

バイオディーゼル燃料がエンジン油 スラッジ防止性能に与える影響

Effect of Bio Diesel Fuel on Sludge Prevention Performance of Engine Oil

下荒地 大地*
Daichi SHIMOKOJI

奥 山 庸 介*
Yosuke OKUYAMA

丸 山 雅 司*
Masashi MARUYAMA

要 旨

本研究では、バイオディーゼル燃料(Bio Diesel Fuel: BDF)が、エンジン油の有効なスラッジ生成指標である塩基価(Base Number: BN)と酸化誘導時間(Oxidation Induction Time: OIT)に与える影響を明らかにした。BDFを混合したエンジン油の単体試験による検証をおこなった結果、不飽和結合を多く含む BDF は、エンジン油のスラッジ生成を加速させることが示された。

ABSTRACT

The research discussed in this paper clarified the effect of biodiesel fuel (BDF) on two effective sludge generation indexes of engine oil, the base number (BN) and the oxidation induction time (OIT). The results of laboratory tests of oil deterioration using an engine oil mixed with BDF showed that BDF, which contains a large number of unsaturated bonds, accelerates sludge generation of engine oil.

1. まえがき

バイオディーゼル燃料(Bio Diesel Fuel: BDF)は、原油枯渇や CO₂ 削減に有効な石油代替燃料として世界各地でその利用が拡大している。BDF は、動植物の油脂をメタノールでエステル交換処理した脂肪酸メチルエステル(Fatty Acid Methyl Esters: FAME)を軽油と混合して使用する。欧米では既に BDF の利用が進んでおり、主な FAME として欧州では菜種油メチルエステル(Rapeseed Methyl Ester: RME)、米国では大豆油メチルエステル(Soybean Methyl Ester: SME)が使用されている。

しかし、有用な反面、BDFの燃料安定性についての懸念は多い。BDFから生じる酸やデポジットの酸化生成物は、燃料フィルタの閉塞、インジェクタデポジットや材料腐食などの燃料系に影響を与えることが報告されている^{(1), (2)}。

排出ガス規制の強化に伴い、ディーゼル車においてはディーゼルパティキュレートフィルタ(Diesel Particulate Filter: DPF)の装着が一般的になっている。DPF 装着車に

おいては、メイン噴射の後、DPF 再生のためにポスト噴射がおこなわれるため、この多段噴射によって燃料がエンジン油へ混入しやすい傾向にある。そのため、エンジン油もまた影響を受ける対象に挙げられ、適切なエンジン油の交換時期を判断する上で、その影響把握は重要である。

本研究は、BDFがエンジン油性状に与える影響を、主にエンジン油のスラッジ防止性能への影響について検討した。

2. エンジン油のスラッジ生成指標

エンジン油のスラッジ生成指標として、エンジン油の清浄性能と酸化防止性能の残存量が有効であることを以前報告した^{(3), (4)}。

清浄性能の残存量については、油中の塩基価(Base Number: BN)⁽⁵⁾によって評価できることが知られている。Fig. 1 に BN とスラッジの関係として、実機におけるエンジン油劣化試験でのピストン裏の写真を示す。

BNの低下は、エンジン油添加剤である清浄剤が、熱およびブローバイガス中の NOx ガスより生じる硝酸との中

*四輪開発センター

和消耗により引き起こされる。Fig. 1 に示すように、BN の低減に伴い、清浄性能が低下し、スラッジ発生と進行が確認された。従って、スラッジ抑制には BN の保持が重要である。

一方、酸化防止性能の残存量については、高圧示差熱分析法(High Pressure Differential Scanning Calorimeter : HPDSC)による酸化誘導時間(Oxidation Induction Time: OIT)によって評価できることが知られている⁽⁶⁾。Fig. 2 に、スラッジ生成車と非生成車における OIT と nPB 不溶解分⁽⁷⁾発生量の関係を示す。

OITの低下は、エンジン油添加剤である酸化防止剤が、熱および NOx ガスと未燃燃料とのラジカル反応によって引き起こされる。Fig. 2に示すようにOITが残存していれば、スラッジが発生することはない。従って、スラッジ発生を防止するには OIT の保持が重要である。

