

DOPAD EMISNÍCH LIMITŮ NA MOTOROVÉ OLEJE

Jaroslav Černý

VŠCHT Praha, Ústav technologie ropy a alternativních paliv, Technická 5, 166 28 Praha 6
tel.: 220 443 780, jaroslav.cerny@vscht.cz

Článek podává informaci o aktuálních emisních limitech výfukových plynů automobilových motorů a uvádí několik cest, jak je možné tyto limity splnit pomocí přídavných zařízení ve výfukovém traktu. Jádro sdělení spočívá ve změnách ve složení motorových olejů, které se novým emisním limitům musely přizpůsobit. Důvodem změn ve složení motorových olejů je především snaha o udržení životnosti přídavných výfukových zařízení, které jsou citlivé na některé parametry motorových olejů – především na obsah fosforu a síry a množství sulfátového popela.

Došlo 26. 1. 10, přijato 10. 2. 10

1. Emisní limity Euro

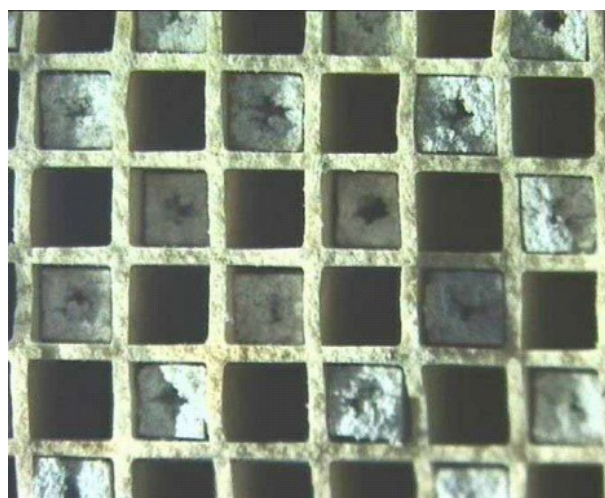
V r. 2005 byly uvedeny v platnost nové emisní limity výfukových plynů automobilů Euro 4/IV a v r. 2009 limity Euro 5/V. Tyto limity zahrnují všechny sledované škodliviny v emisích, tj. oxid uhelnatý, oxidy dusíku, množství nespálených uhlovodíků a množství částic (sazí) ve výfukových plynech. Oproti dřívějším souborům limitů došlo ke zpřísnění a nové limity Euro 4/IV jsou posazeny přibližně na 50 % limitu Euro 3/III. Euro 5/V limity přináší další zpřísnění emisních limitů jak pro osobní automobily, tak pro velkoobjemové diesellové motory. Plnění nejnovějších limitů Euro 5/V bude povinné u nově produkovaných automobilů od ledna 2011.

Přísnější Euro limity byly vyvolány potřebou zabezpečit kvalitnější čištění výfukových plynů. Zatímco u benzinových motorů téměř vše vyřeší trojcestný katalyzátor, u diesellových motorů je problematické snížení koncentrace oxidů dusíků a pevných částic ve výfukových emisích. Z těchto důvodů se do praxe začaly uvádět některé systémy, které u diesellových motorů efektivně snižují obsahy sledovaných škodlivin. Již delší dobu jsou v běžném provozu tzv. EGR systémy [1], které při malém až průměrném zatížení motoru recirkulují část výfukových spalin zpět do motoru. Jako inert tak zmenšují efektivní objem válců a díky řízení procesu vstřikování i spotřebu paliva a tím i množství emitovaných škodlivin. Jedním z dalších způsobů úpravy výfukových plynů je tzv. SCR katalyzátor (selektivně katalytická redukce), který velmi efektivně likviduje oxidy dusíku ve výfukových plynech jejich redukcí roztokem močoviny na inertní dusík [2,3].

Snižování obsahu pevných částic ve výfukových plynech je úkolem různých záchytných zařízení ve výfukovém traktu. Nejznámější jsou tzv. DPF zařízení (Diesel Particulate Filter), tj. filtr pevných částic, nebo kontinuální regenerativní záchyt částic (CRT) [4]. Tyto filtry zachytávají pevné částice ze spalin. Sazené filtry se pak regenerují jejich vypálením podporovaným katalytickou oxidací.

