

SLOUČENINY FOSFORU V MOTOROVÝCH OLEJÍCH A JEJICH VLIV NA VÝFUKOVÉ KATALYZÁTORY

JAROSLAV ČERNÝ

Ústav technologie ropy a alternativních paliv, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
jaroslav.cerny@vscht.cz

Došlo 3.2.10, přijato 17.3.10.

Klíčová slova: motorový olej, fosfor, katalyzátory výfukových plynů

Obsah

1. Současné požadavky na kvalitu motorových olejů
2. Vývoj požadavků na obsah fosforu v motorových olejích
 - 2.1. Vliv sloučenin fosforu na výfukové katalyzátory
 - 2.2. Těkavost fosforových sloučenin
3. Současný vývoj a výhled do budoucna
4. Stanovisko výrobců aditiv
5. Závěr

1. Současné požadavky na kvalitu motorových olejů

V roce 2004 byly zveřejněny kvalitativní požadavky na motorové oleje nového typu, které byly o čtyři roky později v r. 2008 modifikovány^{1,2}. Na rozdíl od dřívějších formulací byly požadavky na tyto nové motorové oleje výrazně odlišné. Byly zavedeny maximální limity na ob-

sah některých prvků. Týká se to zejména fosforu a síry a snížen musel být také obsah detergentů vzhledem k tomu, že byl zaveden maximální obsah sulfátového popela. Všechny používané detergenty jsou popelnaté – vápenaté či hořečnaté soli sulfonových a karboxylových kyselin, fenolů, a podobné látky.

Tato opatření ve složení motorových olejů byla zavedena s účinností od 1. ledna 2005 s tím, že od r. 2007 bylo jejich použití povinné pro nové motory splňující emisní limity EURO IV (velkoobjemové motory) a EURO 4 (malé motory), zejména v souvislosti s částicovými filtry ve výfukovém traktu. Důvodem pro zavedení těchto nových motorových olejů byla snaha o prodloužení životnosti katalyzátorů výfukových plynů a záchytových zařízení. EPA (Environmental Protection Agency) v současné době důrazně prosazuje, aby životnost trojcestných katalyzátorů převyšovala 120 tis. mil, tj. téměř 200 tis. km.

Podrobnosti o nových typech motorových olejů a možných důsledcích jejich používání byly podrobně diskutovány v r. 2006 na několika odborných akcích^{3–5}. Základní údaje o povoleném obsahu kritických prvků v motorových olejích nového typu v příslušných kategoriích API a ACEA jsou uvedeny v tab. I. V tomto článku bude zdůrazněna role fosforu a jeho vliv na účinnost mazání a na životnost výfukových katalyzátorů.

2. Vývoj požadavků na obsah fosforu v motorových olejích

V motorových a dalších mazacích olejích se fosforové sloučeniny používají již více než 50 let jako poměrně levné a velmi účinné protioděrové a antioxidantní přísady. V motorových olejích se fosfor používá téměř výhradně ve formě dialkyl(aryl)dithiofosfátů zinku. V 90. letech dvacát-

Tabulka I

Limitace obsahu kritických prvků v motorových olejích nové generace

Klasifikace	Standardní motorové oleje	Nová generace olejů			
ACEA malé motory	fosfor	neuveдено	fosfor	C1	max. 0,05%
	síra	neuveдено	síra	C2 a C3	0,07% – 0,09%
		popel: max. 1,6 %		C4	max. 0,09%
				C1 a C4	max. 0,2%
	popel		C2 a C3	max. 0,3%	
			C1 a C4	max. 0,5%	
		C2 a C3	max. 0,8%		
ACEA velké motory	fosfor	neuveдено	fosfor	E6	max. 0,08%
	síra	neuveдено	síra	E9	max. 0,12%
		popel: max. 2,0 %		E6	max. 0,3%
				E9	max. 0,4%
			popel		max. 1,0%