以上のことより、BNおよびOITは、エンジン油のスラッジ生成指標として有効である。

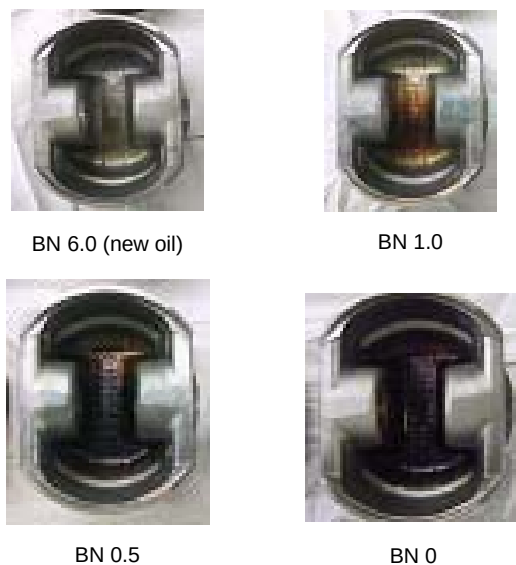


Fig. 1 Relationship between BN and deposits

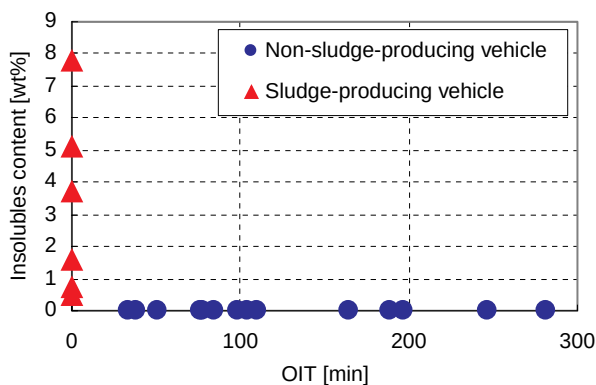


Fig. 2 Relationship between OIT and nPB insolubles

Table 1 Properties of fuel for NOx bubbling test

Items	Diesel	RME10	RME100	SME20	SME100
FAME in diesel (%)	0	10	100	20	100
Kinematic viscosity (40 °C, mm ² /s)	2.721	2.792	4.452	2.833	4.137
Sulfur (ppm)	3	3	<3	3	<3
Density (15 °C, mgKOH/g)	0.8356	0.8322	0.8831	0.8377	0.8831
Acid number (mgKOH/g)	0.01	0.03	0.1	0.06	0.17
Oxidation stability (hr) *	24.0<	18.6	7.8	2.9	1.1

* Rancimat

3. エンジン油スラッジ防止性能への影響

BDF希釈状態でのエンジン油スラッジ防止性への影響を検討するために、NOx バブリング試験を実施した。Fig. 3 に装置概略図を示す⁽³⁾。NOxバブリング試験は、熱とNOxの吹き込みによるクランクケース内でのエンジン油劣化を模擬した単体試験である。供試油には、Table 1 に示す各種 BDF を、Honda 純正油に 10 wt% 混合したものを使用し、経時での BN および OIT の低下速度を調べた。BN および OIT 低下速度をそれぞれ Fig. 4, Fig. 5 に示す。

軽油混合時と比較すると、RME10 混合時の BN および OITの低下速度の差異は認められない。しかし、よりFAME含有率の高い BDF 混合時において、低下は加速傾向にあ

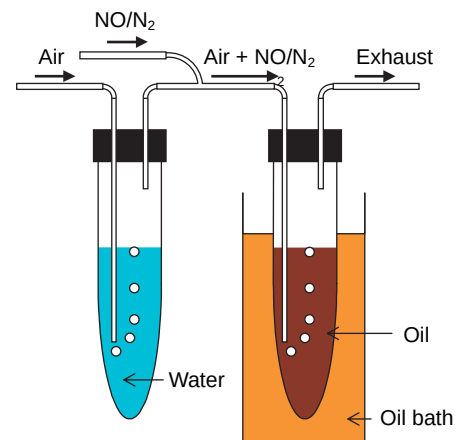


Fig. 3 NOx bubbling device

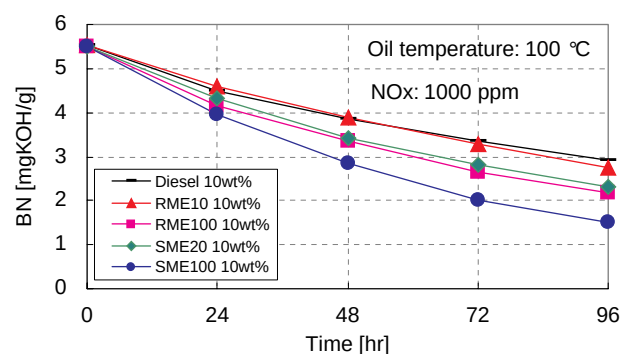
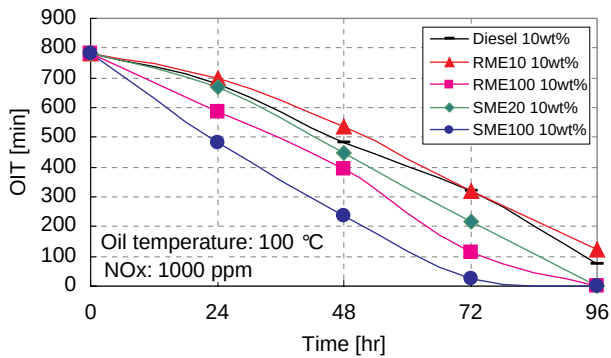


