

HODNOCENÍ STABILITY NÁMOŘNÍCH PALIV POMOCÍ MIKROSKOPU

Aleš Vráblík, Karolína Jaklová, Nikola Bringerlová, Dominik Schlehöfer, Radek Černý

*Unipetrol výzkumně vzdělávací centrum, a.s., Areál Chempark, 436 70, Litvínov – Záluží 1,
e-mail: Ales.Vrablik@unicre.cz*

Stabilita námořních paliv patří dlouhodobě mezi často diskutovaná témata. V posledních letech byl tento fakt ještě umocněn společně s blížícím se snížením maximálního možného obsahu síry v námořních palivech (tzv. sulphur cap), a to z původních 3,5 % hm. na současných 0,5 % hm. Nový limit platí pro otevřená moře a oceány (tzv. deep sea) od 1. 1. 2020. Od tohoto data je celá řada námořních paliv produkována jako směs dvou a více různorodých komponent tak, aby byl splněn předepsaný limit obsahu síry. Nárůst množství nově používaných ředicích složek však zvyšuje pravděpodobnost zhoršení stability či kompatibility finálního paliva. Z tohoto důvodu je pro nadcházející období klíčová dostupnost vhodných analytických metod pro hodnocení či predikci výsledné stability. Jako standardní metoda je však v souladu s ISO 8217a ve spojitosti se stabilitou definován pouze celkový obsah sedimentů po stárnutí. Tato metoda není zcela bezproblémová a vhodná pro všechny typy námořních paliv, proto jsme se zabývali možností použití mikroskopické analýzy. Sada vzorků námořních paliv byla hodnocena pomocí optického mikroskopu a získané výsledky byly zpracovány a korelovány s dalšími vybranými kvalitativními parametry. Mikroskopická analýza se ukázala jako vhodná metoda pro testování stability námořních paliv. Tuto metodu lze, v kombinaci se standardně používanými metodami, použít pro velmi rychlé vyhodnocení, a to jak v průmyslových, tak ve výzkumných laboratořích.

Klíčová slova: námořní palivo, stabilita, mikroskopická analýza, celkový obsah sedimentů

Došlo 15. 05. 2020, přijato 15. 06. 2020

1. Úvod

V souvislosti s plánovanou změnou maximálního obsahu síry v námořních palivech, byla často diskutována nutnost aktualizace kvalitativních požadavků, které jsou uvedeny v ISO 8217 [1]. K této aktualizaci však dosud nedošlo a k výše uvedené normě byl ve druhé polovině roku 2019 pouze zveřejněn dodatek, který je označen jako ISO/PAS 23263:2019 [2]. Ve zmíněném dodatku nejsou uvedeny žádné nové specifikace či limitní parametry, pouze se zde uvádí stálá platnost ISO 8217 s odkazem na provedenou studii ISO / CONCAWE [3].

V této studii je kladen důraz především na hodnocení kompatibility a stability nově produkováných paliv po roce 2020, což je v souladu s již dříve publikovanými predikcemi očekávaného vývoje [4 - 6]. Stabilita námořních paliv je definována jako odolnost vůči rozkladu a srážení asfaltenických kalů, přestože jsou vystavena působením vlivů, jakými jsou tepelné namáhání při manipulaci a skladování za běžných provozních podmínek. Kompatibilitou je pak rozuměna schopnost mísení dvou a více paliv v definovaném poměru bez prokazatelného důkazu separace materiálu, která by mohla následně vést k tvorbě několika fází. K tomuto jevu dochází např. při flokulaci, kdy rozptýlené částice asfaltenů tvoří větší shluky, což má za následek tvorbu a usazování kalů. Výše zmíněná studie [3] rovněž definuje tzv. rezervu stability, která je chápána jako schopnost oleje udržovat asfaltenu v peptizovaném (kolooidně dispergovaném) stavu, což zabraňuje jejich flokulaci.

Pro hodnocení stability námořních paliv se nejčastěji využívá metoda stanovení celkového obsahu sedimentů po stárnutí, která je rovněž uvedena ve specifi-

kační normě ISO 8217. Stárnutí lze provést dvěma způsoby, buď se jedná o termické stárnutí a stanovení celkového sedimentu TSP (Total Sediment Potential), nebo o tzv. chemické stárnutí a stanovení parametru TSA (Total Sediment Accelerated). Oba tyto parametry se stanovují podle normy ISO 10307-2 [7], která zahrnuje obě zmíněné procedury. Principem metody je filtrace analyzovaného vzorku při teplotě 100 °C přes dvojici filtrů ze skleněných vláken. Po stanovení se vypočítá hmotnostní bilance materiálu, který zůstal na vrchní straně horního filtru. Při termickém stárnutí je vzorek před filtrací ponechán v olejové lázni ohřívané na 100 °C po dobu 24 hodin, při chemickém stárnutí se vzorek před filtrací sráží definovaným způsobem přidávkem n-hexadekanu. Obě uvedené procedury však mají svá omezení a nelze je striktně použít na všechny typy vzorků námořních paliv [8]. Problematické jsou zejména vzorky s vyšším podílem látek na bázi pryskyřic [9]. Dále může dojít rovněž k situaci, kdy jeden analyzovaný vzorek vykazuje diametrálně odlišné výsledky TSP oproti TSA.