tého století se začalo poukazovat na to, že vysoký obsah fosforu v motorových olejích má negativní vliv na životnost a účinnost třicestných katalyzátorů. Nyní se také ukazuje, že fosfor má vliv i na další typy výfukových katalyzátorů^{6–8}. Také zachytové filtry částic jsou zřejmě ovlivněny emisemi fosforu. Nedochozí u nich k nevratnému zanášení filtrů^{3–5}, ale spíše ke snížení účinnosti zachytu částic a ke zhoršení regenerace filtrů⁹. Bylo pozorováno, že katalyzátory jsou znehodnocovány pryskyřičnatými úsadami na aktivních plochách katalyzátorové vložky^{7,8}. Od ledna 1995 proto bylo poprvé zavedeno omezení obsahu fosforu v motorových olejích. První motorové oleje, kterých se tato limitace týkala, byly oleje pro malé benzínové motory generace API SH/ILSAC GF-1 a obsah fosforu byl limitován na max. 0,12 hm.%. Koncem 90. let bylo zavedeno další zpřísnění limitu obsahu fosforu. Motorové oleje specifikace API SJ/ILSAC GF-2 a APISL/ILSAC GF-3 obsahovaly maximálně 0,10 hm.% fosforu. Od ledna 2004 byla do klasifikace API uvedena další třída motorových olejů API SM/ILSAC GF-4, kde byla koncentrace fosforu omezena již na max. 0,08 hm.% (cit.¹⁰). Současně byla, jako ústupek konzervativnějšímu japonskému trhu, zavedena i minimální koncentrace fosforu 0,06 hm.% proto, aby nové oleje mohly být využívány i ve starších motorech. Na konci roku 2004 se snížení obsahu fosforu promítlo i do systému evropské klasifikace motorových olejů organizace ACEA (cit.¹, tab. I) a týkalo se i motorových olejů pro velkoobjemové vznětové motory.

2.1. Vliv sloučenin fosforu na výfukové katalyzátory

Nutnost omezení obsahu fosforu a dalších prvků v motorových olejích přináší i některé problémy pro formulátory motorových olejů. V souvislosti s trendem prodlužování servisních intervalů, a tedy s většími nároky na oleje, lze nové motorové oleje vyvíjet pouze s velkým výzkumným vypětím a za cenu vysokých ekonomických nákladů jak na výzkum, tak i na vlastní výrobu motorových olejů. Právě z tohoto důvodu se již od počátku limitace obsahu fosforu v olejích stále častěji objevují názory, že není třeba snižovat a limitovat obsah fosforu jednotně (nespecificky), protože ne každá sloučenina fosforu má stejně negativní vliv na účinnost a životnost katalyzátoru. Mnohem více přitom záleží na těkavosti použitých fosforových sloučenin a na množství fosforu, které se tak z oleje může dostat až na aktivní plochy katalyzátorů^{11–13}.

V polovině 90. let 20. století byl v Southwest Research Institute v San Antonio řešen projekt „Oil Protection of Emission Systems Test“ (OPEST) s cílem vyvinout motorový test pro testování motorových olejů a jejich vlivu na změnu účinnosti výfukových katalyzátorů. Projekt nebyl dokončen a motorový test nebyl vyvinut včas. V klasifikaci API byl proto pro novou kategorii motorových olejů API SJ/ILSAC GF-2 zaveden maximální povolený obsah 0,10 hm.% fosforu.

Projekt OPEST měl pokračování na konci 90. let v projektu OPEST II s cílem potenciálního využití výsled-

