Japan Clean Air Program

よりよい大気をめざして
自動車と燃料のさらなる挑戦

JCAP ディーゼル（オイル）WG 報告

2002 2 22

ディーゼル車WG

オイルWGの活動

STEP I

- オイル性状がPMに及ぼす影響(1998-1999)

STEP II

- 連続再生式DPFに対するオイルの影響(2000-2001)

STEP Iの供試油性状と試験マトリックス

- 大型エンジン(8.2L)及び小型車両(2.5L)を用い、オイル性状（粘度、NOACK、基油、灰分）がPMに及ぼす影響を検討。
- 小型車両に対しては、酸化触媒の影響も調査。

Symbolic	Oil Properties							Test Matrix		
	Viscosity Grade	KV40 mm^2/s	KV100 mm^2/s	VI	NOACK mass%	Base Stock	S.Ash mass%	HD Engine		LD car
								D13	F/F	10・15
JCAP-CD30	30	96.84	11.40	105	4.8	Mineral	1.65	●	●	●○
JCAP-CD10W-30L	10W-30	73.21	10.89	138	7.6	Semi-Syn.	1.67	●	●	●○
JCAP-CD10W-30M	10W-30	72.06	10.94	142	13.9	Mineral	1.66	●	●	●○
JCAP-CD10W-30H	10W-30	68.91	11.05	152	20.1	Mineral	1.68	●	●	●○
JCAP-CD15W-40	15W-40	100.20	13.54	135	11.3	Mineral	1.67	●	—	●○
JCAP-CD10W-30PAO	10W-30	68.20	10.18	134	2.7	Synthetic	1.63	●	●	●○
JCAP-CD10W-30POE	10W-30	58.29	9.50	146	3.5	Synthetic	1.62	●	●	●○
JCAP-30MA	30	93.47	11.13	105	4.1	Mineral	0.82	●	—	●○
JCAP30ZA	30	93.13	11.03	103	3.5	Mineral	0.01	●	—	●○
JCAP-CD5W-30M	5W-30	59.23	9.98	155	15.1	Mineral	1.64	—	—	●○
JCAP-CD5W-30H	5W-30	56.79	10.23	170	20.5	Mineral	1.62	—	—	●○

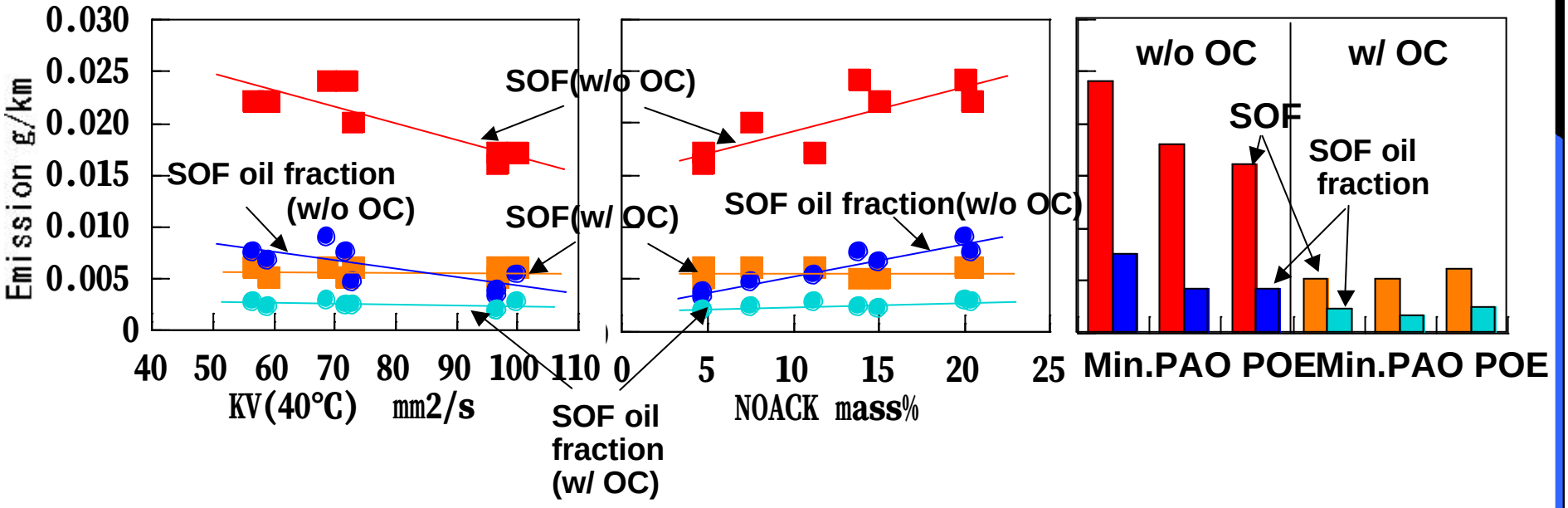
● :w/o oxidation catalyst
○ :w/ oxidation catalyst