Další často používanou metodou pro hodnocení stability či kompatibility, je metoda kapkové zkoušky (tzv. spot test) v souladu s ASTM D4740 [10]. Výhodou této metody je její rychlost a nenáročnost ve vztahu k přístrojovému vybavení. Vzorek námořního paliva je kápnut na filtrační papír a ponechán po dobu jedné hodiny při teplotě 100 °C. Velkou nevýhodou je však koncové subjektivní vyhodnocení v podobě vizuálního rozřazení analyzovaného materiálu do pěti definovaných tříd. V některých případech lze vizuální hodnocení nahradit sofistikovaným výpočtem [11]. Často používanou kapkovou metodou je tzv. Oliensis test [12]. Principem Oliensis testu je zjištění nejnižšího obsahu xylenu ve směsi isooktan

(směs isomerů) – xylen, při kterém se po kápnutí kapky směsi rozpouštědla a analyzovaného vzorku na filtrační papír vytvoří homogenní skvrna. Podle obsahu xyleny v rozpouštědle lze hodnotit sklon k usazování a vylučování asfaltenů, sraženin nebo suspendovaných látek ze zkoumaného vzorku v průběhu skladování či přepravy. Nejnižší obsah xyleny, při kterém je skvrna ještě homogenní, je stanoven jako tzv. xylenový ekvivalent (XE). Nevýhodou této metody může být v některých případech její nízká senzitivita, která se projevuje vysokou hodnotou parametru XE pro celou řadu vzorků a vzorky tak není možné od sebe kvalitativně odlišit. Na některé typy vzorků byla však tato metoda úspěšně aplikována, a to i v kombinaci se spot testem [13].

Mezi metody, které jsou dále doporučeny [3] pro hodnocení stability a kompatibility námořních paliv, patří metoda S-value [14], P-value [15] či metoda P-ratio [16]. Uvedené metody jsou založeny na přidavku aromatičtějšího rozpouštědla ke vzorku námořního paliva s následnou titrací nearomatičtějšího rozpouštědlem. Výsledná flokulace asfaltenů je hodnocena pomocí optických detekčních sond. V případě S-value je vzorek rozpouštěn v toluenu a titrován n-heptanem. Metoda P-value používá rozpouštění analyzovaného paliva v xyleny a rovněž titraci n-heptanem. Během stanovení P-ratio je vzorek rozpouštěn v 1-methylnaftalenu, avšak s následnou titrací pomocí n-hexadekanu. Kombinací těchto tří titračních metod lze získat soubor dat, pomocí kterého je možné spolehlivě predikovat stabilitu a kompatibilitu námořních paliv, kterou lze zároveň korelovat s normovaným parametrem TSP [7].

Alternativně lze pro hodnocení stability námořních paliv rovněž použít metody založené na prosvícení pomocí světelného zdroje. Ředěný vzorek námořního paliva může být umístěn na filtrační papír, přes který prochází světelný paprsek a je zaznamenáván fotodetektořem, ve kterém je měřena absorbance [17] nebo lze analyzovaný vzorek umístit do speciální měřicí cely. Zdrojový světelný paprsek lze pak porovnat se signálem zachyceným fotodetektořem [18]. Obě zmíněné metody však vyžadují patřičné laboratorní vybavení.

2. Experimentální část

V experimentální části bylo hodnoceno šest laboratorně připravených vzorků námořních paliv, spadajících podle hustoty a viskozity do kategorie ISO-F-RME 180 podle ISO 8217. Vzorky byly připraveny smícháním cca 60 % hm. vakuového zbytku z jednotky visbreakingu a cca 40 % hm. atmosférického plynového oleje z visbreakingu, pocházejících ze zpracování ropy REB v letech 2017 až 2019. Jednotlivé vakuové zbytky se navzájem mírně lišily svou viskozitou.