ků projektu ve specifikacích generace motorových olejů API SL/ILSAC GF-3. Projekt byl opět řešen v laboratořích Southwest Research Institute a automobilky Ford. Tato etapa byla úspěšnější než etapa předcházející. Při testech byl prokázán podobný rozsah otravy katalyzátoru fosforem jako v reálném testovacím provozu¹¹. Test měl však velký nedostatek v tom, že nalezené rozdíly mezi jednotlivými oleji byly v příliš úzkém rozmezí a tedy test jako takový byl nevhodný pro praktické použití. Kromě toho byl obsah fosforu uvažován pouze obecně, nerozlišovalo se, zda se jedná o těkavé či netěkavé sloučeniny fosforu¹¹. Přestože projekt OPEST II naznačil určitý pokrok v testování vlivu fosforu na výfukové katalyzátory, v technických podmínkách specifikace olejů API SL/ILSAC GF-3 byl z časových důvodů obsah fosforu opět stanoven maximální hranicí 0,10 hm.%. Z uvedeného vyplývá, že požadavky kladené na motorové oleje jednak konstruktéry motorů a jednak agenturou EPA jsou natolik náročné a ultimativní, že ani moderní výzkum není schopen sledovat a akceptovat požadované časové a výkonnostní cíle. Přitom je nutné zdůraznit, že zmíněné projekty byly řešeny v renomovaných institucích a byly finančně velmi dobře zabezpečeny.

2.2. Těkavost fosforových sloučenin

V 90. letech 20. století byl v laboratořích společnosti firmy Savant modifikován test odparnosti olejů podle Noacka (ASTM D 5800). Test spočívá v zahřívání oleje na 250 °C a měří se množství odpařeného oleje. Dnešní motorové oleje mají maximální odparnost 15 % podle API (cit.¹⁰) a max. 13 % podle požadavků ACEA (cit.²).

V nově modifikovaném testu je odpařený podíl oleje zachycován a je možné s ním dále pracovat. Tato skutečnost vedla k možnosti studovat fosforové sloučeniny a jejich chování v motorovém oleji. Byl zaveden tzv. „emisní index fosforu“, který byl definován jako koncentrace fosforu v odpařeném množství motorového oleje během testu dle Noacka. Udává se v mg fosforu na litr motorového oleje.

Modifikovaný test dle Noacka a stanovení emisního indexu fosforu byly aplikovány na přibl. 1300 motorových olejích a výsledky byly shrnuty v práci¹³:

- těkavost oleje není úměrná těkavosti sloučenin fosforu,
- těkavost sloučenin fosforu je závislá na struktuře sloučeniny a na přítomnosti a vlivu ostatních aditiv oleje,
- nebyla nalezena žádná korelace mezi celkovým obsahem fosforu v oleji a množstvím odpařeného fosforu,
- je možné formulovat motorové oleje s vyšším obsahem fosforu k zabezpečení dostatečných protioděrových vlastností a současně s nízkou úrovní odparnosti fosforových sloučenin a minimalizovat tak negativní vliv fosforu na výfukové katalyzátory.

V pracích^{7,8} byl studován vliv množství fosforu v oleji na emise fosforu a na funkci katalyzátoru. Na několika kombinacích základových olejů a přísad bylo prokázáno, že emise fosforu byly úměrné koncentraci fosforu v oleji⁷.

Množství fosforových úsad na katalyzátoru pro záchyt oxidů dusíku však bylo ovlivněno množstvím a kvalitou detergentů v oleji. Úsady se na katalyzátoru hromadily v přední (vstupní) části⁸.

Vliv detergentů na množství pryskyřičnatých úsad fosforových sloučenin na třicestném katalyzátoru prokázala také studie společnosti Afton. Zvýšená rychlost otravy katalyzátoru byla při provozních testech připisována vyčerpání a nedostatku detergentů¹².

3. Současný vývoj a výhled do budoucna

Aktuální výzkum negativního působení sloučenin fosforu na efektivitu a životnost výfukových katalyzátorů a filtrů je zaměřen zejména na problematiku jejich těkavosti. Dosud se však nepodařilo bezpečně prokázat, že těkavost sloučenin fosforu má na účinnost katalyzátorů větší vliv než absolutní koncentrace fosforu v oleji. Nicméně tento faktor je nyní při výzkumu preferován a důležité vývojové a výzkumné instituce a společnosti se jím zabývají.

