

VYUŽITÍ VYSOKOSÍRNÝCH TOPNÝCH OLEJŮ JAKO LODNÍHO PALIVA

Aleš Vráblik, Nikola Bringlerová, José M. Hidalgo, Radek Černý

*Výzkumný ústav anorganické chemie, a.s. – UniCRE-EFFRET, Chempark Litvínov, 436 70 Litvínov, Česká republika
Ales.Vrablik@vuanch.cz*

Přestože není Česká republika přímořským státem, mají zde produkované zbytkové vysokosírné topné oleje velký potenciál uplatnění v oblasti lodních (námořních) paliv. Problematika lodních paliv doznala v poslední době razantních změn a tato práce nabízí komplexní pohled na celkovou situaci včetně aktuální legislativy v oblasti maximálního povoleného obsahu síry a nejnovějších trendů pro splnění požadovaných parametrů s ohledem na nedostatek a vysokou cenu nízkosírného lodního paliva. Diskutována je také problematika kvalitativních změn topných olejů, které se projevují v průběhu dlouhodobého skladování či přepravy. Dále je představena nová metoda, s jejíž pomocí lze identifikovat nekompatibilní směsi topných olejů a předjet tak technologickým potížím během finálního zpracování či případným reklamacím z důvodu nevyhovující kvality oleje.

Klíčová slova: topný olej, lodní palivo, stabilita, kompatibilita, viskozita

Došlo 21. 05. 2015, přijato 21. 6. 2015

1. Úvod

Produkce topných olejů zaznamenává v posledních letech postupný pokles, který je spojen s větší efektivitou zpracování ropných produktů. V současné době představují topné oleje v rámci České republiky méně než 1 % z celkového množství na trh dodaných rafinérských produktů v roce 2014 [1]. České rafinérie využívají pro hlubší zpracování ropných zbytků fluidní katalytické krakování a termické krakování a produkují značné množství topných olejů. V roce 2014 se jednalo o produkci celkem 135 kt topných olejů, z čehož 51 kt představovaly topné oleje vysokosírné [1]. Z důvodu zpřísnujících se legislativních požadavků na maximální obsah síry, a také vzhledem k poklesu ceny zemního plynu, je čím dál větším problémem uplatnit vysokosírné topné oleje jako elektrárenské palivo podle ČSN 65 7991 [2].

Alternativním uplatněním vysokosírných topných olejů je jejich využití jako lodního (námořního) paliva, které však musí odpovídat specifikaci podle mezinárodní normy ISO 8217 [3].

V souvislosti se stále se zpřísnující ochranou životního prostředí, a s tím spojeným celosvětovým trendem snižování obsahu síry v motorových palivech, však došlo s účinností od 1. 1. 2015 k plánovanému legislativnímu omezení maximálního možného obsahu síry i v lodních palivech. Uvedené legislativní změny platí pro prostor označovaný jako „Sulphur Emission Control Area“ (SECA) v souladu s nařízením 2012/33/EU a jeho následnou implementací do národních právních předpisů [4].

SECA je oblast, v rámci které jsou striktně dodržovány předepsané limity profilových nežádoucích látek, jakými jsou např. oxidy síry (SO_x), oxidy dusíku (NO_x), látka poškozující ozonovou vrstvu (ODS – Ozone-depleting Substances) a v neposlední řadě rovněž těkavé organické sloučeniny (VOCs – Volatile Organic Compounds). V roce 1997 byla k mezinárodní konvenci,

týkající se prevence znečištění životního prostředí námořní dopravou (MARPOL – Marine Pollution), zveřejněna příloha VI (známá jako Annex VI), která se vztahuje k prevenci znečištění ovzduší vlivem námořní dopravy. Podle údajů zveřejněných International Maritime Organization (IMO) vešla příloha VI v platnost dne 19. 5. 2005 a dále byla revidována v roce 2008. Verze z roku 2008 obsahuje právě striktnější limity pro maximální možný obsah síry a vešla v platnost dne 1. 7. 2010 [5].

