

[15] 環境調和型燃料油添加剤・省燃費ディーゼルエンジン油の開発研究

1.[15 A] 環境調和型燃料油添加剤の開発研究

(環境対応添加剤グループ)

鈴木 和彦、弓削 兼一、内川啓、
寺田 泉、木佐森聖樹、田中幸治

1.1 研究開発の目的

ディーゼル自動車は、エネルギー効率の良さから輸送用トラック・バス等を中心に物流の根幹を担っており、経済活動に欠かせない輸送手段である。しかし、一方でディーゼル自動車からの排出ガスによる大気汚染、特に粒子状物質(PM)による健康問題が深刻となり、わが国のみならず、日本の排ガス規制以前に生産されたディーゼル自動車が多く使用されている東南アジア各国においても、早急なPM低減対策が求められている。

燃料油技術からのPM低減策としては、軽油を軽質化してPMを20~30%削減することが提案されている。但し、軽油の軽質化は全国的規模で行われた場合、石油製品供給バランスを壊し灯油供給に支障を来すと共に、石油精製装置への多大な投資が必要とされる。

そこで本開発研究においては、燃料油添加剤を用いてPMを低減する技術を開発することにより、既存車両にも適用することが可能で、コスト的にも安価なPM低減対策を確立することを目的としている。

1.2 研究開発の内容

新規燃料油添加剤の目標は、軽質化軽油の代替としてJIS2号軽油と比較して30%以上のPM低減効果を有するものとする。研究開発の基本的な進め方は、燃焼実験や燃焼解析を通じて添加剤によるPM生成機構を解析しながら有望な添加剤を選定して、更にエンジン実験で選定添加剤性能の確認実験を行う。また、燃料油添加剤の改良を推進する為に、PMの詳細組成分析により添加剤の有無によるPM組成差の観点からも検討を行う。

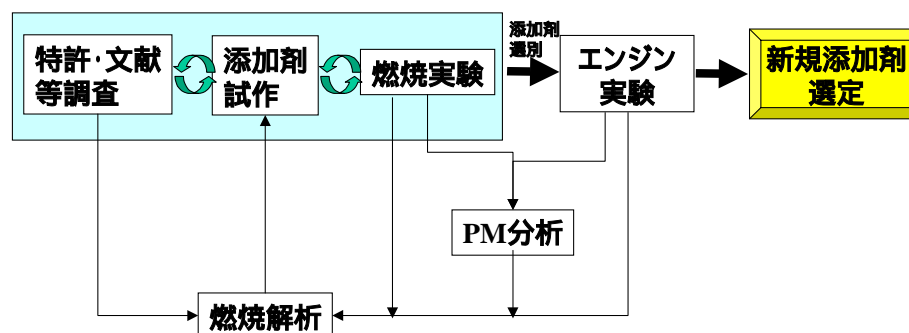
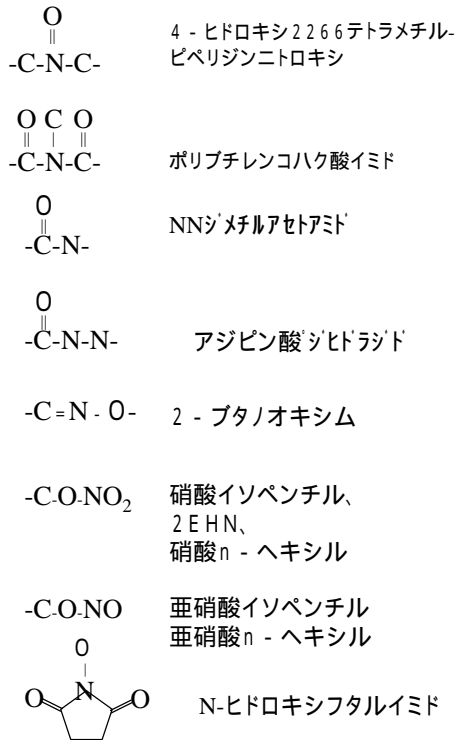


図 1.2-1 燃料油添加剤開発の進め方

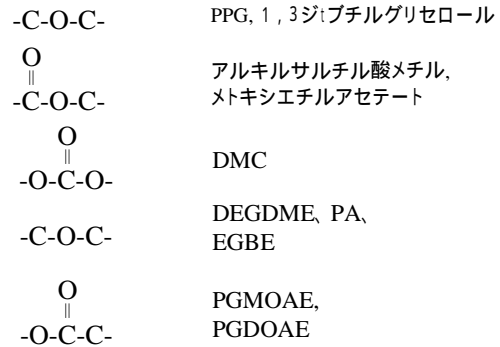
1.3 研究開発の結果

添加剤構造に関する調査結果から、添加剤を含窒素・酸素化合物、含酸素化合物、含窒素化合物、組み合わせ添加剤並びに市販添加剤に分類して評価した。評価した化合物を図1.3-1に示す。

1. 含窒素・酸素化合物

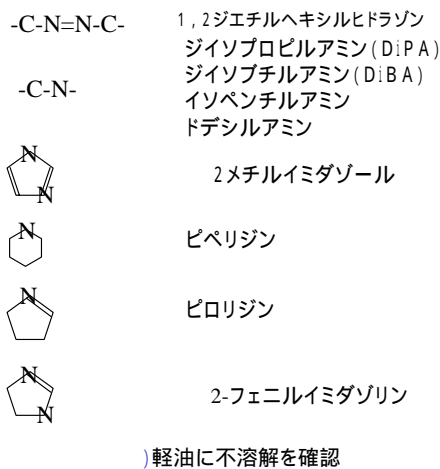


2. 含酸素化合物

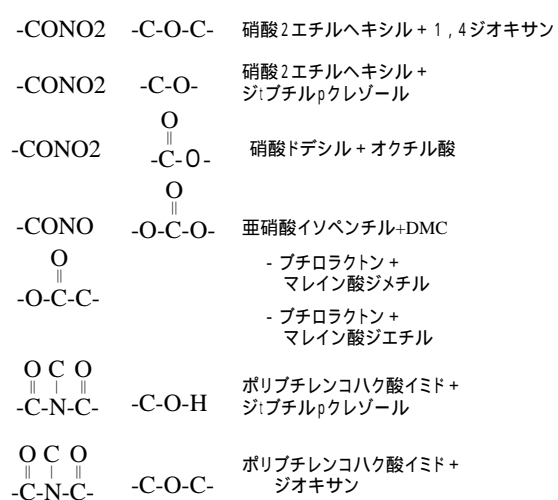


略号	含酸素物名	MW	O2量%
DMC	Dimethyl Carbonate	214.2	53.3
DEGDME	Diethylene glycol dimethyl ether	134.2	35.8
PA	Paraldehyde	132.2	36.4
EGBE	Ethylene glycol mono n-butyl ether	118.2	27.1
PGMOAE	Polyethylene glycol mono oleic acid ester	458.0	21.0
PGDOAE	Polyethylene glycol di oleic acid ester	738.0	17.3