オイル性状がPMに及ぼす影響
― STEP Ⅰのまとめ(1)―

Engine	Heavy Duty DI Engine		Light Duty DI Car
Mode	D13 mode	Full/Full	10・15 mode
Effect of viscosity	No observable effect on PM. Multi-grade oils can reduce PM emission by its fuel economy effect.	No observable effect on PM.	High viscosity oils could reduce SOF oil fraction.
Effect of volatility	No observable effect on PM.	No observable effect on PM.	High volatility oils increase SOF oil fraction.
Effect of base stock type	Synthetic oils could have positive effect to decrease SOF.	Synthetic oils could have positive effect to decrease SOF.	Synthetic oils have positive effect to decrease SOF.
Effect of ash	No observable effect on PM.	No observable effect on PM.	Could not conclude at this stage

酸化触媒の影響
－STEP Ⅰのまとめ(2)－

- 酸化触媒(OC)の装着により、SOF排出量は大幅に低減され、オイル性状がSOFに与える影響はほとんどなくなる。



a)Effect of Viscosity　　b)Effect of volatility　　c)Effect of base stock type

連続再生式DPFに対するオイルの影響（STEP Ⅱ）

- 市場DPF堆積物の調査
  - 現状の交互再生式DPF(燃料S=500ppm)の堆積物を分析。
- 走行試験でのオイル関連調査
  - 燃料S量(S=10,50，100ppm)の異なる条件下で走行した連続再生式DPF(CR-DPF)の堆積物を分析し、堆積物組成に対する燃料S量の影響を把握。
- オイルアッシュ堆積加速試験
  - 連続再生式DPFに対するオイル添加剤(金属含有成分)由来のアッシュ(オイルアッシュ)の堆積度合い、圧損への影響度合いを解析。
  - オイル添加剤を混合した燃料を用いる加速試験。

市場DPF堆積物の調査

- 逆洗式,強制加熱再生式から,各々2サンプルを採取。
- いずれも市街地走行で1.2～1.9万km程度走行。
- 燃料は市販軽油(S=500ppm以下)。
- オイルは2油種(硫酸灰分1.88%,1.50%)。

Samples from field test

Symbolic		H1	H2	M1	M2
Vehicle Type		City bus			
Engine Type		9.88L, DI/NA		11.15L, DI/NA	
DPF	Type	Reverse flow regeneration		In-situ regeneration by heater	
	Volume L	15.6	9.2	12.5	
Oil		H-CF10W-30		M-CD30	
Fuel		Max. S=500ppm in market			
Mileage km		12,000	16,000	18,954	18,341