Oblast označovaná jako SECA zahrnuje Severní moře, Baltské moře, průliv La Manche a obě pobřeží podél Severní Ameriky. Dále se zvažuje, zda je možné často diskutované začlenění oblasti Středozemního moře, které je v současné době charakterizováno jako oblast „mimo“ SECA. Již zmiňovaná nejčerstvější změna v maximálním obsahu síry není změnou jedinou. V dalším kroku dojde ke snížení limitní hodnoty pro oblast „mimo“ SECA, a to ze současných 3,50 % hm. na 0,50 % hm. (tab. 1) [5].

Tab. 1 Limitní hodnoty obsahu síry pro lodní paliva [5]

Tab. 1 The sulphur limits for the marine fuels [5]

Oblast SECA		Oblast „mimo“ SECA	
Účinnost	max. S [% hm.]	Účinnost	max. S [% hm.]
od 1. 7. 2010	1,50	do 1. 1. 2012	4,50
do 1. 1. 2015	1,00	do 1. 1. 2020	3,50
od 1. 1. 2015	0,10	od 1. 1. 2020	0,50

Podle dostupných informací bude bez dalších investic do nových technologií pouze 10 % evropské produkce lodních paliv splňovat požadavky na maximální obsah síry 0,50 % hm. (pro oblast „mimo“ SECA) od roku 2020 [6]. Diskutuje se rovněž možnost odsunutí změny pro oblast „mimo“ SECA z roku 2020 na rok 2025, nicméně Sykes a Kotlomin [7] uvádějí, že tato

změna s největší pravděpodobností skutečně nastane již v roce 2020.

Řešením vzniklé situace může být, mimo používání nízkosírného topného oleje (LSFO), rovněž použití alternativních paliv, jakými jsou například zkapalněný zemní plyn (LNG – Liquefied Natural Gas), vodík, methanol či různá biopaliva [8].

V souvislosti se zaváděním LNG jako nízkosírného lodního paliva dochází v řadě přístavů k úpravám – přestavbám stávající infrastruktury tak, aby bylo umožněno používání LNG jako námořního paliva. Ke zmiňovaným úpravám dochází především v přístavech lokalizovaných v severní části Evropy (Skandinávský poloostrov). Většina přístavů je přestavována na tzv. „Truck to Ships“ LNG bunkering, který umožňuje čerpání paliva LNG z cisterny přímo do lodní nádrže. Jako levnější možnost je rovněž k dispozici remorkérová varianta. Ta spočívá v upravené plovoucí plošině, na kterou se vejde až šest automobilových cisteren přepravujících LNG. Plošina je pak tlačena remorkérem k příslušné lodi, do jejíž nádrže je LNG přečerpáno bez nutnosti zajištění do přístavu [9].

Zavádění LNG jako lodního paliva s sebou však přináší celou řadu bezpečnostních opatření, která musí splňovat jak přístavy, tak jednotlivá plavidla. Další nevýhodou zavádění tohoto typu paliva jsou nemalé investice, které jsou spojeny s přestavbou plavidel. Teplota zkapalněného zemního plynu jako kryogenního paliva se pohybuje kolem $-162\text{ }^{\circ}\text{C}$ při atmosférickém tlaku. Největší náklady jsou tedy spojeny s výstavbou skladovacích nádrží (sférické či cylindrické nízkotlaké tanky), které musí být dostatečným způsobem izolovány. Tyto nádrže musejí být rovněž z bezpečnostního hlediska vybavené příslušnými senzory pro eventuální únik plynu z důvodu havárie. Další nevýhodou je nedostatek prostoru na lodích. Nádrže uzpůsobené pro skladování LNG jsou zpravidla 3 – 4 x větší než srovnatelné nádrže určené pro skladování diesellového paliva [8].