3. 含窒素化合物



4. 組み合わせ



5. その他

市販添加剤 6種類

図 1.3-1 評価化合物一覧

1.3.1 含窒素・酸素化合物と含窒素化合物の探索

図 1.3-1 の中から平成 15 年度に評価した添加剤を中心に、試験結果を図 1.3-2 に示す。元年規制エンジンをを用いた回転数 2100 rpm、エンジン負荷 80% の定常条件で、JIS 2 号軽油に添加剤を加えた時の PM 低減率を評価した。

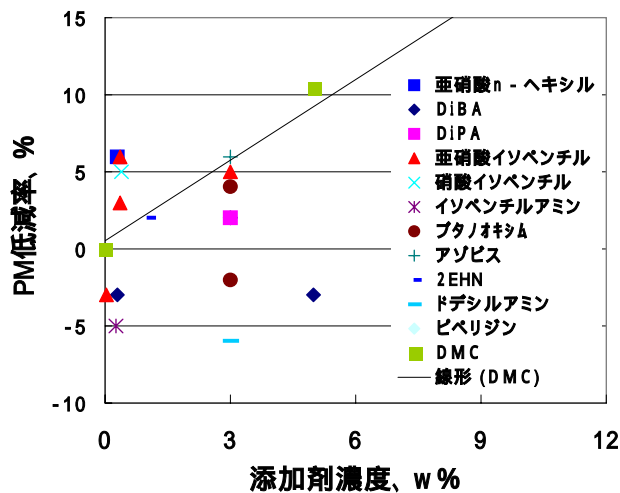


図 1.3-2 主な添加剤の PM 低減効果

亜硝酸 n - ヘキシル、亜硝酸イソペンチル、硝酸イソペンチル等の亜硝酸エステルや硝酸エステルを加えると、含酸素化合物のジメチルカーボネート (D M C) よりも P M 低減効果が大きい領域がある。特に、亜硝酸イソペンチル、硝酸イソペンチルとイソペンチルアミンを比較すると、イソペンチルアミンでは P M 低減効果が見られないことから、末端官能基として N O 乃至は N O₂ を有する化合物に P M 低減効果があると考えられる。また、亜硝酸イソペンチルについては、添加剤濃度を 0 . 3 % から 3 % に増加させても P M 低減率の増加は見られないが、D M C については添加剤濃度の増加と共に P M 低減率が増加する。

亜硝酸エステルで添加剤濃度を増加させても P M 低減率が増加しない点を、燃料油の n - ヘプタン (n C7) と添加剤の亜硝酸 n - ヘキシル (n C6Nitrite) を用いて検討した。エンジン評価条件は、回転数 2 1 0 0 rpm、負荷 6 0 % の定常条件である。図 1.3-3 と 4 に n C7 単独と n C7+0.3% n C6Nitrite におけるクランク角に対する筒内圧と熱発生率 (R.H.R) を示す。

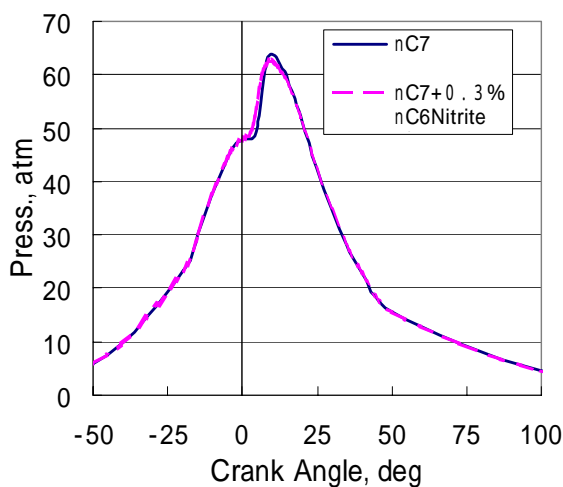


図 1.3-3 筒内圧

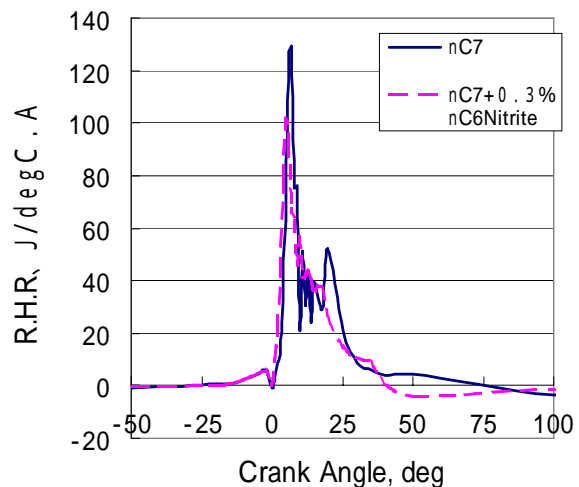


図 1.3-4 熱発生率

図 1.3-3 から筒内圧は n C6Nitrite の添加有無により大きな変化は見られないが、添加剤による早期着火の傾向が見られる。また図 1.3-4 から、n C6Nitrite の添加により熱発生率が平準化しているため、燃焼状態が安定化している。また、表 1.3-1 に示す様に n C6Nitrite の添加により、4 . 6 % P M 低減があると共に、窒素含有添加剤にも係わらず N O、N O_x の増加は見られない。排ガス規制物質である P M と N O_x を同時低減できるのは、添加剤として重要な長所である。

表 1.31-1 排ガス性状

	PM排出量 g/kWh	NO, ppm	NO ₂ , ppm
nC7	0.0632	374	71
nC7+0.3% nC6Nitrite	0.0603	378	70