Fig. 4 BN reduction rate of BDF/oil mixture



り、影響は顕著に現れる。また、RME100 と SME100 混合時の BDF 濃度一定下において、SME100 混合時の低下速度が大きいため、BDF の原料の違いによる低下速度の差異が生じることが示された。

4. BN, OIT 低下メカニズムの検討

BDF 混合時における, BN および OIT の低下メカニズムについて検討をおこなった.

4.1. 原料の FAME 組成の違い

原料の違いでの詳細なFAME組成成分を明確にするために、ガスクロマトグラフ質量分析(Gas Chromatograph Mass Spectrometry: GC-MS)による解析を実施した。Fig. 6 に解析結果を示す。

RMEおよびSMEは、リノレン酸ME、リノール酸ME、オレイン酸MEの3種のFAMEで80%以上構成される。また、RMEはオレイン酸ME、SMEはリノール酸MEが主成分であり、組成の違いが示された。これらのFAMEは、炭素数は同一であるが、分子中に含まれる不飽和結合(二重結合)の数が異なる物質である。原料の違いによる低下速度の差異は、構成されるFAMEの不飽和結合数の違いにより発生したと推測される。

4.2. 不飽和結合数の影響

ここで、不飽和結合数の異なるFAME単体が与えるエンジン油スラッジ防止性への影響度を把握するために、リノレン酸 ME、リノール酸 ME、オレイン酸 ME をエンジン油に混合し、同様な NO_x バブリング試験を実施した。BN および OIT 低下速度をそれぞれ Fig. 7, Fig. 8 に示す。

BN, OIT の低下は, FAME の不飽和結合数に影響されることが示された。軽油混合時と比較すると, 不飽和結合数の多いリノレン酸 ME とリノール酸 ME 混合時では, BN および OIT の低下は加速傾向にある。オレイン酸 ME 混合時では, BN の低下速度の差異は認められないが, OIT には差異が認められる。

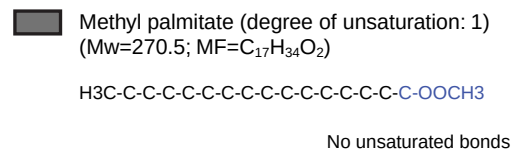
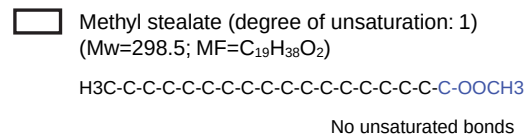
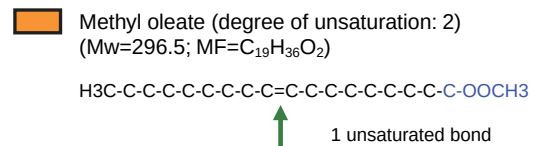
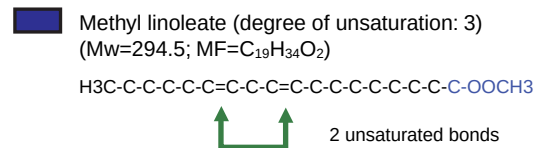
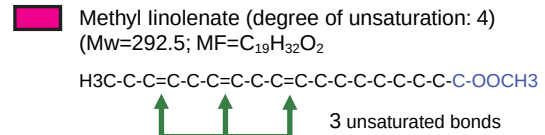
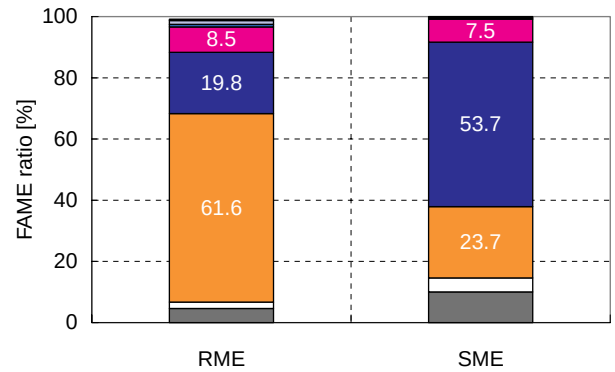


