

油中劣化物に対する各種吸着剤の除去性能の評価

Evaluation of removal performance of various adsorbents for degraded substances in oil

(株)日立製作所 (正) *飯島 敦史 (正) 斎藤 鳩 (正) 高橋 ひと美

Atsushi Iijima*, Hayate Saito*, Hitomi Takahashi*

*Hitachi, Ltd. Research & Development Group

1. はじめに

近年、サーキュラーエコノミー社会の実現に向け、各国や各企業が製品および材料のリユース・リサイクルに向けた技術開発を進めている¹⁾。その1つである潤滑油について、日本では回収された使用済み潤滑油の約9割が燃料として再利用されている²⁾。潤滑油の製造や燃焼工程で多くのCO₂が排出されることを考慮すると、使用済み潤滑油の不純物を取り除いて再生し、もう一度潤滑油用途として利用すれば、大幅なCO₂排出削減効果が期待できる。潤滑油の再生方法として、吸着／フィルタリング処理は簡便かつ低コストであるが、再生油の品質向上や高効率処理のため適切な吸着剤を選定する必要がある。しかしながら、これまで吸着剤として活性白土を使用した処理が一般的であり³⁾、油種の違いに対する吸着剤選定の知見は十分とは言えない。特に、近年では環境への配慮を背景として生分解性を有するエステル油の需要が増加傾向であり、適切な処理に向けた知見の蓄積が急務である。

本研究では、油種の違いに対する吸着剤の選定指針を得るため、複数の使用済み油種を用いて各種吸着剤の除去性能について検証した。

2. 実験および解析方法

潤滑油は、使用される環境により劣化の仕方が異なるが、有機酸の生成による劣化が主である。そこで、劣化物の除去能力、すなわち脱酸能力には吸着剤のpHが影響すると考え、pHの異なる市販の活性白土、活性アルミナ、精製ベントナイト、金属酸化物を用いた。pHは活性白土が3.3と最も小さく、精製ベントナイトが10と最も大きい。一方、使用済み潤滑油には、全酸価がいずれも0.5mgKOH/g程度の鉱油、PAO（ポリアルファオレフィン）、エーテル油、エステル油を用いた。

吸着処理は、使用済み潤滑油28.5gに吸着剤1.5gを添加し、室温で30分間攪拌するバッチ処理で実施した。吸着剤は、予め100°Cで12時間乾燥させたものを用いた。その後、メンブレンフィルターを用いた減圧ろ過により、潤滑油と吸着剤とを分離した。処理後の潤滑油に対し、劣化の代表的な指標である全酸価（TAN）をJIS K2501により分析し、吸着剤の脱酸能力を評価した。また、脱酸能力の指標として、新油に対する全酸価の回復率を用いた。

有機酸の吸着状態を解析するための分子動力学シミュレーションにはLAMMPS⁴⁾を用い、温度298K、積分時間0.1fsで解析した。有機酸の力場はCVFF⁵⁾、金属酸化物の力場はCoulomb-Buckingham potential⁶⁾を用いた。

3. 結果と考察

まず、使用済み鉱油を対象として吸着剤の脱酸能力を評価した。吸着剤のpH、比表面積、細孔容積、粒径と処理後の潤滑油の全酸価との関係を整理したところ、比表面積と全酸価との相関が最も高く、その結果をFig.1に示す。吸着剤の比表面積が増加するに伴って全酸価が低下、すなわち脱酸能力が高くなる傾向を示した。脱酸能力には吸着剤のpHが影響すると考えて、高い塩基性を有する精製ベントナイトおよび活性アルミナを用いたが、実際は比表面積のパラメータ影響が大きかった。これは、吸着剤の比表面積が大きいほど表面の吸着サイトが多く、有機酸を吸着する量も多くなつたためと推定した。

次に、使用済み鉱油に対する脱酸効果が最も高かつた金属酸化物を用いて、油種の影響を評価した。評価条件はFig.1と同様であり、その結果をFig.2に示す。鉱油の全酸価回復率が最も高く、次いでPAO、エーテル油、エステル油の順となった。鉱油に対する全酸価回復率が高かったのは、他の油種と比較して鉱油の分子量は小さいため、鉱油の劣化により生成する有機酸の分子量も他の油種より小さく、吸着剤の単位面積あたりの吸着量が多かったと推定した。一方で、エステル油に対する全酸価回復率は他の油種と比較して

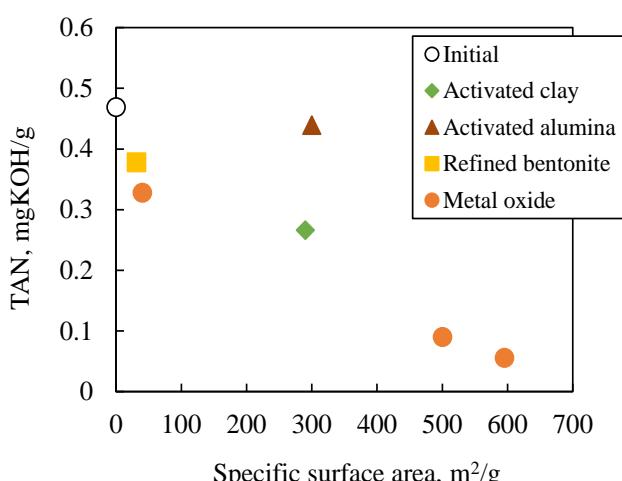


Fig. 1 Relationship between specific surface area of adsorbent and total acid number (mineral oil)

60%と低かった。本研究に用いたエステル油は、分解により生じる有機酸が α 炭素位に分岐鎖構造を有しており、立体障害が大きく嵩高いと考える。つまり、エステル油の有機酸は、他の油種の有機酸より吸着剤表面の吸着サイトに近づきにくいため、単位面積あたりの吸着量が少なくなると推定した。