この効果を図 1.3-5 に示す燃焼モデルから検討する。具体的にはソルバーとして CHEMKIN の SENKIN コードを用い、反応速度データは米国の LLNL (Lawrence Livermore National Laboratory) で構築された n - ペプタン酸化反応モデル、PAH 生成モデル、NO_x モデルと DME 酸化反応モデルを組み合わせた。計算条件は、n - ヘプタン燃料のエンジン試験結果を基に設定した。

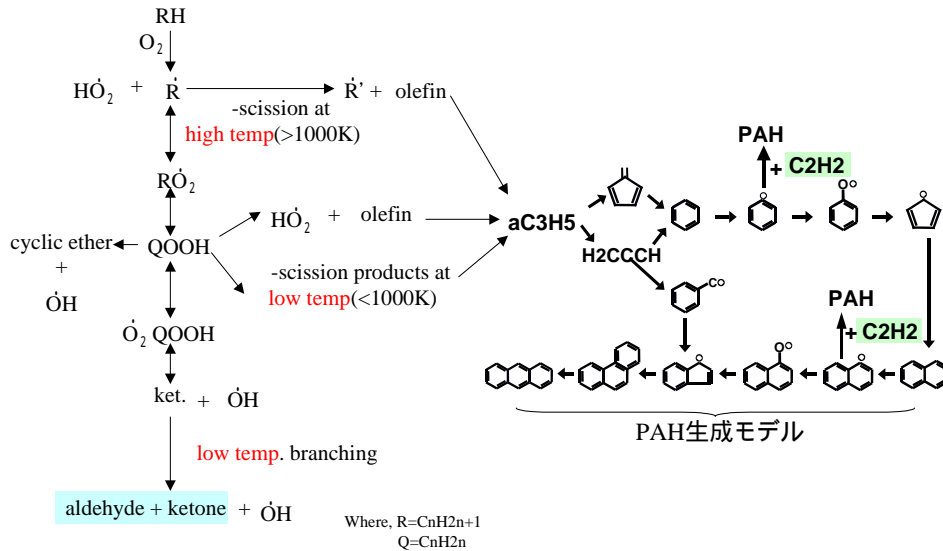


図 1.3-5 燃焼モデル

nC6Nitrite (nC6H13ONO) は下記の反応で分解してNOを生成するので、nC6Nitrite 添加効果はNO添加効果に置き換えて検討した。



PAH 生成に際してはアセチレン C₂H₂ の寄与も大きいと考えられ、図 1.3-6 に nC7 単独、nC7 に NO を 0.3 mol%、3 mol% を添加した場合のアセチレン C₂H₂ の生成量を示す。0.3 mol% の添加で C₂H₂ は減少するが、3 mol% の添加では若干増加する。この時の NO 添加量と PM 低減率の関係を図 1.3-7 に示す。NO 添加量増加により PM 低減率が増加していないことから、図 1.3-2 に示した実験値と同様の傾向を示している。以上のことから、PM 低減効果は NO の共存反応も一因と考えられる。

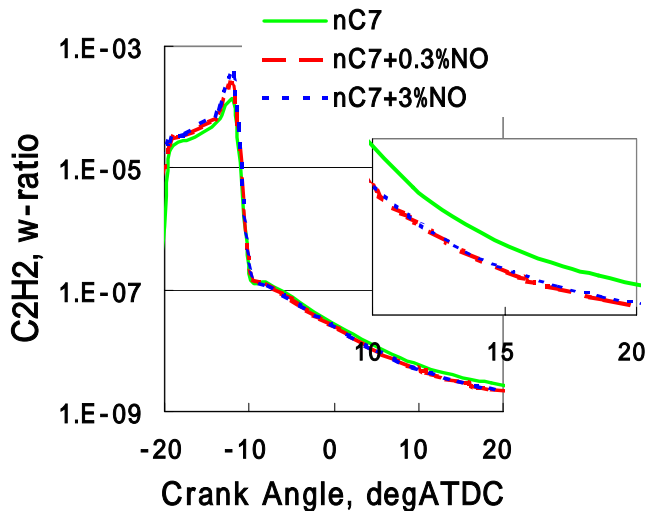


図 1.3-6 アセチレンの生成割合

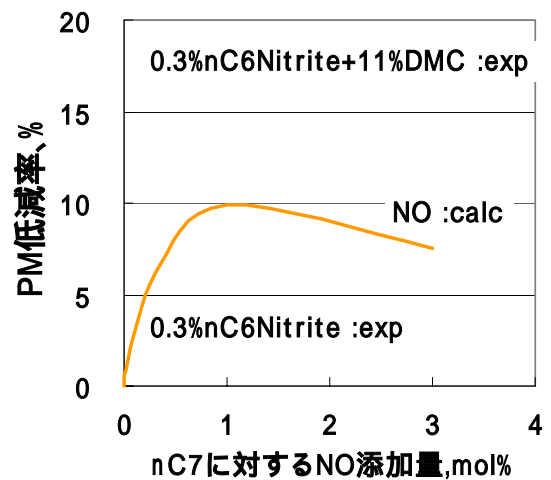


図 1.3-7 NO 添加量と PM 低減率の関係

1.3.2 含酸素化合物並びに組み合わせ化合物の探索

DMCは前節で示した様に添加量の増加と共にPM低減率が増加した。そこで、その他含酸素化合物についても、元年規制エンジンを用いて回転数2100rpm、負荷80%の定常条件で添加濃度の影響を検討した。含酸素化合物中の酸素濃度がPMや黒煙低減に効果があるので、燃料油中の酸素濃度で整理すると図1.3-8と9に示す様にPM低減率や黒煙低減率との相関性が高い。この中でジエチレングリコールジメチルエーテル(DEGDME)は、化合物中の酸素含有量が35.8%と高濃度で若干PM並びに黒煙低減率が高く、DEGDMEを詳細検討用含酸素化合物として選択した。30%PM低減率を達成するには、DEGDMEを16.7%添加して燃料油中の酸素濃度を6%にする必要がある。但し、本ケースの場合には3.7%の燃費低減が起こる欠点がある。