Hustota při 15 °C (H15) byla stanovena na digitálním hustoměru DA645 (KYOTO ELEKTRONICS, Japonsko) podle ASTM D4052 [19]. Stanovení kinematičtější viskozity při 50 °C (KV50) proběhlo podle ČSN EN ISO 3104 [20] na viskozimetru HVM 472 Herzog (ROFA, Francie). Obsah celkových sedimentů (TS a TSA) byl

stanoven na filtračním zařízení (Setaclean Total Sediment Tester, STANHOPE-SETA, UK) v souladu s ISO 10307-1 [21] a ISO 10307-2 [7]. Kapková zkouška Oliensis test (XE) byla provedena podle ASTM D1370/D1370 M [12] a kapková zkouška Spot test podle ASTM D4740 [10].

Laboratorně připravené vzorky námořních paliv byly dále podrobeny mikroskopické obrazové analýze, pomocí které byla zkoumána kompatibilita a přítomnost nečistot sraženin. Analýza proběhla na přístroji Leica DM2500 LED (Leica Microsystems, Německo) při desetinasobném zvětšení a vyhodnocení v programu LAS X (Leica Microsystems, Německo). Důkladně homogenizovaný vzorek, rozehřátý na max. 80 °C, byl jehlou nanesen na podložní sklíčko a poté byl přikryt krycím sklíčkem. Mezi podložním a krycím sklíčkem vznikla rovnoměrná vrstva analyzovaného vzorku. Takto upravený vzorek byl hodnocen pomocí mikroskopu. Pomocí programu LAS X byl spočten počet částic o průměru větším než 20 μm .

3. Výsledky a diskuse

Základní kvalitativní vlastnosti připravených námořních paliv, značených písmeny A až F, jsou uvedeny v tab. 1. Řazení vzorků je uvedeno vzestupně podle hodnoty parametru TS.

Tab. 1 Výsledky stanovení vybraných parametrů analyzovaných vzorků námořních paliv A až F

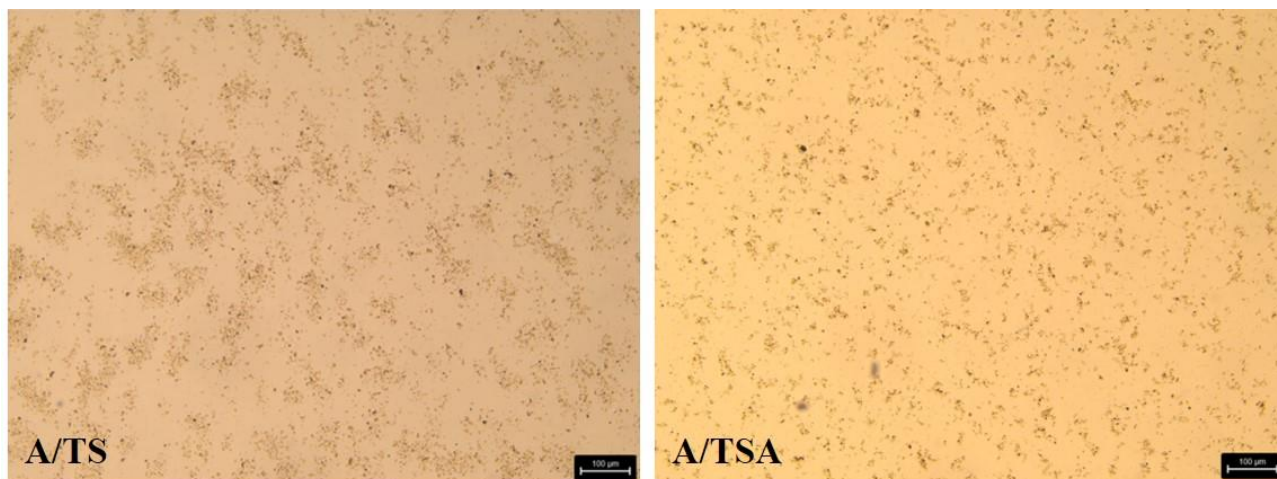
Tab. 1 Results of determination of selected parameters of analysed samples of marine fuels A to F

	A	B	C	D	E	F
H15 [kg m^{-3}]	985	990	987	986	987	991
KV50 [$\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$]	160	170	178	176	175	180
TS [% hm.]	0,01	0,10	0,15	0,28	0,37	1,38 ^a
TSA [% hm.]	0,02	0,16	0,80 ^a	0,48	0,57 ^a	1,64 ^a
XE [-]	>80	>80	>80	>80	>80	>80
Spot test [-]	1	3	3	3	5	5