Jak je uvedeno výše, tak jako další alternativní paliva připadají v úvahu rovněž vodík, methanol či biopaliva. Použití vodíku by řešilo problém s limitujícím obsahem síry, avšak v současné době jsou palivové články tohoto charakteru používány výhradně pro vojenské účely jako ponorkové palivo či palivo pro bezpilotní malé čluny. Lepší variantou se zdá být použití methanolu. Methanol by umožňoval použití stávající infrastruktury bez nutnosti větších investic, rovněž i vznikající emise NO_x by představovaly nižší hodnoty, než tomu je při spalování konvenčního paliva. Využití biopaliv je rovněž možné, a to i ve formě přídavku do stávajícího paliva. Je však nezbytně nutné ověření kompatibility a rovněž stability během skladování. Používání biopaliv a paliv z nich odvozených se rovněž neobejde bez investičních nákladů do úpravy spalovacího zařízení [9].

Pravděpodobně schůdnějším řešením současných legislativních požadavků je použití alternativních technologií [10]. Nabízí se odsíření spalin přímo na palubě lodi (tzv. on-board scrubbing). Použití efektivního odsí-

ření by umožnilo i nadále spalovat lodní paliva s vyšším obsahem síry, než udává Annex VI. S touto možností počítá i nařízení Evropské Unie [4], ve kterém je uvedena tabulka ekvivalentních hodnot emisí pro jednotlivé úrovně povoleného obsahu síry v příloze I (tab. 2).

V souvislosti s touto alternativou by se pravděpodobně staly zbytečnými namátkové kontroly, při kterých je odebrán vzorek paliva přímo z lodní nádrže, aby mohl být dále vyhodnocen z hlediska splnění maximálního obsahu síry.

Tab. 2 Ekvivalentní hodnoty emisí pro jednotlivé úrovně povoleného obsahu síry [4]

Tab. 2 The equivalent emission values for the emission abatement [4]

Obsah síry [% hm.]	Poměr emisí SO ₂ [mg·kg ⁻¹] / CO ₂ [% obj.]
3,50	151,7
1,50	65,0
1,00	43,3
0,50	21,7
0,10	4,3

Technologii odsíření spalin lze rozdělit do čtyř hlavních skupin na tzv. open-loop, closed-loop, kombinaci obou předchozích; zmiňovaná je rovněž tzv. suchá technologie [9]. Ekonomicky nejdostupnější (nejnižší pořizovací náklady a nejlevnější provoz) je technologie otevřeného typu (open-loop). Tato technologie využívá k provozu mořskou vodu, která obsahuje potřebné hydrogenuhličitanu a oxid uhličitý pro efektivní odstranění (vymytí) sloučenin síry ze spalin. Nevýhodou tohoto systému z ekologického pohledu je vracení odpadní vody zpět do cirkulačního proudu mořské vody. Odpadní voda je podrobena pouze hrubému čištění, při kterém jsou odstraněny mechanické nečistoty a těžké kovy, končící v odkalovací nádrži. Otázkou tedy zůstává, zda bude vznikající odpadní voda nějakým způsobem limitována obsahem nežádoucích polutantů, případně jak bude tento proud monitorován. IMO v této otázce odkazuje na protokol WDF (EU Water Framework Directive), kde jsou uvedeny povolené obsahy jednotlivých polutantů, nicméně může nastat situace, kdy jednotlivé státy zpřísní či zcela zakáží vypouštění odpadní vody prostřednictvím interních legislativních předpisů [11]. V potaz musí být rovněž brán i fakt, že mořská voda v severních oblastech (např. severní část Baltského moře), není vhodná pro tento typ použití z důvodu nízké alkality a musela by se dále upravovat přídavkem příslušných chemikálií, což by sekundárně zvýšilo provozní náklady [9].

Dražší variantou (z hlediska jak pořizovacích, tak provozních nákladů) je varianta uzavřeného systému (closed-loop). Tento systém využívá uzavřený okruh promývací vody, do které je nutné přidávat příslušné chemikálie (např. NaOH), přičemž je systém optimalizován tak, aby využíval co nejmenší objem proplachovací vody co nejefektivněji. Nevýhodou tohoto systému

je generace poměrně velkého množství nežádoucího nebezpečného odpadu v odkalovací nádrži, kterou je nutné pravidelně vyprazdňovat a její obsah nákladně likvidovat [9].