Účinnost a efektivita těchto zařízení ve výfukovém traktu je ovlivněna jejich citlivostí k některým prvkům, které mohou působit jako katalyzátorové jedy (popel,

síra a fosfor) [5-8]. Filtry pevných částic jsou velmi citlivé k zanášení malými částčkami popela ze spáleného paliva a především ze spáleného motorového oleje (obr. 1). Také další katalyzátory a filtry výfukových plynů jsou více či méně citlivé k některým katalyzátorovým jedům, jejich přehled je uveden v tabulce 1. Aby tato zařízení zůstala co nejdéle efektivní, je nutné tomu přizpůsobit i podmínky jejich práce. Již zpřísněné limity emisních limitů Euro 4/IV se proto dotkly i složení motorových olejů [5-8]. Formulace motorových olejů nové generace jsou uzpůsobeny pro práci v motorech, které jsou vybaveny citlivou filtrací pevných částic a dalšími katalyzátory. Nová generace motorových olejů má sníženou hladinu sulfátového popela (SA – sulphate ash) a snížený obsah fosforu (P) a síry (S), které mohou působit jako katalyzátorové jedy a snižovat tak účinnost a životnost výfukových zařízení (tabulka 1). Pro tyto oleje se vžil název převzatý z angličtiny – low SAPS oleje. Novější údaje však poukazují na to, že vliv kritických prvků motorového oleje není tak významný jako jejich přítomnost a obsah v palivu. [6,8]. Neoddiskutovatelný je negativní vliv popelotvorných látek v motorovém oleji na DPF a CCR zařízení (obr. 1).



Obr. 1 Zanášení DPF popelem [5]

Tabulka 1 Přehled současných katalyzátorů a filtrů výfukových plynů

Zařízení		Negativní vliv kritických prvků		
		Popel	Fosfor	Síra
Filtr pevných částic	DPF	ano	-	-
Kontinuální regenerativní záchyt	CRT	ano	-	-
Třicestný katalyzátor	TWC	-	ano	-
Oxidační diesel katalyzátor	DOC	-	ano	ano
Lean NOx katalyzátor	LNC	-	-	ano
NOx Adsorber	NOx	-	-	ano
Selektivní katalytická redukce	SCR	-	?	?

Tabulka 2 Limitace obsahu kritických prvků v motorových olejích nové generace

Klasifikace	Standardní motorové oleje		Nová generace olejů	
API benzinové motory	fosfor	API SH max. 0,12 % API SJ, SL max 0,10 %	API SM	fosfor 0,06 - 0,08 % síra max. 0,5 % (SAE 0W a 5W) max. 0,7 % (SAE 10W)
	síra	neuveďeno		popel: neuveďeno
	popel:	neuveďeno		popel: neuveďeno
API velké dieselové motory	API CG-4, CH-4, CI-4	fosfor, síra, popel - neuveďeno	API CJ-4	fosfor 0,12 % síra max. 0,4 % popel: max. 1,0 %
ACEA malé motory	fosfor	neuveďeno	fosfor	C1 max. 0,05 % C2 a C3 0,07 % – 0,09 % C4 max. 0,09 %
	síra	neuveďeno	síra	C1 a C4 max. 0,2 % C2 a C3 max. 0,3 %
	popel:	max. 1,6 %	popel	C1 a C4 max. 0,5 % C2 a C3 max. 0,8 %
ACEA velké motory	fosfor	neuveďeno	fosfor	E6 max. 0,08 % E9 max. 0,12 %
	síra	neuveďeno	síra	E6 max. 0,3 % E9 max. 0,4 %
	popel:	max. 2,0 %	popel	max. 1,0 %

2. Limitní hodnoty kritických prvků

Motorové oleje, jejich výkonnost a kvalita podléhají systému klasifikace. Během několika let bylo vyvinuto několik klasifikačních systémů. Podívejme se nyní, jak se požadavky na oleje nové generace promítly do požadavků jednotlivých specifikací. Stručný přehled je uveden v tabulce 2 pro dvě nejběžnější klasifikace