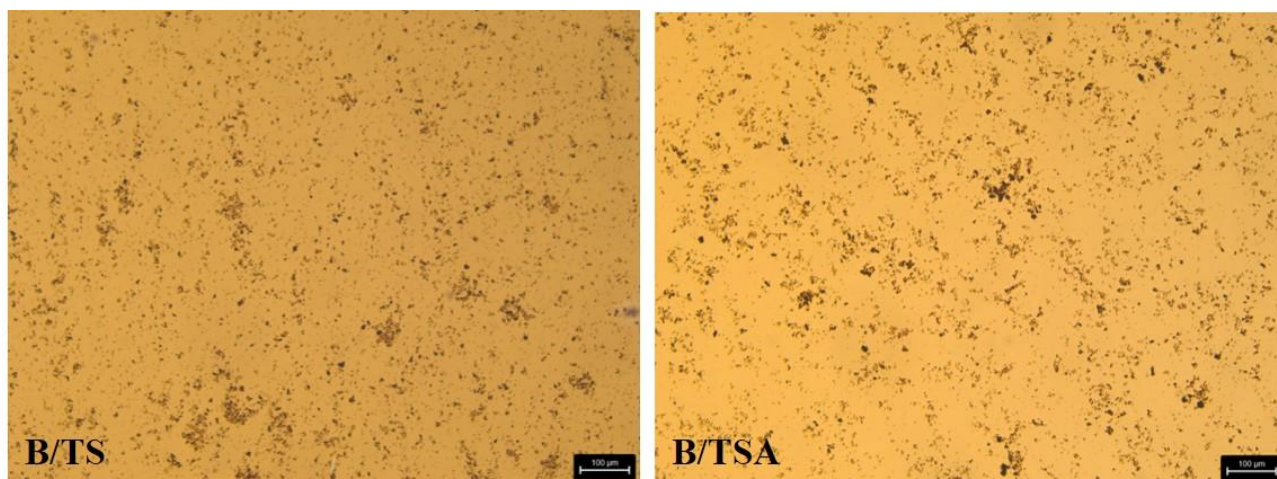
^a výsledky jsou jen orientační, v souladu s ISO 10307 by měly být výsledky uváděny ve formátu > 0,50 % hm.

Z výsledků stanovení vybraných parametrů námořních paliv (tab. 1) je patrné, že ani jedna z metod kapkových zkoušek neprokázala přesvědčivou korelaci s parametry TS či TSA. Z těchto důvodů byla pro komplexní hodnocení stability a kompatibility námořních paliv vyvinuta a optimalizována metoda mikroskopické analýzy, jejíž výsledky jsou uvedené na následujících obrázcích (obr. 1 – 6). Měřitko v pravém dolním rohu každého obrázku představuje úsek o délce 100 μm . Mikroskopická analýza byla provedena jak u původních vzorků (označeno jako vzorek/TS), tak u vzorků po chemickém stárnutí (označeno jako vzorek/TSA).

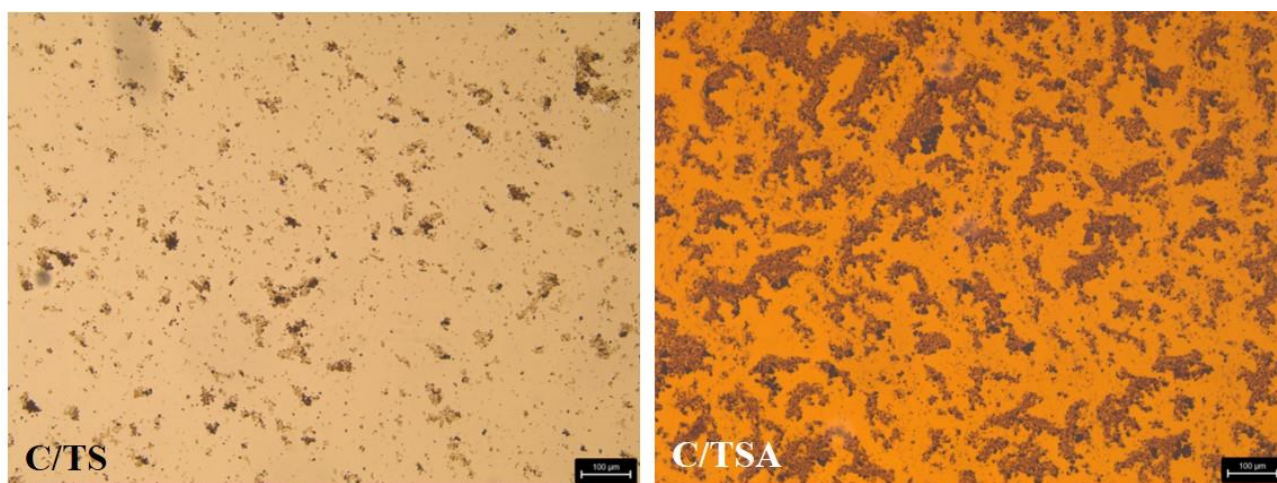
Při porovnání výsledků mikroskopické analýzy lze pozorovat nárůst shluků částic v řadě od vzorku označeného jako A po vzorek F při hodnocení původních vzorků (označených jako vzorek/TS).