Kombinací předchozích dvou variant vzniká tzv. hybridní systém (tzv. hybrid scrubber), který lze podle potřeby provozovat buď jako otevřený, či jako uzavřený systém. V oblastech, kde není povoleno použití otevřeného systému anebo mořská voda není vhodná z hlediska chemického složení k danému účelu, lze tento systém přepnout do uzavřeného módu. V ostatních oblastech lze používat klasický otevřený systém a vyhnout se tak produkci nadbytečného odpadního kalu [9]. Průměrné pořizovací ceny odsiřovacích technologií se pohybují okolo 3 mil EUR pro malá plavidla a pro velké lodě ceny dosahují až 12 mil EUR [7]. Ačkoliv jsou uvedené ceny pro řadu dopravců astronomické, současná situace po zavedení přísnějších limitů od 1. 1. 2015 naznačuje, že je to jedna z mála možností jak splnit příslušné limity a přitom stále využívat vysokosírné palivo. Předpokládá se, že se scrubber technologie stane postupem času rutinní záležitostí a dojde k jejímu zlevnění [9].

V důsledku zmiňovaných legislativních změn lze také očekávat částečný odklon od těžkého vysokosírného paliva (HSFO) a jeho postupné nahrazení lehkými nízkosírnými palivy, jakými jsou například plynový olej (marine gas oil - MGO) nebo diesel (marine diesel oil - MDO) využitelný pro námořní dopravu [8]. V této souvislosti bude však nezbytné částečně upravit či obměnit lodní palivové systémy. Zmiňovaná nízkosírná paliva nemají takový lubrikační efekt, jako doposud používaná těžší – vysokosírná paliva, což může přinést problémy zvláště u dvoutaktních motorů. Alternativním řešením je přidávání lubrikačních aditiv do lehčích paliv, nicméně opět se v tomto případě jedná o zvyšování provozních nákladů [9].

European Community Ship-owners Associations (ECSA) zaslala otevřený dopis Evropské komisi, ve kterém žádala o rozumné zavádění legislativních omezení do praxe. ECSA rovněž ve svém dopise navrhovala jako vhodnou alternativu dvouletý odklad pro dostatečnou časovou rezervu pro zavádění příslušných technologií do praxe. Rovněž byl ve zmiňovaném dopise zdůrazněn posun významu legislativních omezení, který se za dané situace (dle ECSA) stane kontraproduktivním. Kontraproduktivnost je zde vysvětlována omezením lodní dopravy z důvodu zvyšujících se provozních nákladů a přesun nákladní dopravy zpět na pozemní komunikace. Podle Euro Petroleum Consultants (UK) zvýší používání nízkosírných lehčích paliv (MGO) celkové náklady na lodní dopravu v průměru o 20 - 28 % [7].

Z příslušných orgánů bylo organizací ECSA na tento dopis odpovězeno negativně ve smyslu dvouletého odkladu platnosti omezení. Zamítnutí žádosti bylo zdůvodněno dostatečným časovým horizontem pro přípravu na toto omezení (cca 8 let, omezení bylo poprvé zveřejněno v roce 2006) a rovněž spravedlivým přístupem ke

všem plavebním společnostem. Některé plavební společnosti již totiž do své infrastruktury investovaly nemalé finanční prostředky z důvodu odpovědného přístupu k očekávanému legislativnímu omezení a jakýkoliv odklad by tudíž pro ně znamenal nespravedlivé znevýhodnění.

Otázkou ovšem zůstává systém kontroly dodržování příslušných legislativně stanovených limitů. V současné době probíhají namátkové odběry používaného paliva přímo z lodních nádrží. Při takovéto analýze není složité stanovit celkový obsah síry a zjistit tak, zda dané plavidlo dodržuje předepsané limity či nikoliv. Při používání odsiřovacích technologií (scrubbers) bude potřebný monitoring o něco složitější. Objevují se informace o zavádění jakýchsi senzorů (v blízkosti přístavů či satelitně kontrolované), které budou schopny charakterizovat vznikající zplodiny spalování [9]. Další zaváděnou technologií pro monitoring používaného paliva může být sledování teploty palivového potrubí, pomocí které lze usoudit, zda je v zařízení používán těžký topný olej (HFO) či palivo na bázi plynového oleje (MGO) [9].