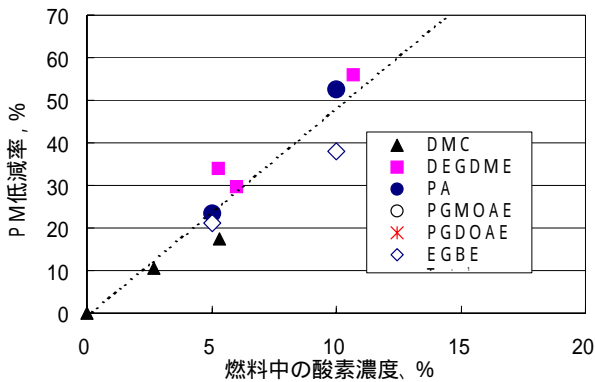


図 1.3-8 燃料油中の酸素濃度とPM低減率の関係

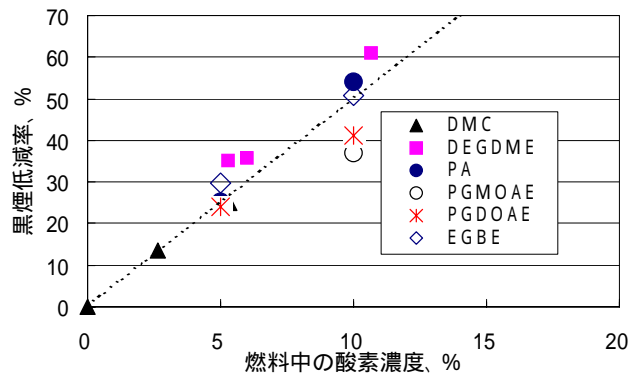


図 1.3-9 燃料油中の酸素濃度と黒煙低減率の関係

16.8%DEGDMEと0.3%nC6Nitriteの組み合わせ添加剤を評価した所、DEGDME単独の場合と同等の30%程度のPM低減率しか得られず、複合効果によるPM低減効果は無かった。同時にLII(Laser Induced Incandescence)を用いて、組み合わせ添加剤の煤粒子に対する影響を検討した。LIIは煤粒子径並びに煤濃度を同時に計測できるので、軽油単独での煤濃度を基準として、軽油並びに軽油+組み合わせ添加剤での煤粒径毎の分布を図1.3-10に示す。組み合わせ添加剤を用いると、煤濃度が低減すると共に平均煤粒子径も小さくなる。これは添加剤の効果により、燃焼が促進した為と考えられる。

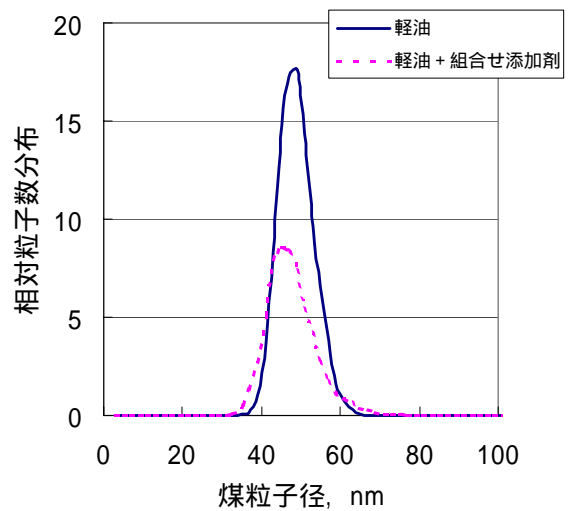


図 1.3-10 煤粒子径毎の粒子数分布

1.3.3 総合試験

選択された添加剤nC6Nitrite単独並びに、nC6NitriteとDEGDMEの組み合わせ添加剤と、無灰型エンジン油の組み合わせによる総合試験を、副室式短期規制エンジンを用いた10・15モード運転で行い、評価結果を表1.3-2に示す。尚、基準エンジン油としてはAPI CF-4#30を用いた。

表 1.3-2 総合試験結果

燃料油	基準油		無灰油	
	燃費	PM	燃費	PM
軽油	base	base	2.1	7.5
+ 0.3% <i>n</i> C6Nitrite	0.2	8.6	2.2	11.1
+ 0.3% <i>n</i> C6Nitrite + 16.8%DEGDME	-1.7	7.6	1.5	7.4

備考) 正值:燃費は燃費向上、PMは低減率増加を示す

*n*C6Nitrite の単独添加により燃費向上とPM低減率の増加が見られる。無灰エンジン油との組み合わせでは11%PM低減率と、目標値の30%PM低減率に対して4割のレベルに達した。尚、*n*C6Nitrite とDEGDMEの組み合わせでは、PM低減率が元年規制エンジンで定常条件評価した時よりPM低減率が低かった。尚、DMS (Differential Mobility Spectrometer)を用いて、10・15モードで負荷の大きい第13ステップでのPM粒子径分布を図1.3-11に示す。*n*C6Nitriteの添加で平均粒子径が小さくなっており、図1.3-10に示す煤粒子径分布と同様の傾向で、モード試験でも燃焼促進があるものと考えられる。

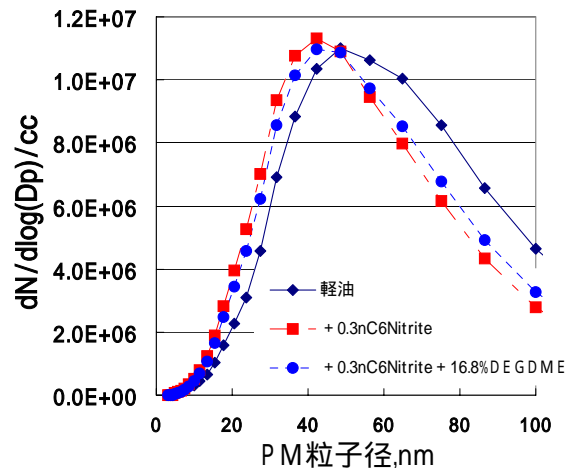


図 1.3-11 PM粒子径分布

1.4 まとめ

平成13年度から15年度迄実施した「環境調査型燃料油添加剤の開発研究」で下記の知見を得た。
添加剤の検討

含酸素系、含窒素・酸素系添加剤を中心に元年規制エンジンによる定常試験を行った結果、亜硝酸エステル並びに硝酸エステル系添加剤については、添加量1%以下の領域で含酸素化合物系添加剤よりもPM低減効果が大きく、NO_xの生成を抑制しながら燃費向上も図れる利点があることを見出した。但し、添加量の増加ではPM低減率の増加には繋がらなかった。

n-ヘプタンを用いたエンジン試験並びに燃焼反応解析の結果、亜硝酸エステル並びに硝酸エステル系添加剤によるPM低減効果は、燃焼時に副生するNOラジカルの副反応が一因と想定される。