Projekt, do něhož se vkládají největší naděje, byl iniciován organizací ILSAC a výsledky by měly být využity při stanovení požadavků na novou generaci motorových olejů. Jedná se o projekt ESCIT (Emission System Compatibility Improvement Team)¹². Cílem této aktivity je vyjasnit vliv fosforu a síry na katalyzátory a kyslíkové senzory. Měly by být vyvinuty laboratorní, provozní, motorové či jiné strojní testy, které by spolehlivě vyhodnotily vliv fosforu v konkrétním motorovém oleji na účinnost a životnost katalyzátoru. Předepsaný maximální limit obsahu fosforu v motorových olejích by tak při úspěšném řešení projektu mohl být opuštěn¹². V prosinci 2009 byl v USA přijat patent s návrhem testování životnosti výfukových katalyzátorů¹⁴, který je výsledkem dlouholeté práce na projektech OPEST a ESCIT.

4. Stanovisko výrobců aditiv

Vývoj nových formulací motorových olejů je plně v rukou několika málo firem, které dodávají hotové aditivní směsi jednotlivým výrobcům olejů. Jaké jsou názory na problematiku fosforových emisí a životnosti katalyzátorů v jednotlivých aditivářských společnostech, ukazuje následující krátký přehled¹².

Společnost Afton Chemical spoléhá na správnost současného trendu a intenzivně získává data týkající se vlivu těkavosti fosforových sloučenin na katalyzátory. Spoléhá přitom na vlastní motorový test, který nazývá Afton Catalyst Test. Hlavním cílem aktivity je potvrdit data získaná z modifikovaného testu odparnosti dle Noacka a potvrdit souvislost „emisního indexu fosforu“ s reálným snížením aktivity výfukových katalyzátorů. Pro studii jsou také využívány některé předcházející provozní testy. Při jejich dodatečném vyhodnocení byl potvrzen význam detergentů, které měly vliv na tvorbu fosforových prysky-

řičnatých úsad na katalyzátorech. Zdá se, že příčinou otravy výfukových katalyzátorů by mohl být i nedostatek funkčních detergentů.

Také společnosti Chevron Oronite a Ciba Chemicals podporují výzkum, který se věnuje účinnosti různých sloučenin fosforu a jejich vlivu na aktivitu a životnost katalyzátorů. Hledají možnosti využití stávajících motorových testů pro odhad dopadu různých strukturálních modifikací dithiofosfátů na katalyzátorové systémy.

Společnost Infineum zdůrazňuje nezastupitelnost a multifunkčnost dithiofosfátů v motorových olejích. Současně má výhrady proti dalšímu omezování obsahu fosforových sloučenin v motorových olejích, které se chystají pro příští generace olejů. Zdůrazňuje ekonomickou stránku věci a varuje před tím, že další snížení koncentrace fosforu v motorových olejích nemusí mít žádaný efekt na funkci katalyzátorů. Na druhé straně, ekonomické nároky na vývoj a výrobu takových motorových olejů mohou být již velmi vysoké a celý proces kontraproduktivní.

Také největší aditivářská společnost Lubrizol si uvědomuje nutnost regulace množství fosforu v motorových olejích a podporuje úspěšné dokončení projektu ESCIT. Své velké výzkumné databáze také využívá k výběru vhodného existujícího motorového testu, při němž by bylo možné odhadnout rozsah těkavosti fosforových sloučenin.

5. Závěr

Z přehledu je vidět, že všechny důležité společnosti angažované na vývoji nových formulací motorových olejů se brání zavádění limitů koncentrace fosforu a dalších kritických prvků v motorových olejích. To jim totiž značně svazuje ruce při vývoji formulací nových kategorií motorových olejů. Zajištění požadované kvality takových motorových olejů je potom značně náročné jak časově, tak i ekonomicky. Přílišné další snižování limitů by také mohlo být v důsledku kontraproduktivní. Nově vyvinuté motorové oleje by mohly mít problémy s udržováním výkonové úrovně, zatímco jejich cena by razantně stoupala.

Jako východisko z této situace se jeví podpora výzkumu těkavosti fosforových sloučenin, jejich účinnosti a testování vlivu konkrétních olejových formulací na účinnost katalytických systémů.