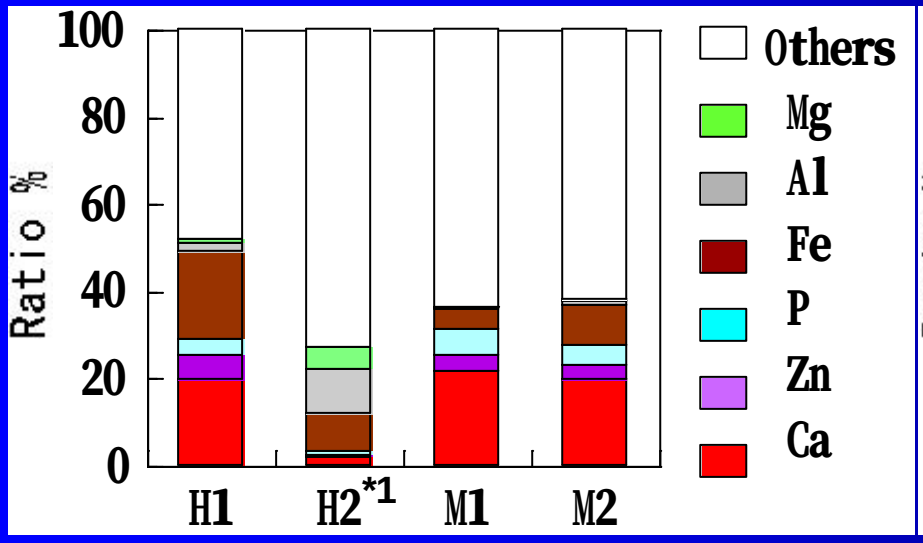
Properties of oils

Symbolic		H-CF10W-30	M-CD30
Quality		CF,10W-30	CD,30
KV mm^2/s	40℃	67.32	96.08
	100℃	10.17	11.13
VI		105	101
TAN mgKOH/g		2.03	1.81
TBN($HClO_4$) mgKOH/g		13.1	11.0
Element mass%	Ca	0.51	0.39
	Mg	0.001以下	0.001以下
	Zn	0.13	0.09
	P	0.11	0.07
	S	0.72	0.38
Sulfated Ash mass%		1.88	1.50

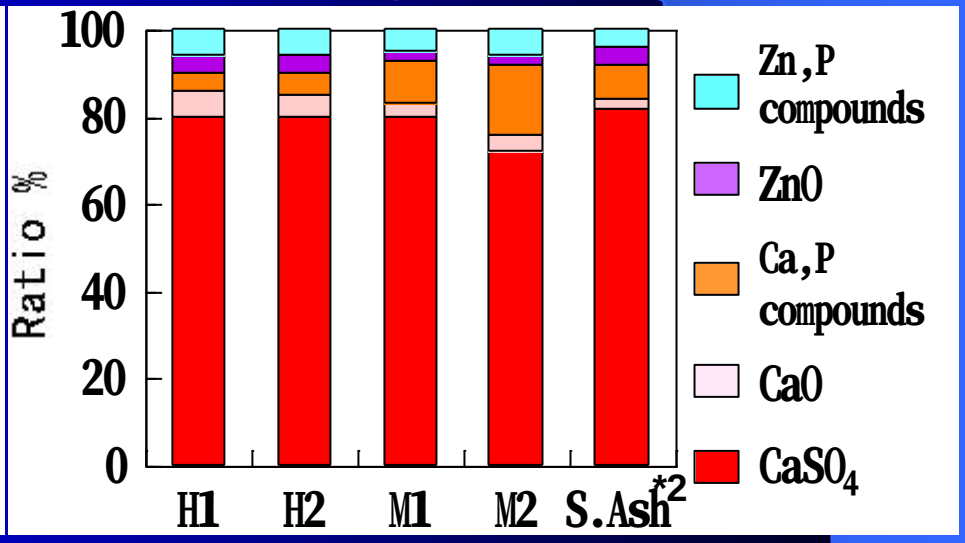
市場DPF堆積物の調査結果

- 堆積物中の金属分は、オイル添加剤由来の金属分(Ca,Zn,P)が主体(特にCaの割合大)。
- オイルアッシュは主として$CaSO_4$(70～80%) 。
- M1,M2で使用したオイル(M-CD30)を硫酸処理(JIS K2272準拠)した化合物の形態は、DPF堆積物と類似。

ICP analysis of DPF deposits



Estimated compositions of ash originated from oil



*1 $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ was detected, originated from DPF *2 Sample made by laboratory method JIS K2272