次に、含酸素系添加剤については燃料油中の酸素濃度増加と共にPM低減率が増加する傾向にあるが、燃費が低下する欠点もある。また、亜硝酸エステルと含酸素化合物の組み合わせでは複合的なPM低減効果が見られなかった。

添加剤による燃焼促進により、PMの主成分である煤の濃度や平均粒子径の低減が見られた。

総合試験での評価

亜硝酸*n*-ヘキシル添加剤と無灰型エンジン油の両方を用いた総合試験を、副室式短期規制エンジンによる10・15モード試験で行った。添加剤単独では9%PM低減、総合成績としては11%PM低減と当初目標値の4割を達成した。

まとめ

無灰型添加剤としては、10%弱のPM低減性能を有する亜硝酸エステル並びに硝酸エステル系添加剤が優れていると考えられる。

以上

2. [I15B] 環境調和型省燃費ディーゼルエンジン油の開発研究

(環境対応添加剤グループ)

片淵 正、角川一夫、中桐 一、川村直利、
永松典俊、望月重櫻

2.1 研究開発の目的

大都市における大気環境の悪化が問題になっており、その原因としてディーゼルエンジンを装着した自動車からの排出ガスに含まれる硫黄酸化物(以下SO_xと略す)や窒素酸化物(以下NO_xと略す)、固体状粒子(PM: Particulate Matter 以下PMと略す)および炭化水素成分(HC: Hydro-Carbon 以下HCと略す)が社会問題としてクローズアップされてきた。一方、ディーゼルエンジンはエンジン効率が高いことから、地球温暖化問題の原因物質と見なされている炭酸ガス(以下CO₂と記す)の排出量が少ないため、次世代の自動車動力源としては必要不可欠なエンジンの一つであるとも考えられている。しかし、次世代においても自動車用エンジンとして生き残るためには、エンジン効率の高さを維持しつつ、排出ガスの無害化を達成しなくてはならず、難しい課題が数多く残っているのが現状である。

そこで、平成13年度から平成15年度の3年間をかけて、現在開発中の排出ガス後処理装置への影響を低減し、かつ、省燃費性を向上できる「環境調和型省燃費ディーゼルエンジン油」の有るべき姿を明確にすることを目的に開発研究をスタートした。

「環境調和型ディーゼルエンジン油」の根幹となるのは無灰無リン油のディーゼルエンジン油である。無灰無リン油の開発における最重要な課題は、従来から使用されてきた灰分を持つ添加剤や含リン化合物の代替化合物を見出すことにある。即ち、

1. 従来の金属系清浄剤に替わる無灰清浄剤
 2. 従来の金属リン系潤滑性向上剤に替わる無灰無リンの潤滑性向上剤
- を見出して、従来のディーゼルエンジン油と同等の性能を有するディーゼルエンジン油を開発することにした。

2.2 研究開発の内容

「環境調和型省燃費ディーゼルエンジン油」の開発研究においては、「環境調和性」と「省燃費性」とともに「ディーゼルエンジン油性能」を併せ持つ必要がある。この「ディーゼルエンジン油性能」において最も重要な性能は、潤滑条件が過酷なディーゼルエンジンにおいて十分な潤滑性を有することである。ディーゼルエンジンの中で、最も潤滑条件が過酷と見なされているのはエンジンの動弁系である。そのために、動弁系の改良が進んできている。

OHV型動弁

直動式動弁

ローラー型動弁

今回の研究開発に置いては、まず、動弁潤滑性の評価から始めた。

(1)OHV型動弁でのディーゼルエンジン油の潤滑性評価

実エンジンのOHV型動弁部分を切り出して、実エンジンと同じ配置に組み立てた動弁単体摩擦試験機を開発し、性能評価が終了しているディーゼルエンジン油について、一対の動弁における摩擦力とカムとヒラタペット間の電気絶縁率を測定した。

(2) 直動式動弁での摩擦損失に及ぼすエンジン油の影響調査

次いで、直動式動弁を用いたディーゼルエンジンのエンジンヘッド部分のみを取り出し、電動機で回転させた場合のトルクに対するエンジン油の影響を調査した。即ち、同じ添加剤仕様で粘度の異なるディーゼルエンジン油を調製し、動弁トルクに及ぼす、エンジン油の粘度と摩擦低減剤添加の有無の影響を明らかにした。

(3) ディーゼルエンジンの燃費に及ぼすエンジン油の影響調査

市販の OHV 型動弁を用いたディーゼルエンジンと、直動式動弁を用いたディーゼルエンジンを 2 種類のディーゼルエンジンを用いて、国内 10・15 モード、11 モードと欧州 ECE-EDCU モードの 3 種類の試験モードで評価した。評価に供したエンジン油は(2)の直動式動弁の摩擦損失測定に用いたと同じもので、燃費に及ぼすエンジン油の粘度と摩擦低減剤添加の有無の影響を評価した。

(4) 無灰摩擦低減剤の探索

省燃費性を付与する目的で、各種の潤滑性向上剤に摩擦特性を S R V 摩擦試験機で測定した。また、効果の有りそうな化合物に関しては、より高温条件での評価を併せて実施した。

(5) 無灰無リン油の開発研究

無灰摩擦低減剤で見出した化合物を用い、無灰の清浄剤と組合わせて、ディーゼルエンジン油の性能を有する仕様の開発検討を実施した。評価項目で特に重視したのは、潤滑性に加えて、酸化安定性、耐熱性と腐食性である。

