討した。

2. 実験

2. 1 試料

今回の測定では油脂類として不飽和油脂の脂肪酸エステルであるオレイン酸メチル、リノール酸メチルおよびリノレン酸メチルを使用した。一般的な植物油はオレイン酸、リノール酸、リノレン酸など種々の不飽和脂肪酸を含む混合物であり組成にばらつきがあるため、試薬を用いて測定を行った。これらは不飽和結合を1から3個有している。

また、飽和油脂として似た構造を持つステアリン酸メチルを用いて飽和、不飽和結合による酸化危険性への影響を検討した。さらに、エステル以外にも熱媒体等で利用されるパラフィンを用いて酸化危険性評価を行った。

2. 2 油脂類の評価方法

初めにこれら油脂類の酸化した試料を作成するため、60℃から120℃の恒温槽内で数日間静置し、一定期間ごとに取り出し、これらを実験用試料とした。

油脂類の酸化による危険性の指標としての発火温度測定は高圧示差熱天秤(HP-TG/DTA)により測定した。ガラスウールに含浸させた試料をアルミニウム製の試料容器に入れたのち、装置に設置し酸素1MPaに加压した。これを昇温速度20℃/minで加熱した時の発熱と重量変化より発

火温度を測定した。

また、空気中の酸素が不飽和油脂に吸収されて生成する過酸化物量を示す過酸化物価を測定し、発火温度の関係を検討した。

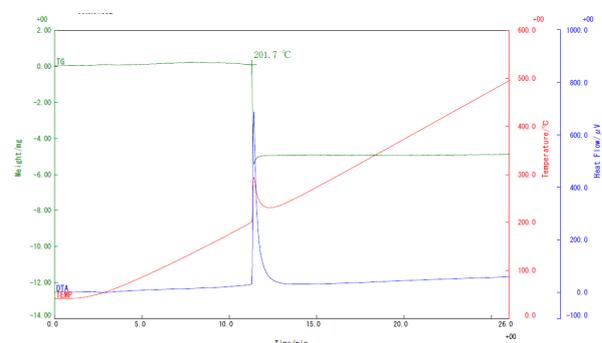


図1 ステアリン酸メチルの発火温度測定結果
発火温度：202℃

3. 考察

3. 1 油脂類の発火温度測定

発火温度測定の一例としてステアリン酸メチルの発火温度測定の結果を図1に示す。HP-TG/DTAでの昇温過程において試料が発火、燃焼する際には、熱重量曲線(TG：緑)の急激な減少と同時に示差熱曲線(DTA：青)、温度曲線(赤)が急激に立ち上がる現象が生じる。このように各曲線に急激な変化が生じた時を発火とし、この時の開始温度を発火温度と定義している。

HP-TG/DTAによる測定では、綿やポリスチレンなどの一般的な有機物の発火温度は250℃から300℃となる物質が多く、発火事故の多いポリプロピレンなどは200℃付近で発火する。不飽和油脂は発火温度が200℃以下にまで低下する²⁾。そのため、アロマオイルなどの不飽和油脂を含む油脂類の発火事故が多く発生している。

3. 2 油脂類の劣化による発火危険性

ステアリン酸メチルを60℃から120℃の範囲において、空气中で保持した日数と過酸化物の変化を図2に示す。これまでの結果より、不飽和油脂のリノール酸メチルやオレイン酸メチルは60℃で過酸化物の生成が容易に確認されたが³⁾、飽和油脂のステアリン酸メチルは過酸化物が検出されず、ほとんど酸化しない。100℃程度まで加熱すると過酸化物価の上昇が顕著となることから、不飽和油脂に比べて酸化しにくいことが示された。

