

CHARAKTERIZACE MOŽNÝCH ALTERNATIVNÍCH MATERIÁLŮ PRO VÝROBU NÁMOŘNÍCH PALIV

Dominik Schlehöfer, Aleš Vráblík, Radek Černý

ORLEN UniCRE a.s., Záluží 1, 436 70 Litvínov, dominik.schlehofer@orlenunicre.cz

Námořní doprava se velkou měrou podílí na znečišťování životního prostředí. Z daného důvodu došlo od 1. 1. 2020 u námořních paliv k razantnímu snížení maximálního povoleného obsahu síry. Toto snížení lze nejjednodušeji řešit pomocí ředění konvenčních vysokosírných paliv vhodnou nízkosírnou složkou. Míchání dvou a více složek s sebou však přináší potenciální riziko nekompatibility, případně nestability výsledného produktu, zvláště v případě delšího skladování a přepravy ke koncovým spotřebitelům. Z výše uvedených důvodů se tato práce zabývá zmapováním a charakterizací alternativních surovin, které by bylo možné využít k produkci nízkosírných paliv s obsahem síry do 0,5 % hm. Celkem bylo charakterizováno 5 surovin (1 konvenční topný olej a 4 alternativní suroviny). Tyto suroviny byly porovnány s ohledem na kvalitativní vlastnosti požadované pro námořní paliva dle ISO 8217. Následně byla nastíněna vhodnost zmíněných surovin pro další mísení s cílem splnit požadované kvalitativní parametry pro námořní paliva.

Klíčová slova: námořní palivo, alternativní suroviny, kompatibilita, stabilita, mikroskop

Došlo 17. 12. 2020, přijato 18. 02. 2021

1. Úvod

Odvětví námořní dopravy čelí již nějaký čas výzvě, která spočívá v postupném snižování povoleného obsahu síry v kapalných námořních palivech. Mezinárodní regulační orgán Výbor pro ochranu životního prostředí (MEPC – Marine Environment Protection Committee), působící pod hlavičkou Mezinárodní námořní organizace (IMO – International Maritime Organization), přijal legislativní změny ohledně obsahu síry. Prostřednictvím Annexu VI (MARPOL – Marine Pollution) došlo ke snížení povoleného obsahu síry v námořních palivech pro prostor otevřených moří a oceánů, tj. mimo kontrolovanou oblast SECA (Sulphur Emission Control Area) z původních 3,5 % hm. na 0,5 % hm [1]. Tato změna vešla v platnost od 1. 1. 2020. Pro oblast SECA platí již od 1. 1. 2015 limit pro obsah síry v námořních palivech 0,1 % hm. Mimoto MEPC přijal v dubnu roku 2018 strategii týkající se redukce skleníkových plynů, které jsou produkovány spalováním námořních paliv. Cílem této strategie je zredukovat emise CO₂ nejméně o 40 % do roku 2030 (oproti roku 2008) a až o 70 % do roku 2050 v souladu s konferencí OSN o klimatických změnách v Paříži z roku 2015 (COP21 - 2015 United Nations Climate Change Conference) [2]. Snaha o dekarbonizaci ze strany IMO se též promítá v plánu snížení ročních emisí skleníkových plynů alespoň o 50 % do roku 2050.

Pro výrobu nízkosírného námořního paliva jsou v současné době k dispozici čtyři hlavní cesty, které mohou provozovatelé lodí, potažmo producenti paliv, zvolit. První z nich je stále používání vysokosírných paliv HSFO (High Sulphur Fuel Oil) s využitím technologie pro čištění spalin (tzv. scrubber technologie) od emisí SO_x, další možnou cestou je přechod na nízkosírná paliva (LSFO – Low Sulphur Fuel Oil), přechod na „čisté“ palivo, jakým je např. stlačený či zkapalněný vodík [3], zkapalněný zemní plyn (LNG – Liquefied Natural Gas) a poslední možností je využití alternativních paliv jako

jsou pyrolýzní oleje ze zpracování odpadních materiálů, kafilerní tuk, methanol (vyrobený z obnovitelných zdrojů, destruktivní destilace dřeva, zemědělských produktů, pomocí reformačních procesů ze zemního plynu a uhlí), upotřebený kuchyňský olej aj. [4, 5, 6].