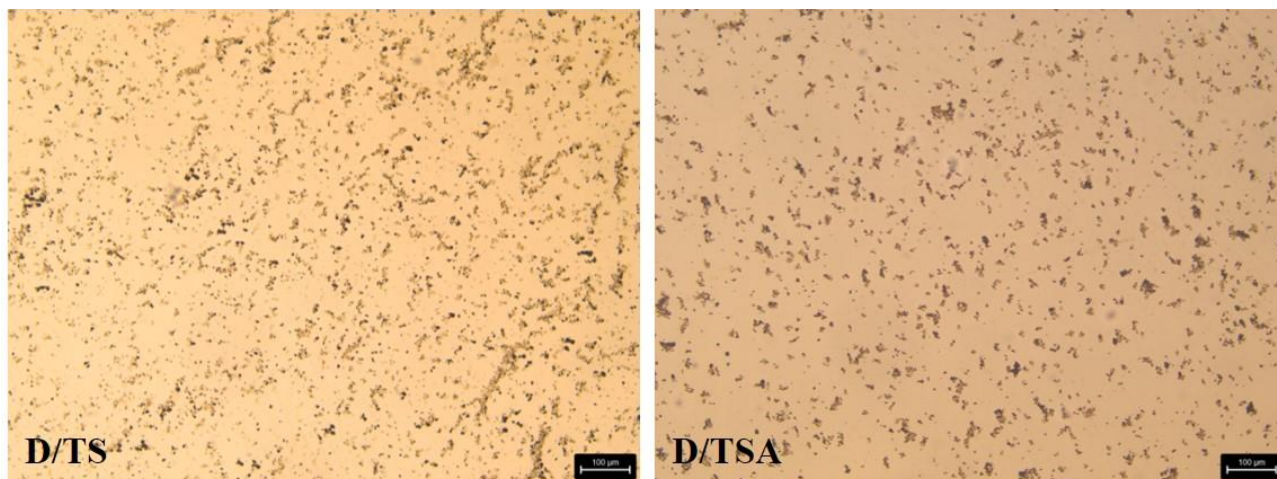
Obr. 1 Mikroskopická analýza původního vzorku A a téhož vzorku po chemickém stárnutí
Fig. 1 Microscopic analysis of the original A sample and the same sample after chemical aging



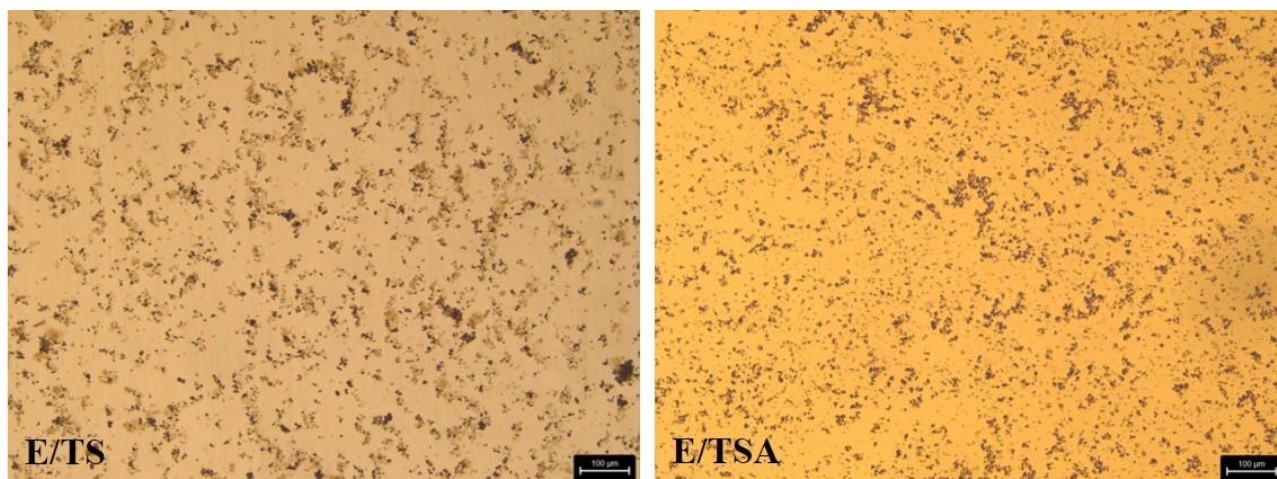
Obr. 2 Mikroskopická analýza původního vzorku B a téhož vzorku po chemickém stárnutí
Fig. 2 Microscopic analysis of the original B sample and the same sample after chemical aging