Fig. 6 FAME composition rate by GC-MS analysis

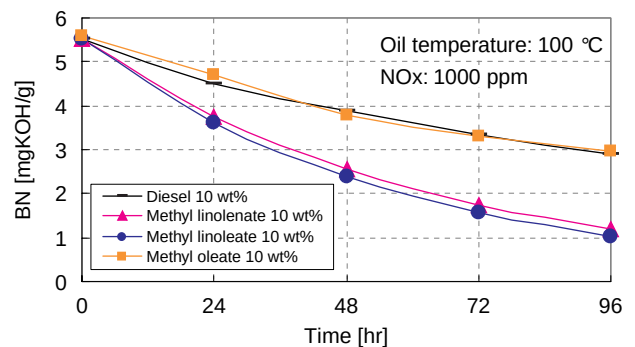


Fig. 7 BN reduction rate of FAME/oil mixture

また、BDF はこれら FAME 単体成分の混合物であるため、各 FAME が持つ低下影響度を重ね合わせたラインが、実際のBDF混合時の低下形態と一致するか検討した。Table 1 の BDF を、エンジン油に 10 wt% 混合した時、油中に存在する各 FAME 混合率を Table 2 に示す。ここで一例として、Fig. 7 のリノレン酸 ME10 wt% 混合時の BN 低下影響度に対し、5 wt%混合時の低下影響度は、おおよそ中間曲線である Fig. 9 のように図示できる。同様な方法を用いて、RME100 と SME100 を 10 wt% 混合時において、油中に存在する相当量の各FAMEの低下推定曲線を作成し、それらを重ね合わせた BN および OIT の結果を Fig. 10 と Fig. 11 に示す。重ね合わせたラインと RME100, SME100 の低下形態は良好な相関関係にあった。このため、原料の違いによる低下速度の差異は、不飽和結合数の異なる FAME の組成比率によるものである。

4.3. FAME 酸化生成物の詳細解析

BN, OITの低減を加速させる低下要因としては、それぞれ酸とラジカル性物質の関与が考えられる。しかし、NOxバブリング試験での複雑な化学混合物である劣化油から、低下要因を特定することは分析上困難である。そこで、空気通気下、一定温度で FAME 単体成分を強制的に酸化させ、試験後の生成物を観察することで、BN および OIT 低下要因の推定を試みた。

Fig. 12とFig. 13は、それぞれイオンクロマトグラフィー

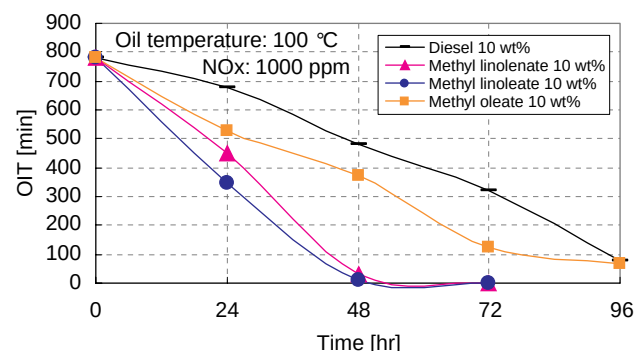


Fig. 8 OIT reduction rate of FAME/oil mixture

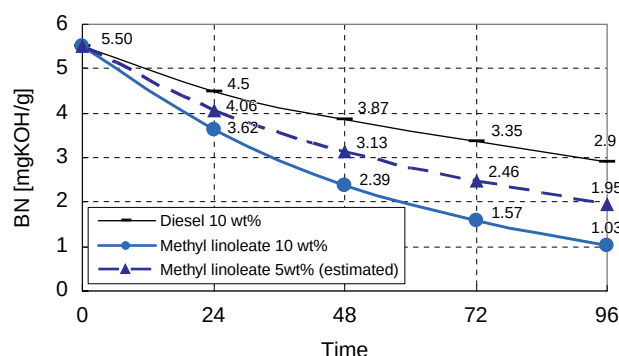


Fig. 9 Example of estimated reduction curve

Table 2 FAME rate at BDF 10 wt% mixture in engine oil

Items	Diesel	RME10	RME100	SME20	SME100
Methyl linolenate (wt%)	0.00	0.09	6.16	0.15	2.37
Methyl linoleate (wt%)	0.00	0.20	1.98	1.07	5.37
Methyl oleate (wt%)	0.00	0.62	0.85	0.47	0.75