Velkou část spotřeby námořních paliv stále zaujímají vysokosírná paliva HSFO, a to buď v kombinaci s technologií odsíření zplodin spalování, nebo jako součást mixu do maximálního obsahu síry 0,5 % hm. Vedle toho v posledních letech rovněž stoupá poptávka po námořní dopravě. Trend, který plyne ze statistik uplynulých let, naznačuje neustálý růst množství převáženého zboží po moři [7]. Zatímco v roce 2010 se po moři přepravilo přibližně 8,4 miliard tun zboží, tak v roce 2018 už to bylo 11 miliard tun zboží [8]. Malé odchylky od narůstajícího trendu se shodují se světovými finančními či politickými problémy. Přes zvyšující se námořní dopravu poptávka po vysokosírných topných olejích klesá [9]. Příčin poklesu je opět více, ať už se jedná o růst cen ropy, zpřísnující se legislativní požadavky na celkový obsah síry v palivech, anebo snižování cen zemního plynu využívaného jako alternativní palivo [10, 11, 12].

Jako námořní palivo jsou nyní ceněné především topné oleje s nižší kinematickou viskozitou a hustotou, které se také dají použít jako ředící složka pro další míchání námořních paliv. Další ředící složkou, běžně používanou pro úpravu vybraných vlastností topných olejů (hustota, viskozita, celkový obsah síry), jsou produkty na bázi středně vrcících frakcí (plynové oleje). Při výrobě vysokosírných topných olejů lze použít jako ředící složky plynové oleje před hydrorafinací, popřípadě proplachová média z čištění technologií, která rovněž mají vyšší zastoupení síry. V případě, že jsou produkovány nízkosírné topné oleje, používají se jako ředící složky plynové oleje po hydrorafinaci [13].

Nově vydaná omezení však nutí jednotlivé producenty námořních paliv řešit uvedenou situaci, mimo jiné,

hledáním vhodných alternativních surovin. Mnoho výrobců a provozovatelů lodí se začalo věnovat vývoji nových paliv a pohonných jednotek, která by splňovala nové limity udávané IMO a MARPOL [14]. Vzhledem k výše popsané aktuální situaci se budou topné oleje stále častěji a více ředit hydrorafinovanými plynovými oleji, jinými nízkosírnými proudy z rafinerie či alternativními palivy s nízkým obsahem síry. Dalšími možnostmi jsou bionafta [15], paliva z řas, methanol a pyrolýzní oleje produkované ze zpracování odpadních surovin. Jedna ze značných nevýhod těchto paliv je omezená dostupnost, mísitelnost a kompatibilita se stávajícími těžkými námořními palivy [6]. Kvalitativní parametry námořních paliv jsou dány normou ISO 8217 [16]. V rámci zbytkových námořních paliv jsou sledovány tyto parametry [13]:

- Kinematická viskozita při 50 °C

Je měřítkem tekutosti paliva při určité teplotě. Jakmile palivo opustí vstřikovače, musí být kinematická viskozita taková, aby umožnila optimální rozstřík paliva do válce motoru.

- Hustota při 15 °C

Hustota slouží k výpočtu parametru CCAI a je důležitá pro palubní počítač, řídicí dodávku paliva do motoru.

- CCAI (Calculated Carbon Aromaticity Index)

Vypočtený index aromatického uhlíku poskytuje indikaci zpoždění vznícení topného oleje.

- Síra

Obsah síry závisí na původu ropy a použitých procesech rafinace. Při hoření paliva vznikají oxidy síry s negativním dopadem na životní prostředí. Síra dále disponuje korozivními vlastnostmi.