(6) 総合性能評価

開発した無灰無リンのディーゼルエンジン油を用いて、燃料添加剤と組合わせた場合の総合性能を直動式動弁ディーゼルエンジンで、国内 10・15 モードで評価した。

2.3 研究開発の結果

(1) OHV 型動弁でのディーゼルエンジン油の潤滑性評価結果

カム軸の駆動トルク測定と共に、リフター（平タペット）側を本体から絶縁して、カムとタペット間の電気絶縁率を測定した。

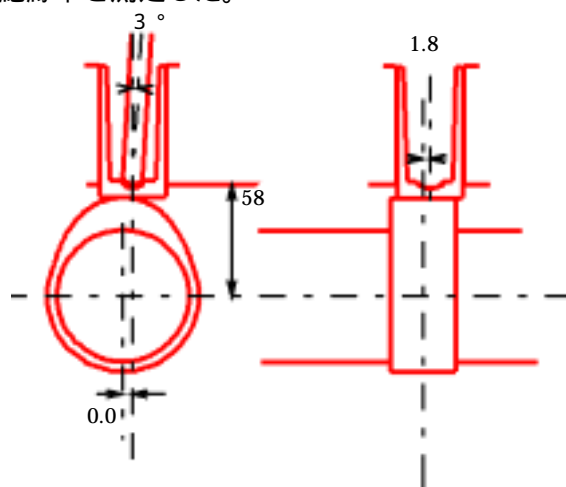


図 2.3 1 動弁単体試験機での動弁機構の配置図

評価に用いた油剤は JASO で動弁性能が良好な標準油である DV1 油とボーダー性能とさ

れている DV 2 油、動弁性能が劣るとされた API CG4 油である。併せて、市販 API CH-4 油に付いても評価した。

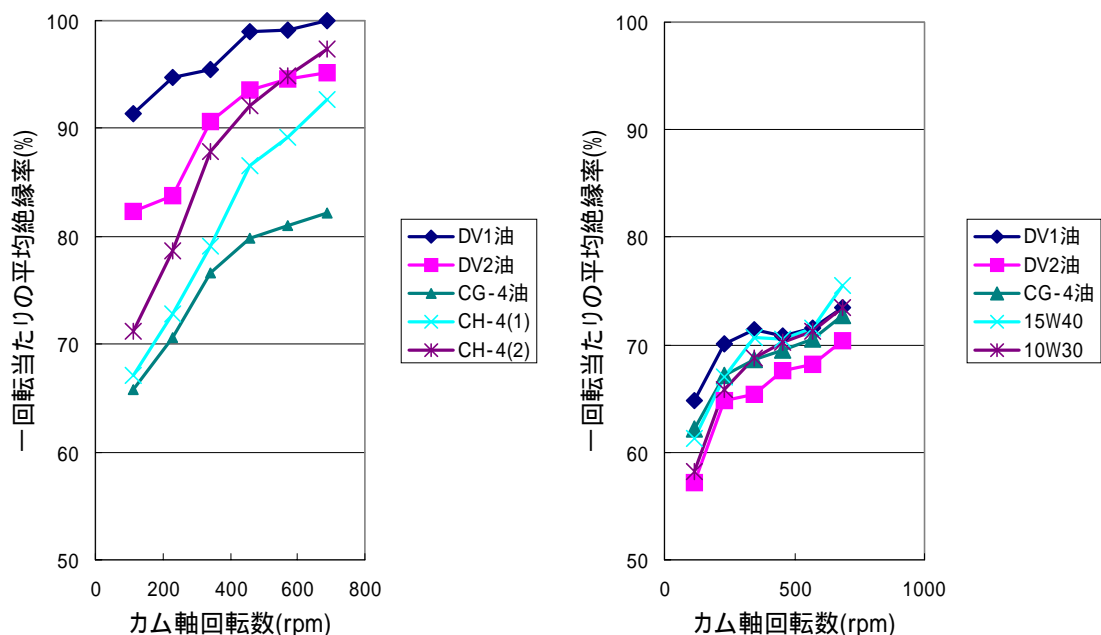


図 2 . 3 2 各試料油での平均絶縁率 図 2 . 3 3 PM 入り油での平均絶縁率
PM 入り油では差がほとんど無いが、エンジン油のみでは大きな差が出ており、動弁の耐摩耗性が悪い CG-4 油では平均絶縁率が著しく低い。また、DV1 油が最良であることが分かり、この結果は曾田 4 球試験機の摩擦面間の絶縁率を測定出来るように改造した通電 4 球試験で評価可能であることを示した。

(2) 直動式動弁での摩擦損失に及ぼすエンジン油の影響調査結果

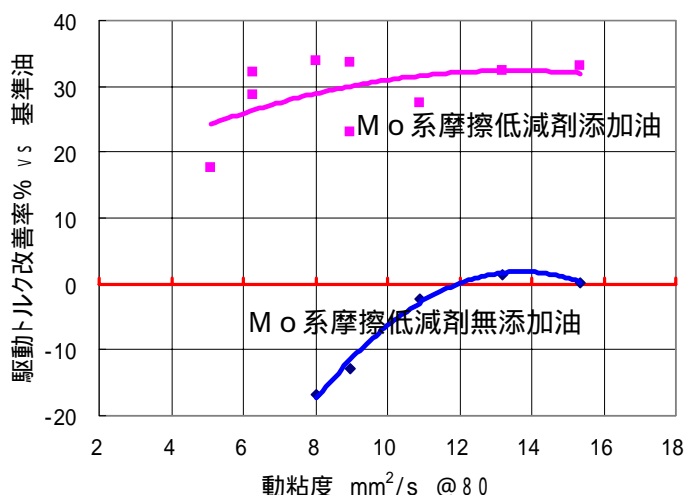


図 2 . 3 4 油温 80 での測定結果

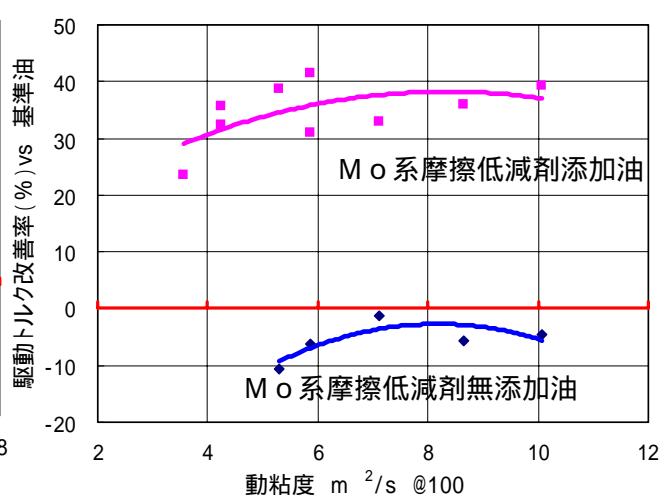


図 2 . 3 5 油温 100 での測定結果

直動式動弁の摩擦損失を改善するためには、エンジン油の低粘度化はほとんど効果が無く、摩擦低減剤の添加が著しく効果があることが分かる。なお、摩擦低減剤添加油では、より高温側で効果が大きいことが分かった。