(Ion Chromatography : IC)および GC-MS による、低分子量生成物についての解析結果である。ICによる解析結果から、低級脂肪酸の生成が示された。しかし、酸生成量はオレイン酸 ME が最も多く、これは Fig. 7 に示す BN 低下に対する影響と相反する。これは、酸の生成速度が、FAME単体とエンジン油混合状態では異なるためであると考えられる。また、GC-MS解析結果から数種のアルデヒドの生成が確認された。

Fig. 14は、ゲル浸透クロマトグラフィー(Gel Permeation Chromatography:GPC)による、高分子量生成物についての解析結果である。試験後の分子量分布結果から、FAME より高い分子量物質の生成が確認された。高分子量生成物については、リノール酸 ME で最も多い。さらに、この高分子量生成物を高速液体クロマトグラフィー(High Performance Liquid Chromatography : HPLC)にて分離精製し、大気圧イオン化質量分析(Atmospheric Pressure Chemical Ionization Mass Spectrometry:APCI-MS)にて解析した結果、各 FAME 二分子相当の質量を有することが確認

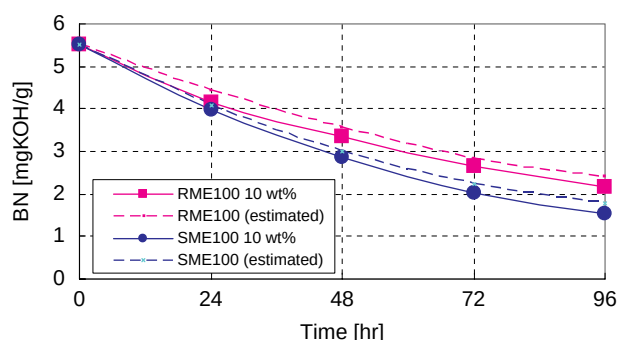