Z výše uvedené studie vyplývá, že možnost využití vysokosírného topného oleje coby lodního paliva stále trvá, a že i nadále bude zaujímat poměrně velký podíl tuzemské produkce topných olejů. Vzhledem k tomu, že je topný olej v případě použití jako lodní palivo transportován na větší vzdálenosti, zpravidla do velkých přístavů lokalizovaných v severní či západní Evropě, je nezbytné zajistit jeho stabilitu či kompatibilitu tak, aby nedocházelo k nežádoucím kvalitativním změnám během přepravy.

Důležitými parametry pro hodnocení topného oleje, které vycházejí z příslušné normy [3], jsou například jeho hustota, viskozita či obsah nerozpustných látek, které mohou způsobit technologické potíže při zpracování či dlouhodobějším skladování (přepravě). Na základě těchto parametrů je topný olej kategorizován a rozřazen do příslušných cenových map.

V přírodních podmínkách jsou jednotlivé složky ropy v rovnovážném koloidním systému. V důsledku fyzikální či chemické úpravy dochází k narušení stability systému, což může mít za následek celkovou nestabilitu spojenou s vysrážením asfaltenů, oddělení fází či sedimentací. Celková doba výroby, přepravy a zpracování má vliv na stabilitu ropných produktů [12]. Stabilitu topných olejů do jisté míry rovněž charakterizuje jejich vysoká viskozita či bod tuhnutí [13].

Těžká motorová paliva vyrobená smícháním vakuových zbytků ze sekundárních procesů s destilačními zbytky mohou být nestabilní a v průběhu skladování může dojít k nárůstu bodu tuhnutí o 4 až 15 °C. Předpokládá se, že nárůst bodu tuhnutí při skladování je způsoben změnou interakce parafinických uhlovodíků, pryskyřic a asfaltenů. Při těchto reakcích dochází k formování pevnějších krystalických struktur [14].

Z odborné literatury vyplývá, že vysoké obsahy asfaltenů jsou jednou z příčin nestability ropných produktů (topných olejů). Během procesu krakování či

visbreakingu dochází ke změnám ve vnější struktuře molekul asfaltenů a může tak docházet k tvorbě sedimentu a vzniku nestabilních struktur [15]. Příprava topného oleje z těžkých zbytků [16] potom může přinášet problémy se stabilitou asfaltenů. Stabilita asfaltových micel závisí na celé řadě faktorů, jakými jsou například: schopnost peptizace asfaltového jádra, peptizační síla přítomných pryskyřic, relativní obsah asfaltenů a pryskyřic či aromaticita olejové fáze [16]. Spencer rovněž uvádí, že přídavek lehkých parafinů k oleji způsobí destabilizaci micelové struktury způsobené desorpce či rozpuštěním pryskyřic vedoucí k agregaci a následujícímu vysrážení asfaltových komponent. Tento proces je ovlivněn zvoleným ředícím poměrem [16].

Nutno rovněž podotknout, že za předpokladu splnění požadavků pro topné oleje by se při míchání topných olejů mělo dbát na doporučení ohledně minimalizace množství použitých ředících složek [17].

Podle normy ISO 8217 lze stabilitu topných olejů hodnotit pomocí stanovení celkového obsahu sedimentů horkou filtrací [18], respektive s využitím procedury, která zahrnuje rovněž proces zrychleného stárnutí [19]. Procedury zrychleného stárnutí [19] je možné rozdělit na (A) TSP (Total Sediment Potential) – termické stárnutí; a na proceduru (B) TSA (Total Sediment Accelerated) – chemické stárnutí. Během stanovení TSP je vzorek ponechán po dobu 24 hodin v olejové lázni při 100 °C s následnou filtrací podle ISO 10307-1. Podstata procedury (B) TSA spočívá ve srážení především asfaltenů n-hexadekanem (cetanem) s následnou filtrací rovněž podle ISO 10307-1. Podle ISO 8217 lze použít obě procedury, nicméně jako referenční bude v případě pochybností využita metoda TSP [3].