- Bod vzplanutí

Sleduje se kvůli bezpečnosti a představuje teplotu, při které se vznítí páry paliva (za stanovených zkušebních podmínek) po přiblížení zkušebního plamínku.

- Číslo kyselosti

Sleduje se kvůli možnému poškození velkých vznětových motorů, zejména zařízení na vstřikování paliva do motoru.

- Celkové úsady vzniklé stárnutím

Představuje množství sedimentu, který lze vytvořit za normálních skladovacích podmínek, mimo vnější vlivy. Největší riziko vzniku sedimentu ve zbytkovém palivu je způsobeno koagulací organického materiálu.

- Karbonizační zbytek MCRT

Zbytek po odpaření a pyrolýze paliva za normovaných podmínek. Zkouška slouží k odhadu tendence paliva ke koksování a ke vzniku pevných uhlíkatých částic při spalování.

- Bod tekutosti

Nejnižší teplota, při níž palivo právě ještě teče. Sleduje se z důvodu čerpatelnosti paliva z nádrže do motoru a je ukazatelem nízkoteplotních vlastností paliva.

- Obsah vody

Voda v palivu se sleduje jako kontaminant. Může způsobovat problémy při vstřikování paliva a představuje energetickou ztrátu pro zákazníka.

- Popel

Obsah popela je mírou kovů přítomných v palivu vyskytující se přirozeně či jako kontaminant.

- Vanad a nikl

Jsou obsaženy především ve specifických strukturách molekul asfaltenu a pryskyřic.

- Sodík

Je především součástí anorganických solí.

- Hliník + křemík

Sledují se z důvodu abrazivního opotřebení palivových čerpadel, vstřikovačů a stěn válců. Pocházejí z katalytických procesů úpravy zbytkových frakcí.

Norma však nezahrnuje parametry, podle kterých by bylo možné kontrolovat kompatibilitu jednotlivých komponent v rámci mísení finálních námořních paliv [17]. V rámci této normy je ve spojitosti se stabilitou námořního paliva začleněn pouze parametr celkového obsahu sedimentu po stárnutí. Pro IMO 2020 byl vydán dodatek ISO/PAS 23263:2019 [18] normy ISO 8217 v druhé polovině roku 2019. Tento dodatek s sebou nepřinesl žádné změny ve specifikacích či sledovaných limitních parametrech, pouze se uvádí stálá platnost normy ISO 8217 a odkaz na provedenou studii ISO/CONCAWE [19]. V této studii je pak kladen důraz především na kompatibilitu a stabilitu nově připravovaných námořních paliv pro následující roky od změny IMO 2020. Uvádí se zde také příklady jednotlivých analytických metod, které lze využít pro hodnocení stability a kompatibility. Mezi tyto metody patří např.: kapková zkouška (tzv. spot test) prováděný dle normy ASTM D4740-20 [20], S-value [21], P-value [22] nebo také metoda P-ratio [23].

Ve snaze rozšířit portfolio analytických metod, které lze použít pro hodnocení stability a kompatibility, byla navržena nová metoda mikroskopické analýzy. Tato metoda pracuje s počtem částic s ekvivalentním průměrem kruhu větším než 20 μm (ECD 20+). Metoda mikroskopické analýzy dobře koreluje s parametry TS a zejména TSA, který je uváděn i v normě ISO 8217. V kombinaci se standardními metodami hodnocení námořních paliv lze mikroskopickou analýzu uvažovat jako vhodnou doplňkovou metodu [24].