Fig. 10 Estimated BN reduction curve

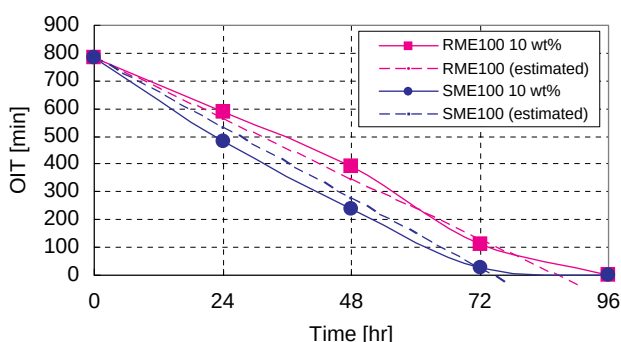


Fig. 11 Estimated OIT reduction curve

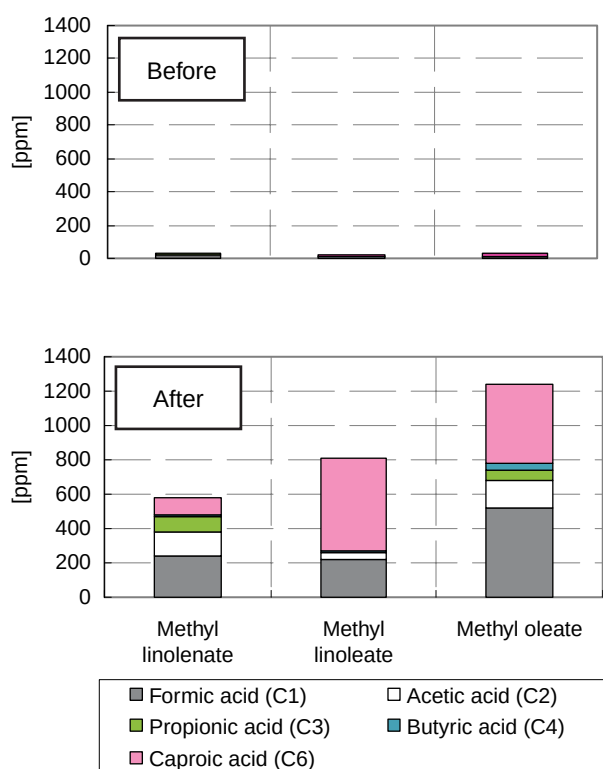


Fig. 12 Results of IC analysis after FAME oxidation test

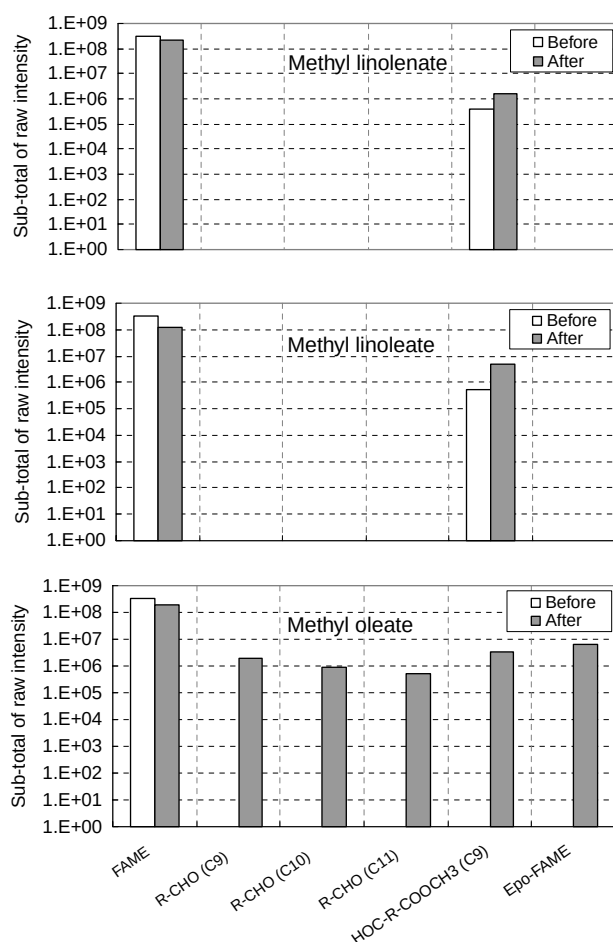


Fig. 13 Results of GC-MS analysis after FAME oxidation test

できた。この高分子量生成物は、重合反応による二量体 (Dimer)であると推測される。

4.4. FAME 酸化物生成メカニズム

一般的に、FAME の化学反応は、不飽和結合近隣のメチレン水素の脱離反応によって開始することが知られている。Fig. 15 に示すように、不飽和結合に隣接する炭素原子に結合するメチレン水素をアリル水素、不飽和結合に挟まれた炭素原子に結合するメチレン水素をビスアリル水素と呼ぶ。これらの水素は、脱離反応により炭素上に化学反応性の高いフリーラジカルを生成する。また、その脱離反応速度は、ビスアリル位水素が 100 倍大きいという報告もある⁽⁸⁾。不飽和結合が多く、ビスアリル水素を有するこ