走行試験でのオイル関連調査

- 試験後、CR-DPFの堆積物を分析。
- 試験車両/エンジンの諸元、走行距離は以下の通り。
- 燃料S量は10,50,100ppmの3水準。
- オイルはJCAP-CD30(硫酸灰分 1.65%)。

Specifications of Test Vehicle and Engines

	XB	YB	YC
	Vehicle	Engine	Engine
Engine Type	L4, 2.4L DI/TI	L4, 4.9L DI/TI	L6, 15.7L DI/TI
Aftertreatment Devices	CR-DPF (Fiber type)	CR-DPF	CR-DPF +SCR
Driving Mode	11Lap	JARI Engine Test Cycle	
Distance	30,000km	30,000km	10,000km

Properties of Oil

		JCAP-CD30
Kinematic Viscosity mm^2/s	40℃	96.84
	100℃	11.4
VI		105
TAN mgKOH/g		2.03
TBN mgKOH/g	HCl	10.1
	HClO4	13.1
Elemental Analysis mass%	Ca	0.43
	Zn	0.12
	P	0.10
	S	0.34
	N	0.02
Sulfated Ash mass%		1.65

走行試験でのオイル関連調査結果
―CR-DPF堆積物―

- いずれの車両/エンジンの場合も、燃料S量(S=10,50,100ppm)に拘わらず、オイルアッシュは$CaSO_4$が主体である。

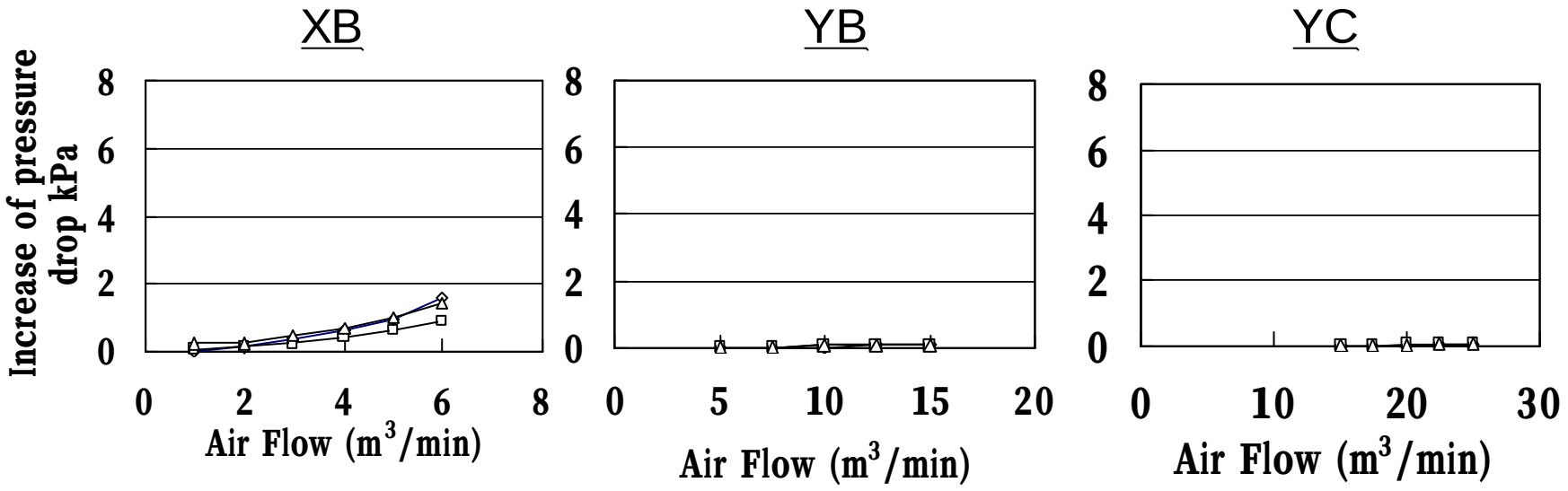
[mass %]