Dále jsou u těchto materiálů problematické nízkoteplotní vlastnosti a jejich stabilita během přepravy či dlouhodobého skladování. Bionafta, palivo z řas ani methanol prakticky neobsahují síru. U pyrolýzního oleje se pak přítomnost síry odvíjí především od vstupní suroviny. V případě pyrolýzátu z pneumatik bude vyšší obsah síry než u pyrolýzního oleje z plastů. Předpokládá se však, že značná část paliv bude produkována mísením s konvenčními palivy, hlavně z důvodu dodržení kvalitativních vlastností a zároveň získání dostatečného množství paliva. V tomto ohledu bude velice důležitá kompatibilita a stabilita vzniklých paliv. Na problematiku kompatibility směsných paliv, s cíleným obsahem síry max. 0,5 % hm. poukazuje i statistická studie [25], vypracovaná společností Infineum. Tato studie uvádí, že během prvních měsíců roku 2020 bylo nedodržení předepsaného parametru TSP/TSA zjištěno především u tzv. VLSFO (Very Low Sulfur Fuel Oil), což jsou právě nově

produkovaná paliva s obsahem síry do 0,5 % hm. Právě kompatibilita se jeví jako největší překážka při mísení nových nízkosírných námořních paliv. Z těchto důvodů je nutné disponovat portfoliem vhodných metod, pomocí kterých by bylo možné monitorovat a případně i odhadnout výslednou kompatibilitu vznikajících paliv [17, 19]. Tento fakt je ještě umocněn v případě mísení alternativních materiálů vznikajících zpracováním odpadních surovin s konvenčním palivem primárně fosilního původu.

Za tímto účelem byla vypracována tato práce, která mapuje čtyři možné alternativní materiály pro výrobu námořních paliv s využitím mikroskopické analýzy. Na základě získaných výsledků je dále nastíněna možnost jejich mísení se stávajícími vysokosírnými námořními palivy. Samotné mísení alternativních materiálů se standardními topnými oleji bude předmětem dalšího výzkumu. Konvenční palivo bylo porovnáno s alternativními surovinami na základě kvalitativních požadavků ISO 8217. V dalším kroku byla využita mikroskopická analýza pro kontrolu stability jednotlivých materiálů na základě počtu a velikosti pozorovaných částic. Tyto částice jsou většinou tvořeny mechanickými nečistotami, na které se nabalují částice asfaltenické. V případě vzorků pyrolýzních olejů jsou to jednak produkty pyrolýzních procesů vzniklé štěpením vstupujících materiálů – odpadních plastů a upotřebených pneumatik, ale také následné produkty kondenzačních a polymeračních reakcí nestabilních sloučenin. V případě, že by jednotlivé alternativní suroviny vykazovaly nehomogenitu v podobě tvorby shluků mikroskopických částic, jednalo by se o nehomogenní materiál nevhodný pro mísení se standardními námořními palivy.

2. Experimentální část

2.1. Výchozí materiál

Analyzovány byly vysokosírný topný olej (obsah síry <3,50 % hm.) (TO), kaštilerní tuk (KT), upotřebený kuchyňský olej (UCO), pyrolýzní olej z depolymerizace plastů (PO Plast) a pyrolýzní olej z odpadních pneumatik (PO Pneu). Příprava vzorků pro mikroskopickou analýzu proběhla tak, že bylo naváženo 0,007 g analyzovaného vzorku na podložní sklíčko a následně byl vzorek přikryt krycím sklíčkem. Preparát byl umístěn na topnou desku vyhřátou na 60 °C do doby, než se vzorek rovnoměrně rozprostřel pod celým krycím sklíčkem. Následně se vzorek nechal zchladnout na laboratorní teplotu. Takto připravený vzorek byl pozorován mikroskopem. Tento postup byl zvolen kvůli různým viskozitám vzorků. Například vzorek pyrolýzního oleje z pneumatik je za laboratorní teploty tekutý a rozprostřel se pod krycím sklem velice rychle, zatímco vzorek pyrolýzního oleje z depolymerizace plastu je za laboratorní teploty tuhý a bylo nutné jej zahřát, aby se dostatečným způsobem rozprostřel po celé ploše.