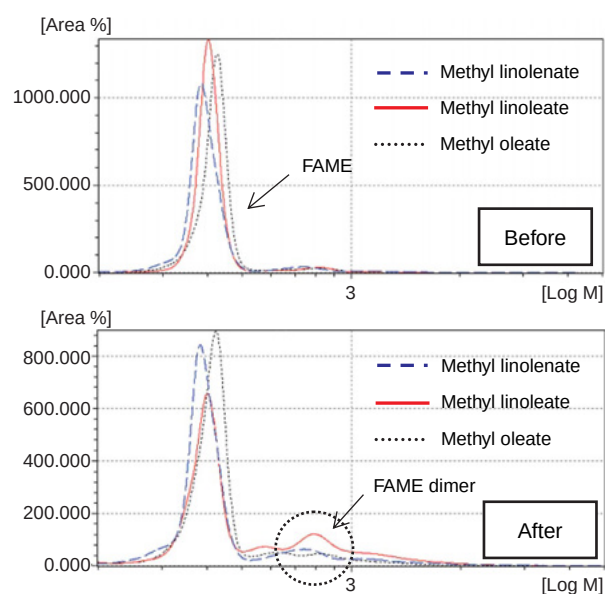


Fig. 14 Results of GPC analysis after FAME oxidation test

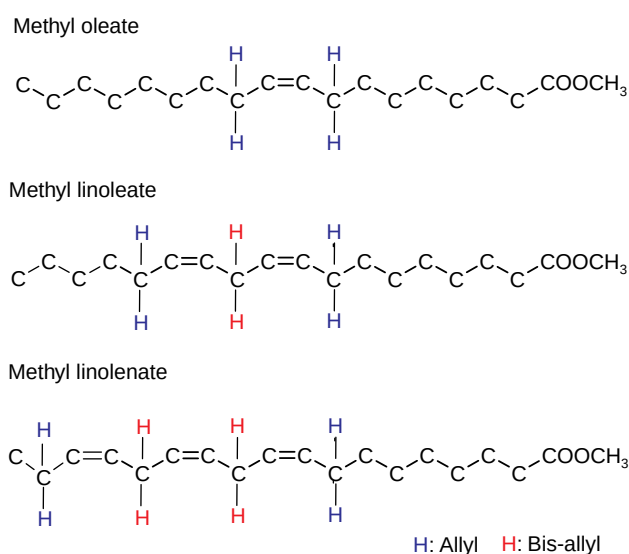


Fig. 15 Model of chemical structure of FAME

とのできるリノレン酸 ME およびリノール酸 ME は、化学反応性が高い。

Fig. 16 に、RME および SME の主成分である FAME の酸化物生成メカニズムを示す。FAME は、水素脱離反応により、フリーラジカル中間体を生成する。フリーラジカル中間体は、酸化反応と重合反応に選択的に進行する。酸化反応によって、炭素鎖が開裂し低級脂肪酸を生成する。また、重合反応によって、二分子が架橋し二量体 (Dimer) を生成する。

4.3. 項の FAME 酸化試験では、オレイン酸 ME が酸を最も多く発生し、BN 低下に対する影響と相反した結果が得られた。化学反応性の高いリノレン酸 ME およびリノール酸 ME の方が、酸生成量が多いはずである。しかし、酸生成量は少なく、Dimer を多く生成した。これは、エンジン油混合状態の FAME は、エンジン油が介在する状態で重合反応に必要な相手分子と衝突する確率が低下するため、重合反応よりも酸化反応を選択しやすいためであると推察される。

4.5. FAME 由来の BN, OIT 低下要因

以上の検討より、BN 低下要因は、FAME ラジカル中間体の酸化生成物である低級脂肪酸であると考えられる。ま

た、OIT 低下要因は低級脂肪酸の生成過程に生じる ROO ラジカル (ROO $\cdot$) であることが考えられる。Fig. 17 に示すように、もともとエンジン基油は、いったん RO ラジカル (RO $\cdot$) や ROO ラジカル (ROO $\cdot$) が発生すると、連鎖的に酸化反応が進行してしまう。この酸化反応を停止させ、RO $\cdot$ や ROO $\cdot$ を不活性化させる機能を有する添加剤として、酸化防止剤

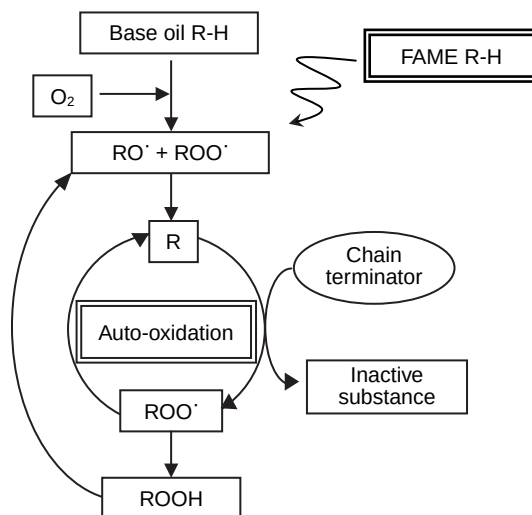


Fig. 17 Mechanism of engine oil auto-oxidation and terminal reaction with FAME mixture