	XB			YB			YC		
Test Fuel	2D-21 S=10ppm	2D-22 S=50ppm)	2D-23 S=100ppm	2D-21 S=10ppm	2D-22 S=50ppm)	2D-23 S=100ppm	2D-21 S=10ppm	2D-22 S=50ppm)	2D-23 S=100ppm
$CaSO_4$	59±18	74±22	80±30	76±7	85±6	81±6	69±5	82±5	89±6
$Ca_2P_2O_7$	—	—	—	10±4	(6±4)	(6±4)	12±4	5±3	(3±1)
$Ca_3(PO_4)_2$	—	—	—	(4±1)	(2±1)	(3±1)	(12±4)	(3±1)	(3±1)
CaO	—	—	—	—	—	—	2±1	(3±1)	—
$ZnSO_4$	9±5	9±4	<1	3±1	2±1	4±1	2±1	2±1	2±1
ZnO	<1	<1	<1	7±4	2±1	5±3	3±1	3±1	2±1
$Zn_3(PO_4)_2$	—	—	—	<1	<1	<1	<1	<1	<1
$Zn_2P_2O_7$	—	<1	—	<1	1±1	<1	<1	1±1	<1
C	32±14	(17±9)	(20±10)	(<1)	(<1)	(<1)	(<1)	(<1)	(<1)

走行試験でのオイル関連調査結果
－アッシュによる圧損増加－

焼成後CR-DPFの圧損をブロアーにより計測

- 車両XBでの若干の圧損増加は排気系部品のスケールに由来するFe_2O_3、FeOが捕捉されたためであり、オイルアッシュによる圧損はほとんど認められない。



小結

- 市場走行した交互再生式DPF堆積物(燃料S量＝500ppm)のオイルアッシュは、$CaSO_4$が主体である。
- 走行試験でのCR-DPF堆積物も、燃料S量(S=10,50,100ppm)に拘わらず、$CaSO_4$が主体である。
- 今回の走行試験では、オイルアッシュによる圧損の増加はほとんど認められなかった。

オイルアッシュ堆積加速試験

- オイルの各種金属系添加剤が、CR-DPF上でアッシュとして堆積し、圧損に与える影響を検討。
- 燃料にオイルの金属系添加剤を直接添加することにより、目詰まりを加速。

オイルアッシュ堆積加速試験
－加速の考え方－

- オイル消費量は燃料消費量の0.1%と仮定。
- 下表のオイルの金属元素量を基準として、オイル消費量の25倍相当のオイル添加剤を燃料に添加。
- 金属元素量は実験計画法に基づいて割付。

Oil additive Type		Metal type	Metal content in oil
Metal detergent*1	Sulfonate Phenate Salicilate	Ca or Mg	approx. 0.40 mass%
Anti-wear/Anti-oxidant agent	ZnDTP	Zn(P)	approx. 0.12(0.11) mass%
Friction modifier	MoDTC*2	Mo	approx. 0.06 mass%

*1 Ca-sulfonate is generally used in Japan. In Europe, Ca and Mg type is used.
*2 It is mainly used in gasoline engine oil to improve fuel economy.