Z tabulky 2 je vidět, že dochází k omezení obsahu síry, jejíž obsah dříve nebyl nijak limitován a pohyboval se od přibližně 0,5 % hm. do 1 % hm. a více v závislosti na typu použitého základového oleje. Závažné je snížení obsahu fosforu a množství sulfátového popela. Fosfor a popelotvorné látky jsou obsaženy v aditivaci motorových olejů, snížení jejich obsahu proto zasahuje přímo do formulace motorových olejů, tj. do složení a množství použitých aditiv. V současné době se rozeznávají motorové oleje tzv. mid-SAPS s koncentrací fosforu kolem 0,07 - 0,09 % a low-SAPS s koncentrací fosforu do 0,05 %.

V následujícím textu jsou diskutovány otázky týkající se složení motorových olejů nové generace, kritických prvků s limitovaným obsahem, změn ve formulaci olejů a důsledky používání motorových tzv. low- a mid SAPS olejů.

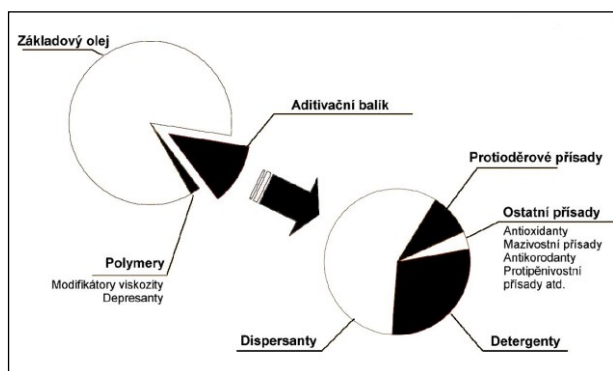
3. Složení motorových olejů

Motorový olej je složen ze základového oleje a aditiv. Základový olej je většinou vyroben mícháním různých destilačních olejových řezů s cílem dosažení požadované viskozity základového oleje. Protože v nových motorových olejích je limitován obsah síry, pro jejich výrobu nepřípadají v úvahu tradiční rozpouštědlové rafináty, které obsahují 0,5 - 1,0 % hm. síry. Základový olej musí být vyroben z hydrokrakových olejů nejméně skupiny II nebo ze syntetických polyalfaolefinů, v nichž je obsah síry pod 300 ppm nebo dokonce nulový.

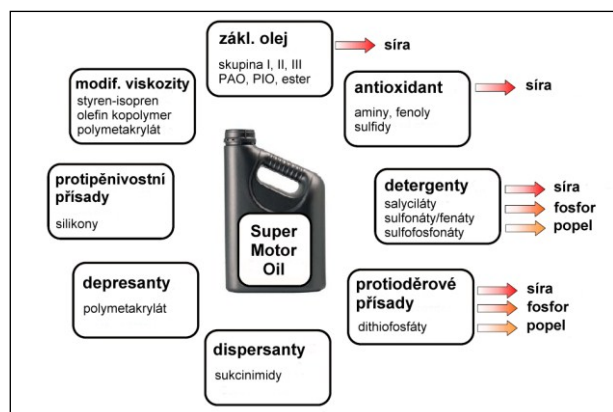
V základovém oleji jsou při výrobě rozpouštěny modifikátory viskozity a aditivační balík výkonových přísad (obr. 2). Aditivační balík obsahuje všechny pří-

sady nutné ke správné funkci oleje v motoru a zaručuje také dostatečnou životnost oleje. Na obr. 2 je uvedeno také přibližné složení aditivačního balíku. Přibližně 60 % všech aditiv tvoří dispersanty, přibližně 25 % aditivace tvoří detergenty. Tyto dva typy přísad pomáhají udržovat motor v náležitě čistotě. Zbýlých asi 15 % aditivace tvoří všechny ostatní typy přísad – protioděrové přísady, modifikátory tření, antioxidanty, depresanty, antikoroďanty, protipěnovostní přísady a další.