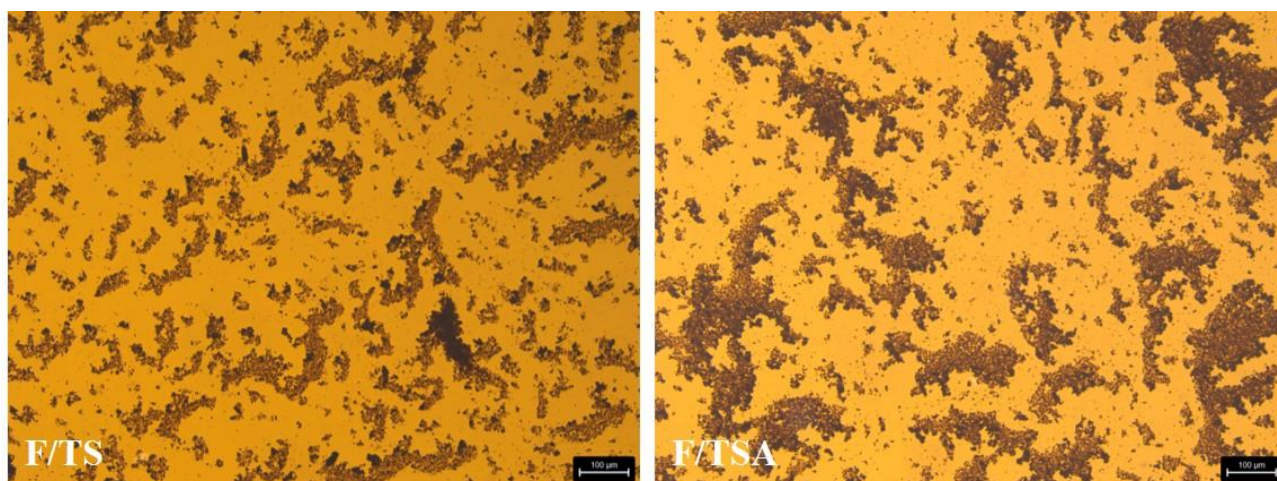
Obr. 3 Mikroskopická analýza původního vzorku C a téhož vzorku po chemickém stárnutí
Fig. 3 Microscopic analysis of the original C sample and the same sample after chemical aging



Obr. 4 Mikroskopická analýza původního vzorku D a téhož vzorku po chemickém stárnutí
Fig. 4 Microscopic analysis of the original D sample and the same sample after chemical aging



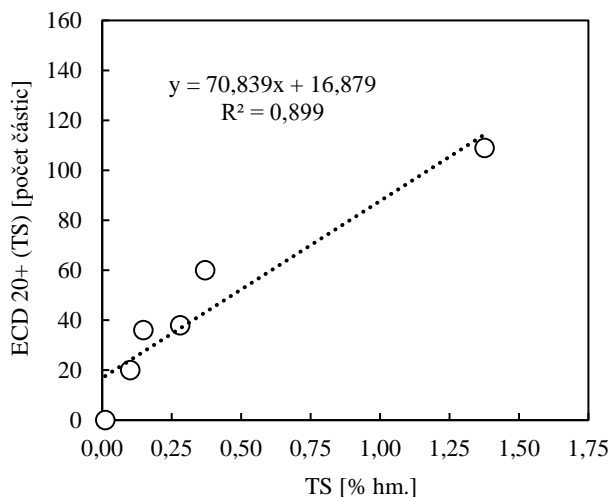
Obr. 5 Mikroskopická analýza původního vzorku E a téhož vzorku po chemickém stárnutí
Fig. 5 Microscopic analysis of the original E sample and the same sample after chemical aging



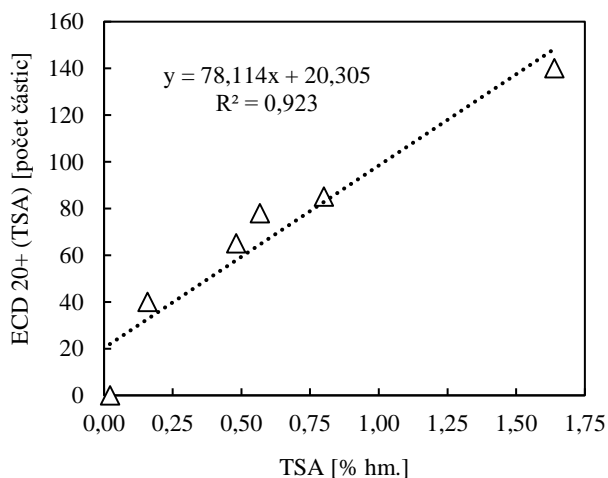
Obr. 6 Mikroskopická analýza původního vzorku F a téhož vzorku po chemickém stárnutí
Fig. 6 Microscopic analysis of the original F sample and the same sample after chemical aging

Při porovnání vzorků po chemickém stárnutí z řady vybočuje vzorek s označením C, který má vyšší hodnotu TSA než vzorky s označením D a E. V souladu s touto skutečností je rovněž vyšší počet shluků částic u vzorku C po chemickém stárnutí v porovnání se vzorky D a E. Při porovnání původního vzorku se vzorkem chemicky zestárnutým byl největší rozdíl ve vzhledu pozorován právě u vzorku s označením C, což je také v souladu s porovnáním výsledků TS a TSA. Rozdíl v tomto případě činí 0,65 % hm. Důvodem tohoto rozdílu by mohl být vyšší obsah parafinicky vázaného uhlíku, který snižuje koloidní stabilitu vzorku C.