このステアリン酸メチルの発火温度と過酸化物価の相

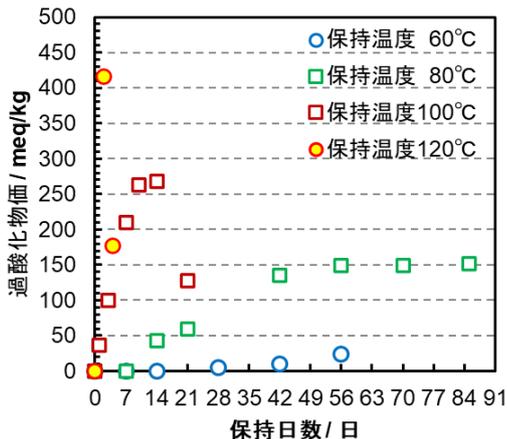


図2 ステアリン酸メチルの酸化劣化による過酸化物価の経時変化

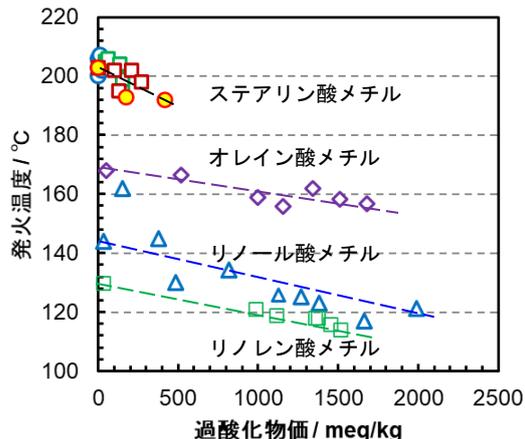


図4 油脂類の酸化劣化による過酸化物価と発火温度の関係

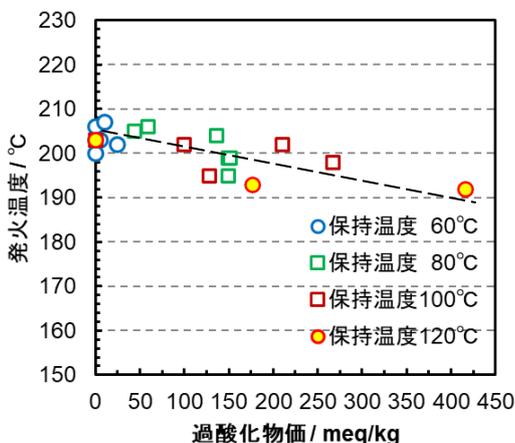


図3 ステアリン酸メチルの酸化劣化による過酸化物価と発火温度の相関性

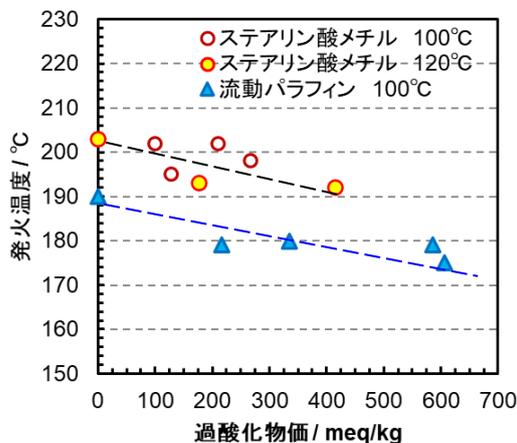


図5 流動パラフィンの酸化劣化による過酸化物価と発火温度の変化

関性について図3に示す。発火温度は過酸化物価の増大によって低下し、最大で10℃程度の低下がみられた。また発火温度は過酸化物との相関性が高く、保持温度の影響を受けないことが明らかとなった。

この結果から、油脂類の発火危険性は酸化によって生成する過酸化物量に依存すること、使用温度が高いほど生成速度が速くなることが示された。油脂類を使用する環境温度が高い場合や、真空ポンプなどのように運転中に油脂の温度が高くなる場合には劣化しやすく、さらに油脂の温度が発火温度に近い状況であることから発火危険性が増大する。このような環境下での利用においては定期的な保守および点検が重要である。

また、不飽和油脂についても図4のようにまとめると、不飽和度の大きい油脂ほど過酸化物価の増加とともに発火温度が低くなることが明らかとなった。また、図3から図5のデータは過酸化物価が増大しているときの発火温度と分解により減少しているときの発火温度も表記しているが、生成時または分解時にかかわらず、過酸化物価と発火温度には高い相関がみられた。そのため、保守時に油脂類の劣化度について過酸化物価による評価することで発火危険性も予測することが可能である。

さらに、脂肪酸エステル以外に飽和炭化水素のパラフィ

ンについても評価したところ、ステアリン酸メチルと同様に100℃の環境温度で過酸化物価の増加とともに発火温度の低下が見られ、170℃まで低下した。

以上のことから、油脂類の種類によらず酸化劣化による過酸化物濃度の上昇により発火温度が低下することが明らかとなった。酸化劣化した油脂の発火危険性評価として過酸化物価を測定することで発火危険性が予測できることが明らかとなった。

4. まとめ

油脂類は酸化の進行により過酸化物が増加することで発火温度は低下する。特に高温での使用は発火危険性が高まることから、油脂や使用する機器の保守の実施により発火事故を予防する必要がある。

【参考文献】

1. 内田剛史, 竹内茉莉子, 第50回安全工学研究発表会予稿集, 71-72 (2017)
2. M. Wakakura, K. Komamiya, *Polymeric Materials Encyclopedia*, 5, p.3187-3190 (1996)
3. 内田剛史, 竹内茉莉子, *KISTEC 研究報告 2019*, 50-51 (2019)