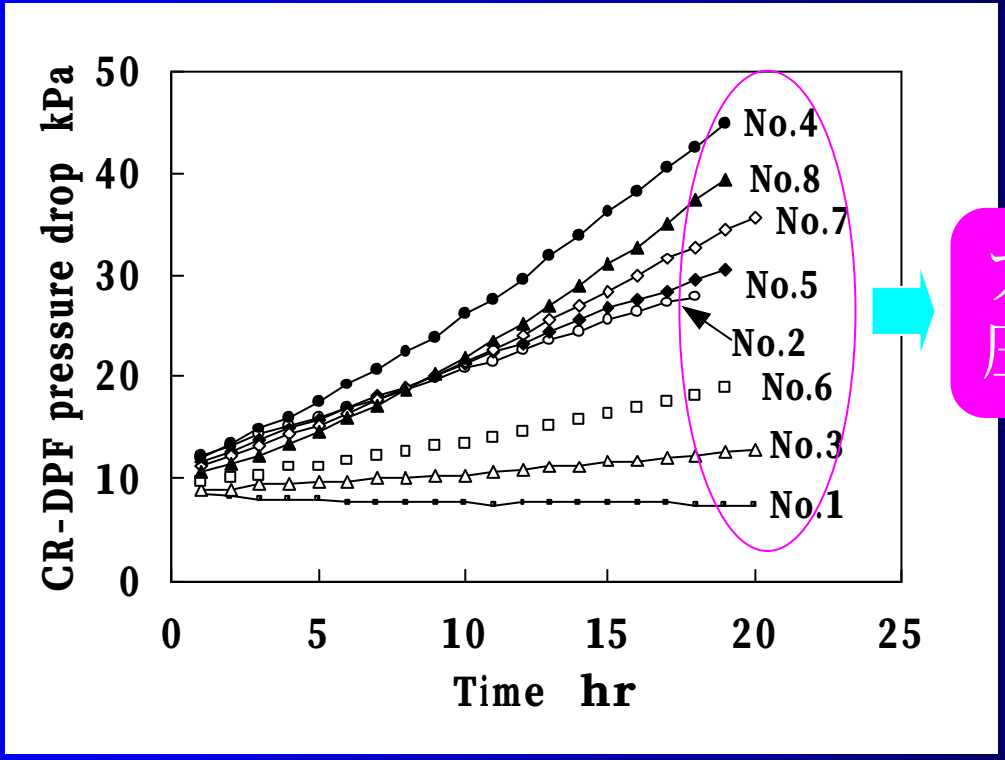
オイルアッシュ堆積加速試験
―試験マトリックスと試験条件―

- 長期対応中型エンジン(7L、DI/TI)、連続再生式DPF。
- 試験は100%回転数、75%負荷(F/75条件)。
- 試験時間は燃料消費量850Lに合わせた(約20hr)。走行距離6万km相当の灰分が排出。

Test No.	Ca ppm	Mg ppm	Zn ppm	P ppm	Mo ppm	S ppm	Base Fuel
1	-	-	-	-	-	48	2D-06(S=50ppm)
2	-	70	40	33	20	96	2D-07(S=0ppm)
3	53	-	-	-	16	25	2D-07(S=0ppm)
4	65	62	34	30	-	126	2D-06(S=50ppm)
5	82	-	34	30	20	148	2D-06(S=50ppm)
6	65	67	-	-	-	15	2D-07(S=0ppm)
7	121	-	33	26	-	77	2D-07(S=0ppm)
8	130	60	-	-	18	88	2D-06(S=50ppm)