Při pokusu o korelaci výsledků TS a TSA s objektivně měřitelným parametrem, který by bylo možno odečíst ze získaných výsledků mikroskopické analýzy, byl jako nejvhodnější parametr identifikován počet částic s ekvivalentním průměrem kruhu (ECD = Equivalent Circular Diameter) vyšším než 20 μm , který je dále značen jako ECD 20+ (obr. 7 a 8). V tomto případě je parametr vztažen na skenovací plochu o velikosti 12840 μm^2 .



Obr. 7 Závislost parametru ECD 20+ na TS
Fig. 7 Dependence ECD 20+ parameter on TS



Obr. 8 Závislost parametru ECD 20+ na TSA
Fig. 8 Dependence ECD 20+ parameter on TSA

Obě uvedené korelace vykazují poměrně vysokou spolehlivost, přičemž vyšší ($R^2 = 0,923$) byla dosažena při porovnání chemicky zestárnutých vzorků. Důvod může být ten, že pro vzorky s vyšším obsahem shluků částic může přídavek n-hexadekanu, použitý pro chemické stárnutí námořních paliv, působit částečně i jako další ředící složka, popř. jako disperzní činidlo, což se projevuje světlejším zbarvením analyzovaného vzorku. Tento efekt lze nejvíce pozorovat u vzorku s označením E (obr. 5).

Na základě uvedených výsledků lze mikroskopickou analýzu doporučit jako doplňkovou metodu pro hodnocení stability námořních paliv, avšak je nezbytné disponovat škálou obdobných vzorků pro vizuální porovnání. Časově náročná je zejména kontrola softwarového vyhodnocení parametru ECD 20+, jelikož hrozí riziko chybného vyhodnocení shluku menších částic jako větší celek. Avšak i s přihlédnutím k tomuto faktu a v porovnání s metodou TS / TSA lze mikroskopickou analýzu považovat za rychlou a spolehlivou.

4. Závěr

Společně s novým limitem pro obsah síry v námořních palivech vzrůstá objem paliv produkovaných jako směs dvou a více různorodých komponent, což s sebou přináší vyšší důraz na komplexní hodnocení kompatibility a stability těchto paliv. Z důvodu rozšíření portfolia analytických metod, které by bylo možné použít pro tento typ hodnocení, byla vyvinuta a následně optimalizována metoda mikroskopické analýzy, která využívá pro objektivní hodnocení parametr „počet částic s ekvivalentním průměrem kruhu ECD 20+“.

Tato metoda byla testována s využitím šesti laboratorně připravených vzorků námořních paliv kvalitativně odpovídajících kategorii ISO-F-RME 180. Připravené vzorky byly charakterizovány běžně dostupnými metodami pro hodnocení stability či kompatibility, jakými jsou parametry TS, TSA, XE a spot test. Nově vyvinutá metoda byla úspěšně korelována s parametry TS a TSA. V porovnání s oběma kapkovými zkouškami více koresponduje s parametrem TSA, požadovaným normou ISO 8217. Z hlediska časové náročnosti je navíc v porovnání s metodami TS či TSA rychlejší. Metodu mikroskopické analýzy lze používat pro komplexní hodnocení námořních paliv v kombinaci se standardními metodami jak v průmyslových, tak výzkumných laboratořích.

Poděkování

Tato publikace je výsledkem projektu řešeného s finanční podporou Ministerstva průmyslu a obchodu, které poskytuje prostředky v rámci institucionální podpory na dlouhodobý koncepční rozvoj výzkumné organizace. Projekt byl začleněn do Národního programu udržitelnosti I Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy (MŠMT) prostřednictvím projektu Rozvoj centra UniCRE (LO1606).