(3)ディーゼルエンジンの燃費に及ぼすエンジン油の影響測定結果

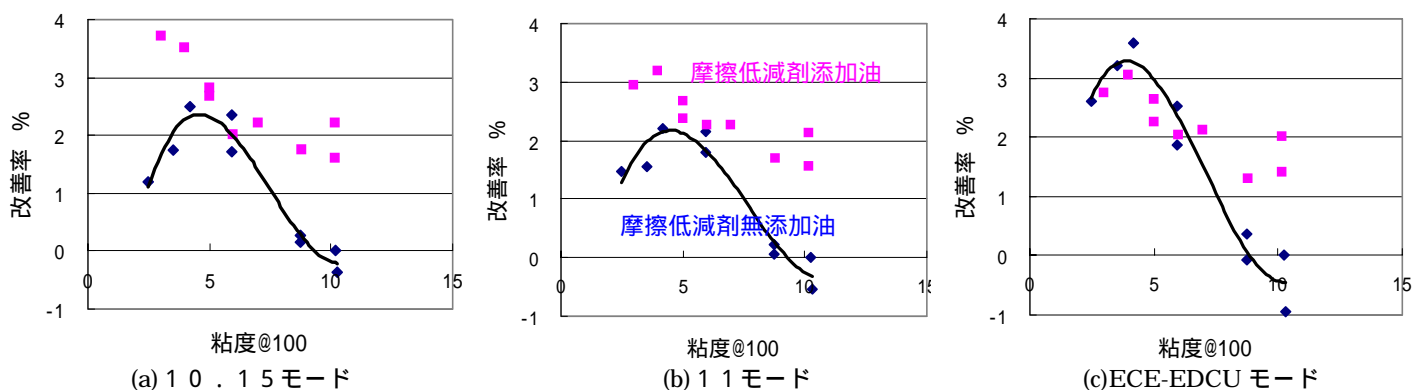


図 2.3-6 OHV型動弁エンジンでの燃費測定結果

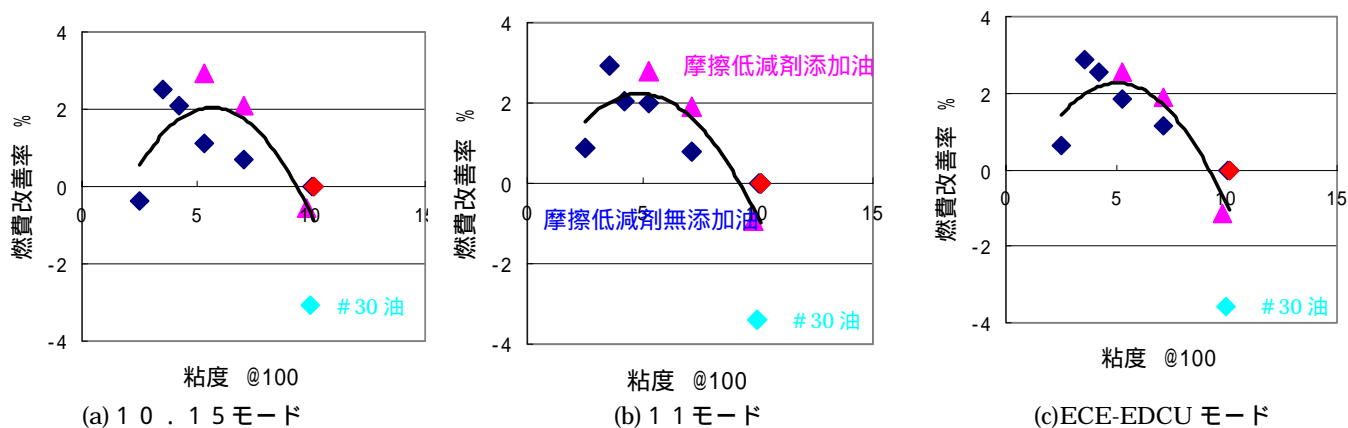


図 2.3-7 直動式動弁エンジンでの燃費測定結果

いずれのデータも市販5W30油基準で測定した結果である。OHV型動弁エンジンでは摩擦低減剤の添加効果が明確に現れているが、直動式動弁エンジンでは摩擦低減剤添加の有無の影響がほとんど認められないことが分かった。直動式動弁エンジンでは、摩擦低減剤の添加よりも、低粘度化の効果の方が大きいことが分かった。

(4)無灰無リン摩擦低減剤の探索結果

無灰無リンの摩擦低減剤の探索はSRV摩擦試験機を用いて実施した。

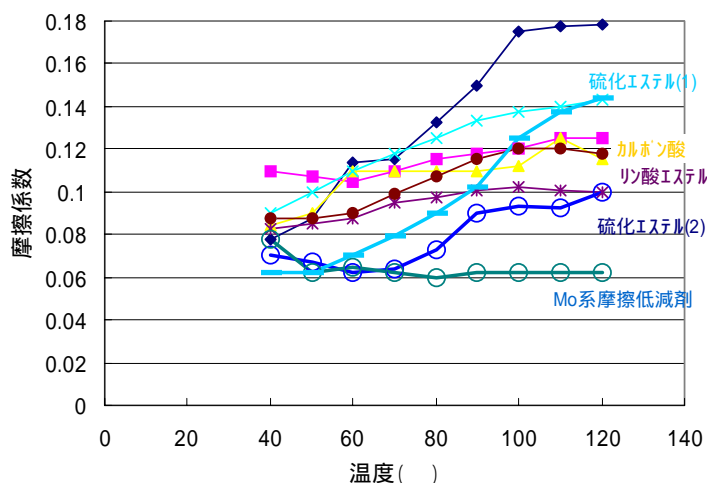


図 2.3-8 摩擦低減剤の探索結果

Mo系摩擦低減剤に優る摩擦低減剤は発見できなかったが、硫黄系化合物の中に低温領域で効果があるものを発見できた。

(5)無灰無リン油の開発結果

前項で探索した硫黄系化合物を添加し、無灰清浄剤としてホウ酸処理したイミド化合物とアミド化合物を選択して、ディーゼルエンジン油仕様を開発した。JIS K 2514の内燃機関油酸化安定度試験（ISOT）後油の耐熱性評価結果を示す。