オイルアッシュ堆積加速試験
-エンジン試験中の圧損変化-

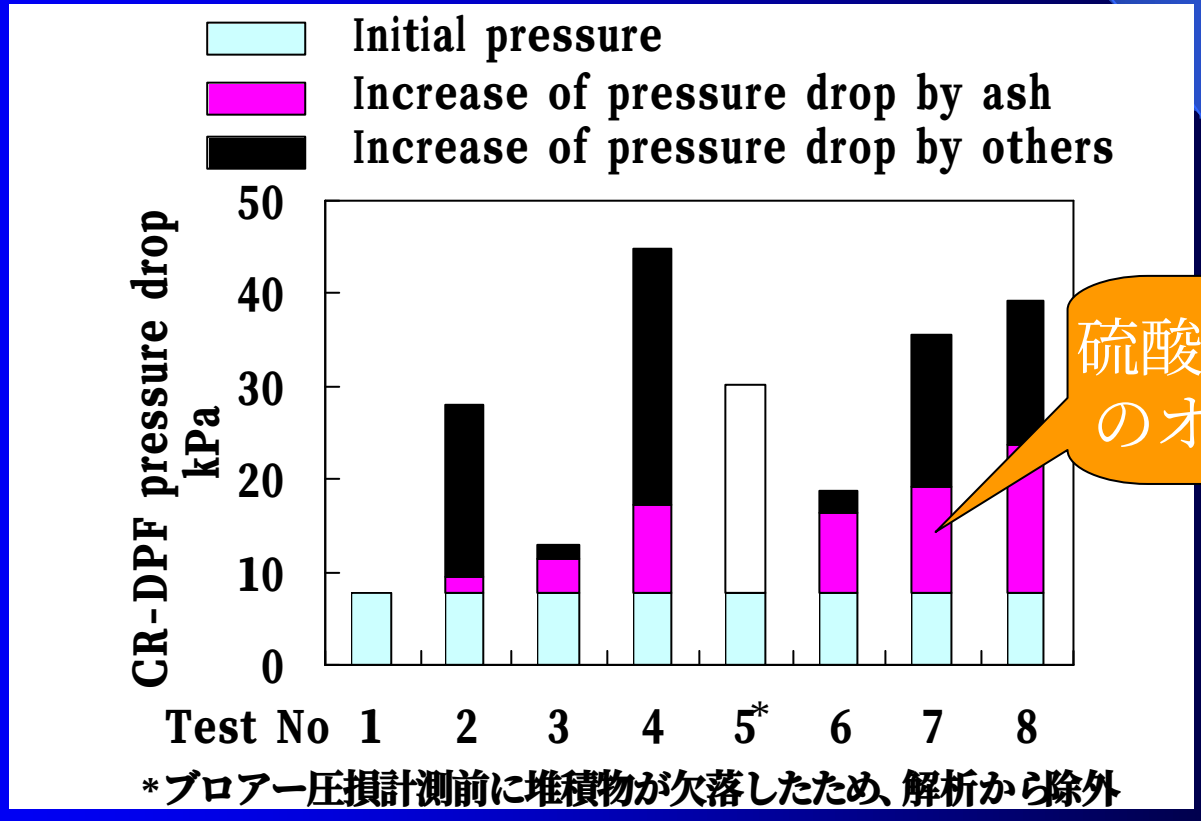
- 試験No.1(添加剤未混入)を除き、試験時間の経過とともに圧損は上昇。
- 試験後のCR-DPFを取り出し、焼成(550℃×8hr)前後の圧損をブロアーで計測することにより、アッシュによる圧損を解析。



アッシュによる圧損を解析

オイルアッシュ堆積加速試験結果 -圧損の内訳-

- アッシュによる圧損増加量は、全体の半分以下。
- 今回の試験では、硫酸灰分＝1.65%のオイルで6万kmを走行した場合のアッシュによる圧損は11.6kPa@F/75条件。
  但し、実走行での確認が必要。



オイルアッシュ堆積加速試験結果
- CR-DPF堆積物 -

- 堆積物は、$CaSO_4$、$MgSO_4 \cdot 6H_2O$主体のアッシュ。
- S量が少ない条件では、硫酸で中和されなかった$CaCO_3$が存在。

[mass %]

Test No.	2	3	4	5	6	7	8
$CaSO_4$	—	39±5	22±5	67±5	7±3	73±5	45±5
$CaCO_3$	—	37±5	3±2	—	43±5	—	16±5
$MgSO_4 \cdot 6H_2O$	62±5	—	51±5	(6±3)	(20±5)	—	17±5
$Mg_3(PO_4)_2$	(5±3)	(<1)	—	—	(2±1)	—	—
$Mg_2P_2O_7$	(14±5)	(<1)	(10±3)	—	(2±1)	(<1)	—
MgO	(<1)	—	—	—	(23±5)	—	(13±5)
ZnO	5±3	—	2±1	5±3	<1	4±3	<1
$Zn_2P_2O_7$	2±1	<1	2±1	2±1	—	2±1	—
$ZnSO_4$	4±3	—	5±3	3±2	—	4±3	—
MoO_3	2±1	—	<1	2±1	—	<1	4±2
$CaMoO_4$	2±1	16±5	—	—	—	—	—
MPO_3(M=metal)	—	<1	2±1	8±3	—	13±5	—

30%以上　10%以上

オイルアッシュ堆積加速試験結果
- 単回帰分析 -

- Caはアッシュ重量に対して0.62、アッシュによる圧損増加に対して0.90の高い相関係数。
- CaとMgの和についても、アッシュ重量で0.80、圧損増加で0.90と相関は高い。