Literatura

- ISO 8217: Petroleum products – Fuels (class F) – Specification of marine fuels (2017).
- ISO/PAS 23263:2019 Petroleum products – Fuels (class F) – Consideration for fuel suppliers and users regarding marine fuel quality in view of the implementation of maximum 0.50 % sulfur in 2020, dostupné: <https://www.iso.org/news/ref2437.html>, staženo 19. 1. 2020.
- Vermeire, M. and Heyberger, B. 2019. Study to evaluate test methods to assess the stability and compatibility of marine fuels in view of the IMO MARPOL Annex VI Regulation 14.1.3 for 2020 Sulphur requirements.
- Bee, S.: Bunker Fuel Today & Tomorrow, Platts 9th Annual European Bunker Fuel Conference 2018, 15. – 16. 2018, Rotterdam.
- Bee, S.: Reducing the Risk of Fuel Contamination Come 2020, Platts 10th Annual Bunker Fuel Conference 2019, 23. – 24. 5. 2019, Amsterdam.
- Fu, J., Turn, S.Q., Effects of aromatic fluids on properties and stability of alternative marine diesels. Fuel, 216, 171-180 (2018).
- ISO 10307-2: Petroleum products – Total sediment in residual fuel oils – Part 2: Determination using standard procedures for ageing (2009).
- Vráblík A., Hidalgo J. M., Černý R.: Fuel for thought, Hydrocarbon Eng. 21(12), 22-26 (2016).
- Vráblík A., Černý R.: Stabilization of Asphaltenes in Fuel Oils. Proceedings of 3rd International Conference on Chemical Technology, April 13. – 15. 2015, Mikulov – Czech Republic (Czech Society of Industrial Chemistry, ed.), str. 91, Praha 2015.
- ASTM D4740-19, Standard Test Method for Cleanliness and Compatibility of Residual Fuels by Spot Test, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2019.
- Vráblík A., Hidalgo-Herrador J. M., Černý R.: RGB histograms as a reliable tool for the evaluation of fuel oils stability, Fuel 216, 16-22 (2018).
- ASTM D1370 / D1370M-12(2016), Standard Test Method for Contact Compatibility Between Asphaltic Materials (Oliensis Test), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016.
- Mitusova, T. N., Kondrasheva, N. K., Lobashova, M. M., Ershov, M. A., Rudko, V. A. and Titarenko, M. A., Determination and Improvement of Stability of High-Viscosity Marine Fuels. Chemistry and Technology of Fuels and Oils, 53(6), 842-845 (2018).
- ASTM D7157-18, Standard Test Method for Determination of Intrinsic Stability of Asphaltene-Containing Residues, Heavy Fuel Oils, and Crude Oils (n-Heptane Phase Separation; Optical Detection), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018.
- ASTM D7112-19, Standard Test Method for Determining Stability and Compatibility of Heavy Fuel Oils and Crude Oils by Heavy Fuel Oil Stability Analyzer (Optical Detection), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2019.
- ASTM D7060-12(2019), Standard Test Method for Determination of the Maximum Flocculation Ratio and Peptizing Power in Residual and Heavy Fuel Oils (Optical Detection Method), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2019.
- Sonoda, K., Nakamura, Y. & Okamoto, H.: Method and Apparatus for Analyzing Sludge in Fuel Oil. JPH02248861 (A) — 1990-10-04
- Östlund, J. A., Russel, T, Walker, S., Hakansson, A, Greek, L. & Richards, G.: Evaluation of a Novel Method to Study Oil Stability. 4th International Colloquium, Fuels (2003).
- ASTM D4052-18a, Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018.
- ČSN EN ISO 3104: Ropné výrobky - Průhledné a neprůhledné kapaliny - Stanovení kinematické viskozity a výpočet dynamické viskozity, Evropský výbor pro normalizaci, Brusel, 1998.
- ISO 10307-1: Petroleum products – Total sediment in residual fuel oils – Part 1: Determination by hot filtration (2009).

Summary

Microscopy as a Reliable Tool for the Evaluation of Marine Fuels Stability

Vráblík A., Jaklová K., Bringlerová N., Schlehöfer D., Černý R.

The stability of marine fuels is traditionally a very hot topic, especially in the beginning of so-called sulphur cap. The sulphur cap is the process of reducing the maximum level of sulphur content (from 3.5 to 0.5 wt%) in marine fuels, which are being used on deep sea from the first of January 2020. After this change, the large amount of marine fuels will be produced as a mixture of two or more components to achieve required sulphur level. Higher amounts of cutter stocks will increase the likelihood of decreased stability or compatibility of the marine fuels. Therefore, a reliable stability tests or their combination will be very important for marine fuels evaluation. However, only total sediment after aging is defined as a standard method according to ISO 8217 for stability testing. This method is not suitable for all the analysed marine fuels, so we verified using of microscopy for this type of evaluation. The set of marine fuels samples was tested using microscopy, results were processed and correlated with other selected qualitative parameters. The microscopy was evaluated as a suitable method for testing of marine fuels stability. This method could be used for very fast evaluation in industrial as well as research laboratories in combination with standard methods.