Tato práce byla podporována MŠMT ČR v rámci projektu MSM 604 613 7304.

Použité zkratky

ACEA	Association des Constructeurs Européens d'Automobiles
API	American Petroleum Institute
EPA	Environmental Protection Agency
ESCIT	Emission System Compatibility Improvement Team
ILSAC	International Lubricants Standardization and Approval Committee
OPEST	Oil Protection of Emission Systems Test

LITERATURA

1. *ACEA European Oil Sequences. 2004*, ACEA.
2. *ACEA European Oil Sequences. 2008*, ACEA.
3. Černý J.: *Proceedings of the 37th International Conference KOKA 2006* (Kadleček B., ed.), CD disk. ČZU Technická fakulta, Praha 2006.
4. Černý J.: *AutoEXPERT 11*(7-8), 52 (2006).
5. Černý J.: *Paliva 2*, 9 (2010).
6. Silver R., Alletag A., Stefanick M.: *2005 Diesel Engine Emission Reduction Conference, DEER 2005, Chicago, 21-25 August 2005*; www1.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/resources/proceedings/2005_deer_presentations.html (únor 2010).
7. *Advanced Petroleum-Base Fuels, Diesel Emissions Control Project (APBF-DEC). Lubricants Project, Phase 2. Final Report*. U.S. Department of Energy, May 2006. <http://www.nrel.gov/docs/fy06osti/39775.pdf> (únor 2010).
8. Whitacre S.D.: *2005 Diesel Engine Emission Reduction Conference, DEER 2005, Chicago, 21-25 August 2005*. www1.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/resources/proceedings/2005_deer_presentations.html (únor 2010).
9. DaCosta H. F. M., Shanon C. M., Silver R. G.: *2006 Diesel Engine Emission Reduction Conference, DEER 2006, Detroit, August 2006*; www1.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/resources/proceedings/2006_deer_presentations.html (únor 2010).
10. *Engine Oil Licensing and Certification System*. API 1509. 16. vyd., April 2007, Addendum 1, March 2008. American Petroleum Institute, 2008. <http://www.api.org/certifications/engineoil/pubs/upload/150916thAdd10308forprint-2.pdf> (únor 2010).
11. McFall D.: *Lubes Greases 12*(8), 6 (2006).
12. McFall D.: *Lubes Greases 12*(9), 6 (2006).
13. Selby T. W.: *Tribotest 10*, 347 (2006).
14. Ingalls Jr M. N., Bartley G. J., Webb C. C. (SwRI, San Antonio, TX): US Patent 7,625,201 B2.

J. Černý (*Department of Petroleum Technology and Alternative Fuels, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Phosphorus Compounds in Engine Oils and Their Effect on Exhaust Converters**

A review on the P content in engine oils and its influence on the performance and durability of exhaust converters. Current views on the problems and further development in the field are monitored. The problems are currently regulated by limitation of the P content in engine oils. However, recent research and development show that the limitation of the P content can be misleading. A harmful influence of P in engine oils on catalytic systems can probably be controlled by volatility of P compounds and not by the P content.

Vážení autoři, redakce Chemických listů na základě podnětů autorů nabízí novou službu

Vzhledem k množství rukopisů, které přicházejí do redakce, se čekací doba na vytištění prodlužuje až na **1,5 roku**. Pokud chcete tuto dobu zkrátit, nabízíme Vám následující nadstandardní službu:

vytištění Vašeho příspěvku do dvou měsíců od skončení jeho recenzního a redakčního řízení.

Za tuto nadstandardní službu Vám budeme účtovat dodatečné publikační náklady – 1000 Kč za jednu tiskovou stránku Chemických listů.

Podrobnější informace poskytne technická redaktorka Ing. Řápková na tel. čísle 221 082 370, příp. 222 220 184 nebo na e-mailové adrese chem.listy@csvts.cz

Urychlete publikování Vašich prací o více než jeden rok!