Na obr. 3 je uvedena bilance kritických prvků a jejich přítomnost v konkrétních aditivech. Z obr. 3 vyplývá, že pokud je třeba snížit obsah sledovaných prvků v olejích, musí se snížit obsah antioxidantů, protioděrových přísad a detergentů. Všechno jsou to aditiva důležitá pro každý motorový olej. Sledované prvky, tedy fosfor, síry a organokovy, zajišťují výkon motorového oleje, délku výměnného intervalu a životnost oleje. Pokud je jejich obsah snížen až na polovinu, nutně dochází ke zhoršení užitečných vlastností nových motorových olejů. Obsah síry vyplývající pouze z běžné aditivace je přibližně 0,35 - 0,40 % hm. Pro splnění limitního obsahu síry v low SAPS olejích je proto kromě použití hydrokrakových základových olejů nutné změnit i obsah či kvalitu aditiv, které obsahují síru [9].



Obr. 2 Složení motorových olejů



Obr. 3 Bilance kritických prvků v low SAPS olejích

Kvalitu olejů je ale nutné udržet alespoň na dosavadní úrovni, a proto je potřeba chybějící množství kritických aditiv nahradit jinými typy aditiv, které neobsahují sledované prvky. Problém ale je, že nové a stejně účinné přísady nejsou k dispozici. Běžné antioxidanty a

protioděrově působící dithiofosfáty zinku lze nahradit dithiokarbamáty, které neobsahují fosfor, ale obsahují síru a popelotvorný kov. Vysokoteplotní antioxidační účinky dithiofosfátů lze do určité míry nahradit nízkoteplotními antioxidanty fenolového a aminového typu. S náhradou protioděrových a mazivostních vlastností je to už horší, uvažuje se o použití bezpopelného glycerolmonooleátu [10]. Náhrada organokovových detergentů zatím není. Detergenty jsou nositeli alkalické rezervy motorového oleje, která neutralizuje kyselé zplodiny spalování paliva a produkty oxidace oleje. Chrání tím motor proti korozivnímu opotřebení. Důsledkem snížení obsahu detergentů jsou nižší hodnoty alkalické rezervy (TBN) nové generace olejů, což pravděpodobně negativně ovlivní životnost low SAPS olejů. Hodnoty TBN současných motorových olejů se pohybují v rozmezí 8-12 mg KOH/g, průměrně kolem 10 mg KOH/g. TBN olejů nové generace se pohybuje kolem 6 mg KOH/g. Tento propad v hodnotách TBN je příliš velký a v nové klasifikace ACEA z roku 2008 [11] jsou již definovány minimální hodnoty TBN pro specifikace ACEA A/B. Minimální hodnoty TBN jsou stanoveny i pro oleje velkoobjemových diesellových motorů v rámci všech platných specifikací ACEA Ex [11].

V současné době probíhá intenzivní výzkum v oblasti aditiv motorových olejů. Zatím známé náhrady aditiv s kritickými prvky nedosahují účinnosti tradičních přísad. Naděje se vkládají do výzkumu vzájemné kombinace různých aditiv a jejich synergického působení. V poslední době tak bylo nalezeno, že kombinace fenolických a aminových antioxidantů je mnohem účinnější než efekt jednotlivých složek. Podobné efekty se hledají i mezi dalšími aditivami.

4. Důsledky pro provoz olejů

Současný evropský trend automobilizmu spočívá ve snaze:

- zvyšovat jednotkové výkony současných motorů
- prodlužovat servisní intervaly a s tím i výměnné intervaly motorových olejů
- snižovat emisní zatížení ovzduší
- současně se pomalu mění charakter provozu, průměrná délka ujetá na jedno nastartování motoru se zkracuje

Je zcela evidentní, že tyto trendy nejsou navzájem kompatibilní a mají zásadní vliv na kvalitu motorových olejů. Mění se charakter provozu, zvyšování výkonů motorů a prodlužování servisních intervalů olejů vyžadují zvýšenou kvalitu motorových olejů a tedy také zvýšenou koncentraci výkonových aditiv [6].