図 2 . 3 9 イミド系無灰無リン油の酸化劣化後の耐熱性評価結果

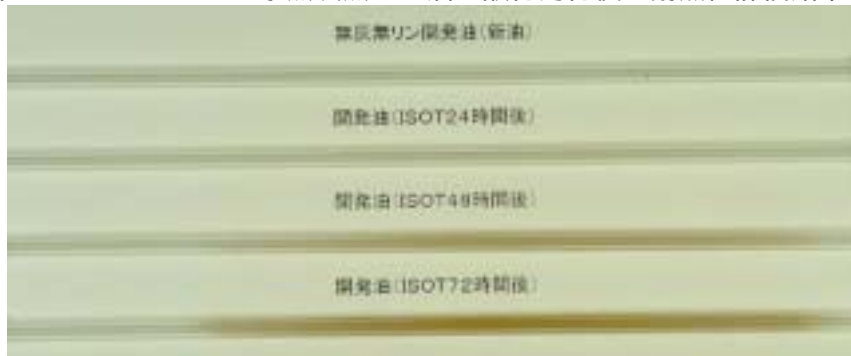
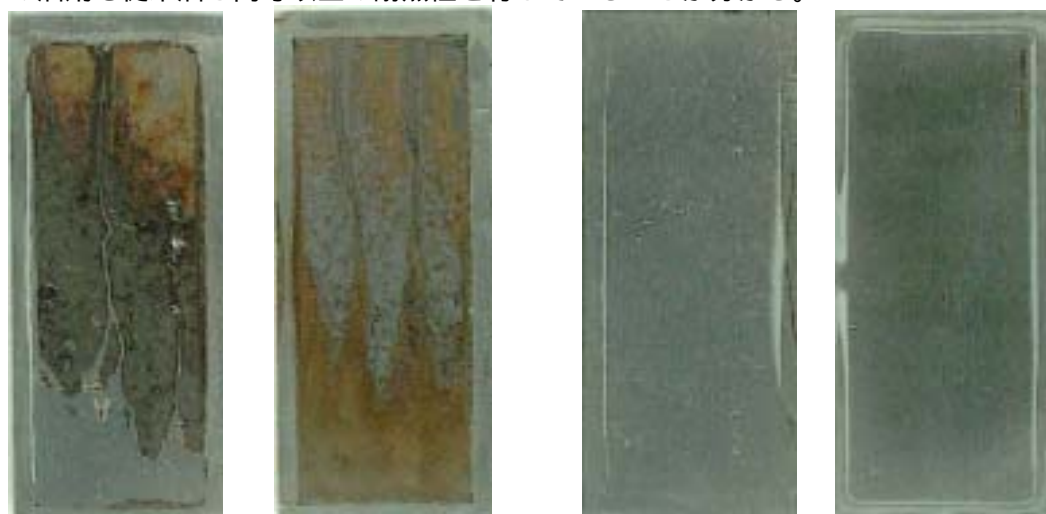


図 2 . 3 10 アミド系無灰無リン油の酸化劣化後の耐熱性評価結果
イミド系よりもアミド系化合物で調製した無灰無リン油の方が耐熱性の面で良好であるが、いずれの油剤も従来油と同等以上の耐熱性を有していることが分かる。



(180°C 初温度 : 290°C) (180°C 初温度 : 300°C) (180°C 初温度 : 290°C) (180°C 初温度 : 300°C)

図 2 . 3 - 1 1 イミド系油の 180°C 初コキグ試験結果 図 2 . 3 - 1 2 アミド系油の 180°C 初コキグ試験結果

耐熱性の傾向はパネルコーキング試験結果においても見いだせる。

(6)総合評価結果

本研究の総合評価として、燃料添加剤の添加の有無と、従来のエンジン油と開発油の組合せでの総合評価を実施した。試験条件は、燃費試験で使用した直動式動弁エンジンを用い、10.15モードでの燃費測定とPM量の測定を実施した。

表2.3-1 総合評価試験結果

燃料油	基準油 (API CF-4 #30油)		無灰無リン開発油	
	燃費向上率(%)	PM低減率(%)	燃費向上率(%)	PM低減率(%)
軽油	基準	基準	2.1	7.5
軽油+開発添加剤(0.3%)	0.2	8.6	2.2	11.1
軽油+開発添加剤(0.3%) +含酸素化合物(17%)	-1.7	7.6	1.5	7.4

開発した無灰油は含酸素化合物を添加した燃料を用いた時のPM低減率を除いた各項目で燃費向上率とPM低減率が向上していることを示している。このことから、無灰無リン油は省燃費性のみならずPMの低減にも貢献出来る可能性を見出した。

2.4 まとめ

平成13年度から平成15年度の3年間に渡り、「環境調和型省燃費ディーゼルエンジン油の開発研究」を実施した。その中で次のことを明らかになった。

- (1)OHV型動弁の潤滑状態は混合潤滑領域にあり、耐摩耗性は摩擦面間の絶縁性と強い関係があることを利用して、簡易評価方法を見出した。
- (2)直動式動弁の摩擦損失低減には、摩擦低減剤の添加が有効であり、摩擦低減剤無添加での低粘度化は摩擦損失の増大を招くことが分かった。
- (3)ディーゼルエンジンの燃費測定結果から
 - ・燃費測定結果は試験モードの影響を大きく受けるが、エンジン油の影響は各モードでほぼ同じ傾向を示す。
 - ・いずれの動弁系エンジンでも、エンジン油の低粘度化は省燃費性向上に有効な方法である。
 - ・OHV型エンジンでは摩擦低減剤添加の影響を明確に見出すことができる。
 - ・直動式動弁エンジンでは、摩擦低減剤添加の影響はほとんど認められないことから、動弁以外の部分の摩擦損失が、摩擦損失全体の中で占める比率が大きいことが分かった。
- (4)無灰無リンの摩擦低減剤を探索し、低温領域ではMo系摩擦低減剤に匹敵する性能を有する、硫黄系化合物を見出した。
- (5)無灰無リン油の開発研究において、ほぼ無灰(硫酸灰分で0.1%未満)で従来油に匹敵する耐熱性を有するエンジン油仕様を見出した。
- (7)総合性能評価において、無灰無リン油は省燃費性のみでは無く、PM低減にも効果があることを見出した。

以上、本研究開発は当初の目標通りに達成することができた。