脱酸能力に対する有機酸の構造の影響を検証するため、劣化により生成する有機酸が直鎖構造を有するエステル油を用いて実験し、先述の分岐鎖構造を有するエステル油の結果と比較した。処理時間と全酸価回復率との関係をFig. 3に示す。直鎖構造の有機酸を有するエステル油では、分岐鎖構造を有するエステル油より全酸価回復率が高く、30分でほぼ横ばいとなった。また、処理時間30分における全酸価回復率が76%と、PAOやエーテル油と同程度だった。一方で、分岐鎖を有する有機酸では、処理時間に伴って全酸価回復率が徐々に増加する傾向を示し、90分で75%だった。有機酸に分岐鎖を有するエステル油は、有機酸が直鎖であるエステル油より再生処理に時間を要することが示唆された。

続いて、直鎖および分岐鎖を有する有機酸のモデル分子を同数用い、金属酸化物表面への吸着状態を解析した結果をFig. 4に示す。直鎖構造の有機酸は、金属酸化物表面に規則的に配列して吸着した。一方、分岐鎖を有する有機酸は、金属酸化物表面に吸着したものと、脱離したものとがあった。解析からも、有機酸の構造が単位面積あたりの吸着量に影響する結果が得られた。

以上より、有機酸の構造の相違が吸着剤の脱酸能力に影響し、油再生化品質や処理効率に差を生じさせることが示唆された。

今後は、処理温度や吸着剤量などの処理条件の適正化に加え、嵩高い有機酸の効率的な除去に向けた吸着剤の開発が必要である。

4. まとめ

本研究より、使用済み潤滑油は、油種や劣化物の分子構造の相違により吸着剤の脱酸能力に差が生じることが明らかとなった。

文献

- 環境省、令和5年版環境・循環型社会・生物多様性白書 (2023).
- 潤滑油協会、令和3年度燃料安定供給対策に関する調査等事業(潤滑油の安定供給に向けた原料確保の多様化に関する調査・分析事業)調査報告書 (2022).
- 池田寿文、使用済み潤滑油のリサイクル動向、トライボロジスト、第65巻、第2号(2020).
- A. P. Thompson, et al., Comp Phys Comm, 271, (2022) 10817 pp.
- A. Shkatulov, et al., ACS Omega (2022) 16371 pp.
- P. D.- Osguthorpe, et al., Proteins: Struct. Funct. Genet. 4, 31. (1988).

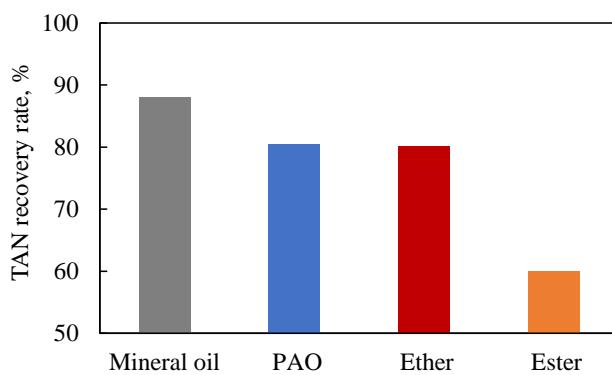


Fig. 2 Effect of oil type on deacidification ability of metal oxide adsorbents

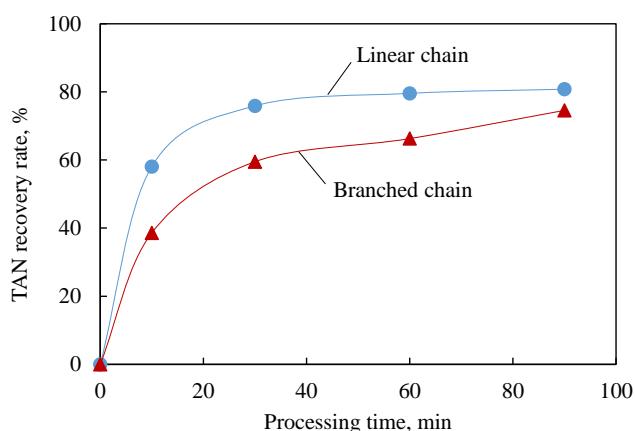


Fig. 3 Effect of molecular structure of organic acids formed in the decomposition of ester oils on deacidification ability

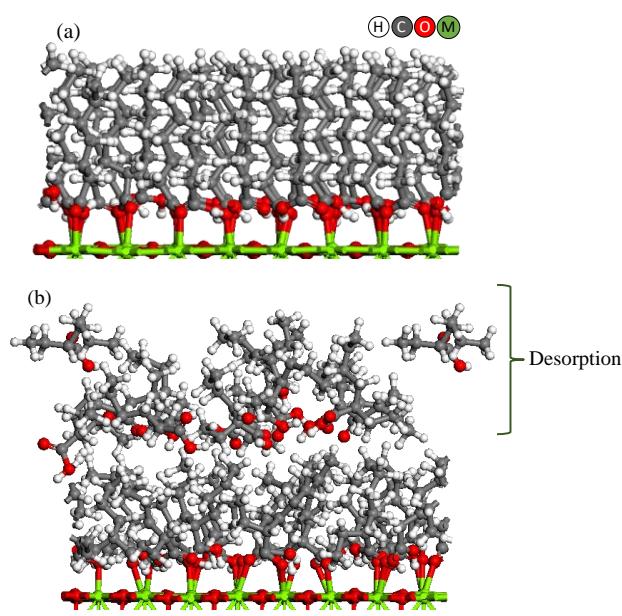


Fig. 4 Simulation results of adsorption state of organic acids,
(a) Linear chain and (b) Branched chain