Kromě výše uvedené metody lze stabilitu topných olejů hodnotit řadou dalších metod - např. pomocí Spot Testu [20], který sice není normovaným parametrem, ale bývá často používán s ohledem na svou jednoduchost a rychlost. V rámci tohoto testu je kapka topného oleje přenesena na filtrační papír, který je následně umístěn na jednu hodinu do sušárny, nastavené na 100 °C. Výsledná skvrna (spot) je vizuálně hodnocena a zařazena do jedné z pěti kategorií, kde je homogenní (kompatibilní) skvrna označena jako 1, naproti tomu skvrna s jasně definovaným tmavým středem, který může obsahovat pevné částičky, nese označení 5.

Vzhledem k tomu, že viskozita topného oleje patří mezi normované kvalitativní parametry, zabývali jsme se v této práci vyvinutím jednoduché metody, která by umožnila hodnotit stabilitu / kompatibilitu topného oleje na základě jejich hodnot. Podstatou experimentální části této práce je ověření vhodnosti naší vyvinuté metody k posouzení kompatibility laboratorně připraveného topného oleje, a to na základě stanovení dynamické viskozity v různých vrstvách připraveného topného oleje. Při zjištění rozdílných dynamických viskozit v jednotlivých vrstvách s pomocí vyvinuté metody dojde k identifikaci nekompatibilního topného oleje, který může vykazovat

kvalitativní změny během přepravy a způsobovat následné technologické potíže během dalšího zpracování.

2. Experimentální část

2.1. Výchozí materiál

Topný olej byl laboratorně připraven s použitím atmosférické či vakuové zbytkové frakce a vhodné ředící složky na bázi plynového oleje. Ředící poměry byly upraveny tak, aby výsledný topný olej odpovídal požadavkům ISO 8217 [3].

2.2. Analytické metody

Dynamická viskozita byla stanovena s použitím rotačního vřetenového viskozimetru (Brookfield, USA) podle ČSN EN 13302 [21]. Opakovatelnost stanovení je dána maximální odchylkou dvou nezávislých měření, která činí 5 % v jednom případě z dvaceti.

2.3. Identifikace nekompatibilní směsi

V prvním kroku byla změřena dynamická viskozita homogenizovaného, čerstvě připraveného topného oleje. Topný olej byl rovnoměrně rozdělen a následně skladován ve dvou nádobách (označených 1 a 2) za stejných podmínek (30 dní, 25 °C). Nádoba č. 1 byla ponechána bez jakéhokoliv zásahu a sloužila jako referenční. Z nádoby č. 2 byl na konci skladování odebrán vzorek z vrchní části (horní třetina objemu) nádoby pro stanovení dynamické viskozity.

Referenční vzorek z nádoby 1 i vzorek odebraný z vrchní vrstvy v nádobě 2 byly důkladně homogenizovány a byla u nich stanovena dynamická viskozita. Nekompatibilní směs topného oleje lze identifikovat na základě porovnání stanovených viskozit s využitím rovnice (1):

$$\eta_{rel} = \frac{\eta_1 - \eta_2}{\eta_1} \cdot 100 \% \quad (1)$$

kde

η_{rel} je relativní změna dynamické viskozity v %;

η_1 je dynamická viskozita referenčního vzorku z nádoby 1;

η_2 je dynamická viskozita vzorku z nádoby 2 (z horní třetiny objemu)

Nekompatibilní směs topného oleje je charakterizována tím, že relativní změna viskozity jednotlivých vrstev přesahuje hodnotu 5 %.

3. Výsledky a diskuse

Předpokladem této práce je, že u nekompatibilní směsi dochází k rozvrstvení jednotlivých částí neboli oddělení jednotlivých komponent topného oleje během přepravy či skladování. V tomto případě je složka s nižší viskozitou (ředící složka) obsažena ve vrchních vrstvách skladované směsi topného oleje a složka s vyšší viskozitou tvoří spodní vrstvu. U složky s nižší viskozitou nastává riziko, že vlivem skladovací teploty dojde k jejímu částečnému odpaření. Při opětovné ho-

mogenizaci pak směs topného oleje vykazuje vyšší dynamickou viskozitu.