Ekologické aspekty vyžadují změnu složení motorových olejů ve smyslu snižování kritických prvků, tj. sulfátového popela, fosforu a síry. Existuje nebezpečí, že snížení koncentrace těchto prvků může vést k omezení některých výkonových vlastností motorových olejů a to se neslučuje s většími nároky na motorový olej popsanými výše. Požadavky na motorový olej jsou tak navzájem ne příliš slučitelné a bude pravděpodobně

nutné zvážit další vývoj v oblasti výměnných intervalů motorových olejů [6].

Současná generace motorových olejů pro osobní vozy API SM a ACEA Cx je většinou typu mid-SAPS. Tyto oleje mají snížený obsah kritických prvků na úroveň max. 0,09 %. Paradoxní ale je, že motorové oleje low-SAPS s velmi nízkým obsahem fosforu max. 0,05 % jsou předepisovány pro použití v motorech osobních automobilů koncernu VW pro prodloužení servisních intervalů, které jsou v Evropě poměrně rozšířené. Teprve čas zřejmě ukáže, jak si oleje nové generace poradí s náročnými provozními podmínkami, zejména v dieslových motorech, kde velkou zátěž pro motorový olej představují saze ze spalování nafty.

Poděkování

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

Literatura

1. Černý J.: Recirkulace výfukových plynů a požadavky na motorové oleje. *AutoExpert* 2002, 7(11), 38-39.
2. Kozák P.: SCR - způsob dosažení emisních limitů Euro IV a Euro V u naftových motorů. Sborník 10. konference Reotrib 2004, Velké Losiny, květen 2004, str. 29-30.
3. Hesser M., Lüders H.: SCR Technology for NOx Reduction, 11th Diesel Engine Emissions Reduction Conference, Chicago, August 2005.
<http://www1.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/resources/proceedings/index.html> (leden 2010)
4. Bünemann T.F.: What is the Background for Low SAPS Crankcase Oils? 38th Scientific symposium Lubricants 2005, October 2005, Rovinj, p. 6.
5. Bardacz E.A.: Future Engine Fluids Technologies: Durable, Fuel-Efficient, and Emissions-Friendly. 11th Diesel Engine Emissions Reduction Conference, Chicago, August 2005.
<http://www1.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/resources/proceedings/index.html> (leden 2010)
6. Mainwaring R., Brett P.: Lubricants and Exhaust Aftertreatment: An ATIEL Perspective.
<http://www.atiel.org/presentations.htm> (leden 2010)
7. Burnett P.J., Machatschek F., Beviere S., Colbourne D., Leonhardt H., Selby K.: Meeting the Challenges of Lubricating Low Emission Heavy Duty Diesel Engines. EngineExpo 2005, Stuttgart, May 2005.
http://www.engine-expo.com/05engine_conf/pres/day1/burnett.pdf (leden 2010)
8. Fisher A., McCabe M.: European Automotive Lubricant Trends and Impact on Base Oil Requirements. UEIL Conference 'Base Fluids Today and Tomorrow', October 2005, Rome.
9. Peckham J.: Lubes sulfur, ZDTP second only to ULSD impact on NOx traps. *Diesel Fuel News*, July 7, 2003.

10. Taylor R.I., Mainwaring R., Mortier R.M.: Engine Lubricant trends Since 1990. *Proc. IMechE, Part J, J. of Engineering Tribology* 219(3) (2005) 331-346.
11. ACEA European Oil Sequences. ACEA, 2008.

Summary

Jaroslav Černý

Department of Petroleum Technology and Alternative Fuels, Technická 5, 16628 Prague 6, Czech Republic

The impact of emission limits for motor oil

The paper refers about actual emission limits for exhaust gases of passenger cars as well as heavy duty vehicles. There are shown several ways how to fulfil the requirements of the Euro limits by using exhaust catalysts and traps. The main aim of the paper is focused on composition and quality of engine oils that should meet some necessary properties to maintain sufficient lifetime of exhaust catalysts and filters. The most important parameters of recent engine oils are contents of phosphorus and sulphur and amount of sulphate ash.