Case1：焼成後CR-DPF上に堆積していたアッシュの重さ（g）
Case2：アッシュによる圧損の増加度合い@ﾌﾞﾛﾜｰ15.5㎥/min（kPa）

[Case1]				[Case2]			
Ash weight (g) = Coef. ×Element(ppm) +				ΔP by ash@15.5m^3/min (kPa) = Coef.×Element(ppm)+Const.			
Element	Coef.	Const.	R2	Element	Coef.	Const.	R2
Ca	0.83	54.51	0.62	Ca	0.06	0.36	0.90
Mg	0.70	79.94	0.20	Mg	4.03	2.95	0.09
Zn	0.53	97.68	0.03	Zn	0.00	4.03	0.00
P	0.64	97.60	0.04	P	-0.01	4.04	0.00
Mo	2.21	88.72	0.16	Mo	-0.01	4.05	0.00
S	0.53	69.64	0.16	S	0.02	2.42	0.08
Ca+Mg	0.78	28.79	0.80	Ca+Mg	0.05	-0.79	0.90

オイルアッシュ堆積加速試験結果
- 重回帰分析 -

- 重回帰式はアッシュによる圧損増加に対してのみ有意（有意水準10%で判定）。
- 回帰式の係数において、誤差を考慮しても、Ca、Mgの量が多いほど圧損は増加。Caの方が影響大。
- Zn、Moが圧損に与える影響は小さい。

Confidence limits	Const.	Coeff. Ca(ppm)	Coeff. Mg(ppm)	Coeff. Zn(ppm)	Coeff. Mo(ppm)	Coeff. S(ppm)
90% upper limit	1.0417	0.0715	0.0501	0.0374	0.0602	0.0458
90% lower limit	-2.5632	0.0394	0.0001	-0.0893	-0.1080	-0.0182

オイルアッシュ堆積加速試験結果
- 各金属のトラップ率 -

- CR-DPFで捕捉される割合は、試験によってバラツキはあるものの、圧損への影響が大きいCa, Mgが捕捉されやすいという現象は認められない。
- アッシュによる圧損増加のメカニズム解明には、実運転を考慮した更なる検討が必要。

Test No.	Trap ratio %				
	Ca	Mg	Zn	P	Mo
2	-	24	23	24	15
3	91	-	-	-	80
4	24	25	24	23	-
5*	-	-	-	-	-
6	42	37	-	-	-
7	38	-	41	44	-
8	39	42	-	-	39

*堆積物が欠落したため、解析から除外

オイルアッシュ堆積加速試験結果
-小結 -

- オイルアッシュによるCR-DPFの圧損増加が確認された。但し、圧損の増加度合いに対しては、実運転による更なる確認が必要。
- 堆積アッシュの主成分はCa, Mgの硫酸塩である(今回の試験では、S量が少ない条件で$CaCO_3$が検出)。
- 圧損の増加に対しては、Ca, Mgの影響が大きく、Zn, P, Moが与える影響は小さい。
- いづれの金属も、CR-DPFで捕捉される割合はほぼ同じ。

STEP Ⅱのまとめ

[CR-DPF堆積物]

- オイルアッシュは、燃料S量(S=10,50,100ppm)に拘わらず、$CaSO_4$が主体である(Mgを含まないオイルの場合)。

[CR-DPF圧損]

- 圧損の増加に対しては、Ca、Mgの影響が大きく、Zn、P、Moが与える影響は小さい。
- 排出される金属量の一部は、DPFを通過する。
- 今回の走行試験とオイルアッシュ堆積加速試験では圧損増加度合いが異なっており、オイルアッシュによる圧損増加に対しては、長時間の実運転で更に確認する必要がある。

今後の課題

- CR-DPFを用いた長時間の実運転で、オイルアッシュの堆積度合いと圧損に与える影響を把握。
- エンジン運転条件がオイルアッシュの堆積度合いに与える影響の調査。

- DeNOx触媒に対するオイルの影響を明確化。