2.2. Analytické metody

Celkový obsah sedimentů (TS – Total Sediment) a celkový obsah sedimentů po chemickém stárnutí (TSA –

Total Sediment Accelerated) byly stanoveny na přístroji Setaclean Total Sediment Tester, Stanhope-seta, UK dle norem ISO 10307-1 [26] a ISO 10307-2 [27]. Hustota při 15 °C byla určena oscilační metodou na digitální hustoměru DA 645 Kyoto electronics dle interního postupu PP-LP-322/2 vycházejícího z ASTM D4052-18a [28]. Karbonizační zbytek (MCRT) byl změřen na přístroji MCRT-160 micro carbon residue tester (PAC, USA) dle ASTM D4530-15 [29]. Obsah kovů: vanad, sodík, hliník a křemík (V, Na, Al, Si) byl stanoven po mineralizaci pomocí přístroje Agilent 725 ICP OES spektrometru (Agilent Technologies, USA) dle IP 470 [30].

Hodnota parametru CCAI (Calculated Carbon Aromaticity Index) byla získána výpočtem dle vzorce (1) udávaném v normě ISO 8217:2017 [16].

$$CCAI = \rho_{15} - 81 - 141 \cdot \log[\log(v + 0,85)] - 483 \cdot \log \frac{T+273}{323} \quad (1)$$

kde ρ_{15} je hustota při 15 °C v $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, v je kinematická viskozita při teplotě T ve °C vyjádřená v $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a T je teplota ve °C.

Stanovení kinematické viskozity při 50 °C bylo provedeno na viskozimetru Herzog HVM 472 dle ČSN EN ISO 3104 [31]. Bod tekutosti byl určen dle ČSN EN ISO 3016 [32]. Číslo kyselosti bylo stanoveno na přístroji 852 Titrand dle ASTM D664 [33]. Obsah síry byl změřen na přístroji XOS Sindice+Cl Sulfur and Chlorine dle normy ASTM D4294 [34]. Obsah sulfanu byl stanoven podle IP 570 [35]. Stanovení obsahu vody bylo provedeno na Karl Fischer coulometrickém titrátoru (HI 904) dle ČSN EN ISO 12937 [36]. Obsah popela byl stanoven dle ISO 6245 [37]. Bod vzplanutí byl proveden metodou uzavřeného kelímku Pensky-Martens na přístroji Anton-Paar dle ASTM D93-20 [38].

V rámci sledování stability byla použita alternativní metoda, která není uvedena v ISO 8217, nicméně umožňuje charakterizovat možnou příčinu nestability (TS, TSA). Počet a velikost částic ve vzorku byly sledovány mikroskopem Leica DM2500 LED při desetinásobném zvětšení na skenovací ploše $1204780 \mu\text{m}^2$.

3. Výsledky a diskuse

U jednotlivých vzorků byly stanoveny kvalitativní parametry podle normy ISO 8217 pro zbytková námořní paliva (Tab. 1). Na základě kinematické viskozity při 50 °C a hustoty při 15 °C byly jednotlivé vzorky zařazeny do příslušných kategorií zbytkových paliv dle ISO 8217, a poté byly jejich vlastnosti porovnávány s maximálními povolenými hodnotami udávanými normou.

Barevně zvýrazněné hodnoty překračují maximální povolené hodnoty udávané normou ISO 8217 pro danou kategorii paliva. Na základě tohoto porovnání výsledných hodnot jednotlivých vzorků surovin je zřejmé, že alternativní materiály, které by mohly být využité jako alternativní příměs do stávajících námořních paliv, především stavěných na základech vysokosírných topných olejů, jsou značně odlišné. Širokou škálu hodnot zaznamenává hlavně parametr číslo kyselosti.