V laboratorních podmínkách bylo připraveno deset směsí – topných olejů (dále označeny A až J), které byly podrobeny testování kompatibility během dlouhodobého skladování. Skladovací podmínky byly pro všechny připravené topné oleje srovnatelné, jednalo se o teplotu 25 °C, temno, nádoby nebyly hermeticky uzavřeny – byly pouze těsně zakryty alobalem. Uvedená teplota byla zvolena tak, aby se eliminovala změna viskozity jednotlivých vzorků z důvodu částečného odpaření ředící složky za vyšších teplot. Důvodem nadměrného odpařování ředící složky může být rovněž fakt, že nevhodně zvolená skladovací teplota převyšuje počáteční teplotu destilace ředící složky.

U jednotlivých laboratorně připravených topných olejů byla stanovena jejich dynamická viskozita při 100 °C (tab. 3). Výchozí směs představuje čerstvě namíchaný topný olej, který byl řádně homogemizován a následně rozdělen do nádob č. 1 a 2.

Tab. 3 Topné oleje a hodnoty dynamických viskozit při 100 °C [mPa·s]

Tab. 3 The Fuel oils and the values of their dynamic viscosity at 100 °C [mPa·s]

Topný olej	Výchozí směs	Vzorek 1	Vzorek 2
A	55,3	55,4	53,9
B	55,0	55,1	54,2
C	55,1	55,5	51,9
D	54,9	55,1	54,5
E	55,0	55,3	55,1
F	54,8	55,2	50,2
G	55,2	55,5	53,8
H	55,1	56,0	51,3
I	55,0	55,6	54,1
J	54,9	55,2	54,0

Z výsledků uvedených v tab. 3 lze vypočítat s využitím rovnice (1) relativní změnu viskozity (tab. 4), pomocí které lze identifikovat nekompatibilní topný olej.

Tab. 4 Relativní změna dynamické viskozity

Tab. 4 The relative change of the dynamic viscosity

Topný olej	η_{rel} [%]
A	2,7
B	1,6
C	6,5
D	1,1
E	0,4
F	9,1
G	3,1
H	8,4
I	2,7
J	2,2

Jako nekompatibilní směsi (topné oleje) byly námi vyvinutou metodou identifikovány vzorky označené jako C, F a H, u kterých činila relativní změna naměřených viskozit více než 5 %. Zbylé vzorky nevykazovaly větší tendenci k separaci jednotlivých komponent a neměly by činit problémy během dlouhodobého skladování či transportu.

Připravené topné oleje byly rovněž charakterizovány s využitím kapkové zkoušky podle ASTM D 4740 (Spot test) [20]. Vzorky řady 1 byly zařazeny do kategorie 3 a 4, kdy měl střed vzniklé kapky podstatně tmavší barvu, než její okraj. U vzorků řady 2 došlo ke změně vzhledu skvrny u zmiňovaných topných olejů, označených jako C, F a H, kde středová skvrna nebyla již tak výrazně odlišena. U ostatních vzorků se v tomto ohledu neprojevovala znatelná změna. Výsledky Spot testu potvrzují předchozí zjištění, že právě u těchto tří vzorků došlo k separaci jednotlivých komponent, a tím ke změně jejich kvality.

4. Závěr

Využití vysokosírných topných olejů jako lodního paliva je stále aktuální záležitostí, protože při využití technologií (scrubber technologie) pro odstranění oxidů síry ze spalin bude i nadále možné používat palivo s vyšším obsahem síry a přitom dodržovat zpřísněné legislativní požadavky.

S ohledem na delší periodu skladování a následný transport produkovaných topných olejů na místo jejich dalšího zpracování je nezbytné dbát na stabilitu a kompatibilitu jednotlivých směsí.

V této souvislosti byla představena jednoduchá, ale přitom efektivní metoda, s jejíž pomocí lze identifikovat potenciálně nekompatibilní topné oleje. V laboratorním měřítku byly připraveny různé topné oleje a následně charakterizovány z hlediska stability (kompatibility jednotlivých složek). Tři směsi z deseti připravených byly označeny jako rizikové s tím, že během jejich dlouhodobého skladování nebo přepravy může dojít k separaci jednotlivých komponent, tzv. rozvrstvení.