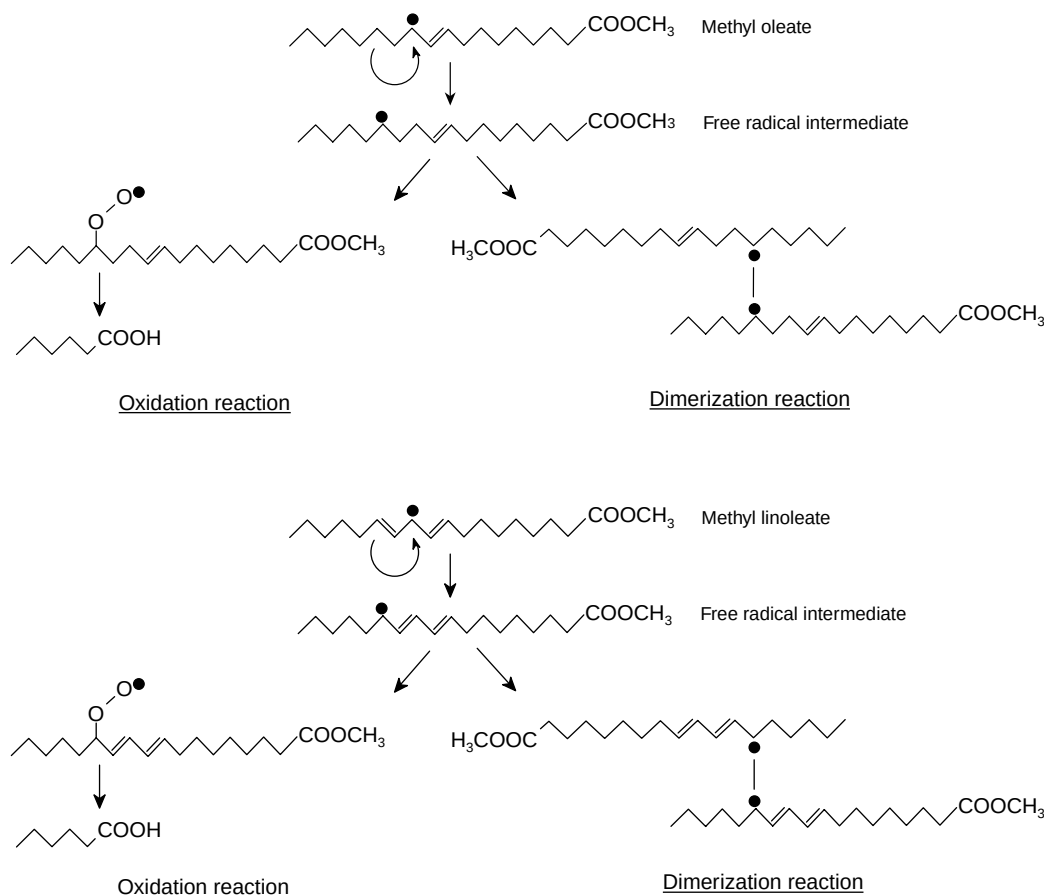


Fig. 16 Mechanism of generation of FAME oxidation compound

が知られている⁽⁹⁾。酸化防止剤は連鎖停止型と呼ばれる作用機構をとり、RO $\cdot$ やROO $\cdot$ を不活性化する機能を有している。しかし、BDF混合時には、エンジン基油だけでなく FAME から ROO $\cdot$ が生成し、酸化防止剤の消耗は促進される。そのため、BDF 混合時における OIT 低下は、加速傾向にあると推察される。

5. まとめ

バイオディーゼル燃料が、エンジン油のスラッジ生成指標である BN および OIT に与える影響を検討した結果、以下の知見が得られた。

- (1) BDF の混入により BN および OIT は低減し、スラッジ防止性能は低下する。
- (2) 不飽和結合を多く含む BDF 程、スラッジ防止性能の低下は大きい。
- (3) BN 低下要因は低級脂肪酸、OIT 低下要因は低級脂肪酸の生成過程に生じる ROO ラジカル(ROO $\cdot$)であると考えられる。これらは、BDF から発生するエンジン油スラッジ生成の加速因子である。

参考文献

- (1) 土橋敬市, 白川晴久, 奥慎一, 鈴木良二, 田島一直: コモンレール付きディーゼルエンジンに対する FAME 混合軽油の影響解析, 自動車技術会学術講演会前刷集, No.146-07, p.27-30(2007)
- (2) 櫻井嘉人, 長谷川慎, 小林喜和, 大山信雄, 関本正則, 渡辺尚: 各種トランジェントモードにおけるバイオディーゼル燃料の排出ガスに及ぼす影響, 自動車技術会学術講演会前刷集, No.146-07, p.31-36(2007)
- (3) 相川孔一郎, 丸山雅司: エンジンオイル劣化モニタシステムにおける塩基価推定手法の研究, Honda R & D Technical Review, Vol.18, No.2, p.176-181
- (4) 奥山庸介, 相川孔一郎, 星川渉, 丸山雅司: エンジン油劣化検知システムにおける酸化防止性能推定手法の研究, Honda R&D Technical Review, Vol.19, No.2, p.83-89
- (5) 日本工業規格 JIS K2501: 1955, 石油製品及び潤滑油-中和価試験方法
- (6) Method to evaluate oxidation life of used engine oils, Research Disclosure Journal, Research Disclosure Database Number 510074(2006)
- (7) 石油学会石油類試験関係規格 JPI-5S-18-80: 1980, 使用潤滑油中の不溶解分試験方法
- (8) <http://www.coenzyme-jp.com/pdf/v1n2.pdf>, 2003/4/21
- (9) 岡部平八郎, 大勝靖一: 石油製品添加剤の開発, シーエムシー出版, p.174(1998)

■ 著 者 ■



下荒地大地



奥山庸介



丸山雅司