V reálném měřítku bude hrát důležitou roli rovněž teplota skladování, zda se jedná o permanentně míchanou směs či nikoliv a v neposlední řadě také možnost přístupu vzduchu („dýchání do atmosféry“) do skladovacích či transportních prostor.

Poděkování

Tato práce vznikla na infrastruktuře podpořené z prostředků projektu UniCRE, který je financován z prostředků Evropského fondu pro regionální rozvoj EU a státního rozpočtu ČR.

Literatura

1. Ropa, ropné produkty – bilanční přehled za rok 2014. MPO ČR, dostupné z: <http://www.mpo.cz/dokument157142.html>.

2. ČSN 65 7991:2005 Ropné výrobky – topné oleje – technické požadavky a metody zkoušení.
3. ISO 8217:2012 Petroleum products — Fuels (class F) — Specifications of marine fuels.
4. Vyhláška č. 154/2014 Sb., kterou se mění vyhláška č. 312/2012 Sb., o stanovení požadavků na kvalitu paliv používaných pro vnitrozemská a námořní plavidla z hlediska ochrany ovzduší.
5. International Convention for the Prevention of Pollution from Ships (MARPOL) – Annex VI.
6. Sykes L. (2013) Hydrocarbon Engineering, November 2013: 12-20.
7. Sykes L, Kotlomin V. (2014) Hydrocarbon Engineering, November 2014; 12-16.
8. Kolwzan K., Narewski M. (2012) Latvian Journal of Chemistry, 4: 398 – 406.
9. World Bunkering – Special Convention Edition, 2014.
10. The Marine Environment Protection Committee. <http://www.imo.org/MediaCentre/MeetingSummaries/MEPC/Pages/Default.aspx>
11. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council establishing a framework for the Community action in the field of water policy.
12. Chang, S. H., & Robinson, P. R. (2006) Practical Advances in Petroleum Processing. New York: Springer.
13. Singh, I., Kapoor, M., & Ramaswamy, V. (1991) Fuel, 70: 195-199.
14. Angle C. W., Long Y., Hamza H., Lue L. (2006) Fuel, 85: 492 – 506.
15. Vermeire, M. B. (2007). Everything You Need to Know About Marine Fuels. Ghent: Chevron Global Marine Products.
16. Spencer, E. T. (1998) Fuel, 77: 821-828.
17. Stratiev, D., Dinkov, R., Petkov, K., Kirilov, K. (2008) Oil & Gas Journal, 106: 46-49.
18. ISO 10307-1:2009 Petroleum products – Total sediment in residual fuel oils – Part 1: Determination by hot filtration.
19. ISO 10307-2:2009 Petroleum products – Total sediment in residual fuel oils – Part 2: Determination using standard procedures for ageing.
20. ASTM D 4740 Standard Test Method for Cleanliness and Compatibility of Residual Fuels by Spot Test.
21. ČSN EN 13302:2010 Asfalty a asfaltová pojiva - Stanovení dynamické viskozity asfaltových pojiv rotačním vřetenovým viskozimetrem.

Summary

A. Vráblik, N. Bringlerová, J. M. Hidalgo, R. Černý

Research Institute of Inorganic Chemistry – UniCRE-EFFRET, 436 70 Litvinov, Czech Republic

The Use of High-Sulphur Fuel Oils as a Marine Fuel

Although the Czech Republic is not a coastal state, the high-sulphur fuel oils which are produced there have a great potential for application in the field of marine fuels. The issue of marine fuels has gone through dramatic changes recently. This work deals with detailed overview of the overall situation, including the current legislation connected with the maximum permitted sulphur content. The latest trends to achieve the required characteristics with regard to the lack as well as the high price of low-sulphur marine fuel are mentioned. The problematic of qualitative changes in the fuel oils that can take place during the long term storage is discussed as well. Furthermore, the new method for the identification of the incompatible fuel oils is presented. The problems with stability could be prevented using this method.