Tab. 1 Výsledné hodnoty kvalitativních parametrů použitých surovin**Tab. 1** The resulting values of qualitative parameters of the raw materials used

	TO	UCO	KT	PO	Pneu	PO Plast	Limit	Limitní hodnoty pro danou kategorii			Normy dle ISO 8217	Použité normy
Kategorie ISO-F-	RMK	RMB	RMD	RMB	RMK	Max.	Max.	RMB	RMD	RMK 700		
Kinematická viskozita při 50 °C (mm ² /s)	700	27,03	47,93	6,63	432,9	Max.	Max.	30,00	80,00	700,00	ISO 3104	ČSN EN ISO 3104
Hustota při 15 °C (kg/m ³)	1004	920	917	938	1040	Max.	Max.	960	975	1010	ISO 3675, ISO 12185	ASTM D4052-18a
CCAI (-)	859	817	804	865	899	Max.	Max.	860	860	870	ISO 8217	ISO 8217
Síra (% hm.)	2,70	0,00	0,02	1,00	0,04	Max.	Max.	Příslušná státní legislativa			ISO 8754, ISO 14569, ASTM D4294	ASTM D4294
Bod vzplanutí (°C)	73	125	84	76	197	Min.	Min.	60	60	60	ISO 2719	ASTM D93-20
Sulfan (mg/kg)	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	Max.	Max.	<2,0	<2,0	<2,0	IP 570	IP 570
Č. kyselosti (mg KOH/g)	<0,01	10,7	90,9	4,9	44,2	Max.	Max.	2,5	2,5	2,5	ASTM D664	ASTM D664
TS (% hm.)	0,05	<0,01	0,02	0,01	0,03	Max.	Max.	0,10	0,10	0,10	ISO 10307-1	ISO 10307-1
TSA (% hm.)	0,02	<0,01	0,09	<0,01	0,01	Max.	Max.	0,10	0,10	0,10	ISO 10307-2	ISO 10307-2
MCRT (% hm.)	20	0,39	1,24	0,65	0,29	Max.	Max.	10,00	14,00	20,00	ISO 10370	ASTM D4530-15 (2020)
Bod tekutosti (°C)	25	-4	34	-18	35	Max.	Max.	0	30	30	ISO 3016	ČSN ISO 3016
Voda (% obj.)	0,15	0,13	0,55	0,05	0,06	Max.	Max.	0,50	0,50	0,50	ISO 3733	ČSN EN ISO 12937
Popel (% hm.)	0,08	<0,01	0,66	<0,01	0,07	Max.	Max.	0,07	0,07	0,15	ISO 6245	ČSN EN ISO 6245
Vanad (mg/kg)	287	<0,5	<0,5	<0,5	<0,1	Max.	Max.	150	150	450	IP 470	IP 470
Sodík (mg/kg)	26,1	1,83	210	0,34	0,21	Max.	Max.	100	100	100	IP 470	IP 470
Hliník (mg/kg)	2,3	0,35	3,6	0,1	1,32	Max.	Max.	40	40	60	IP 470	IP 470
Křemík (mg/kg)	3,03	0,54	1,16	0,36	2,23	Al+Si	Al+Si	40	40	60	IP 470	IP 470

Číslo kyselosti se sleduje z důvodu možné koroze, která je obrovským problémem především ve vstříkovacím systému pohonných jednotek. Současná norma však v problematice čísla kyselosti připouští benevolentnost k nesplnění maximální hodnoty čísla kyselosti, limitované u zbytkových námořních paliv na max. 2,5 mg KOH/g. V Annexu E je zohledněn fakt možného překročení maximální hodnoty čísla kyselosti, pakliže je námořní palivo vyrobeno ze suroviny s vyšším obsahem naftenicky vázaného uhlíku. Zároveň však platí, že palivo nesmí obsahovat silné anorganické kyseliny. Rovněž pokud číslo kyselosti splní požadavky na maximální hodnotu udávanou normou, nemusí to nutně znamenat, že palivo neobsahuje problematické složky na kyselé bázi.

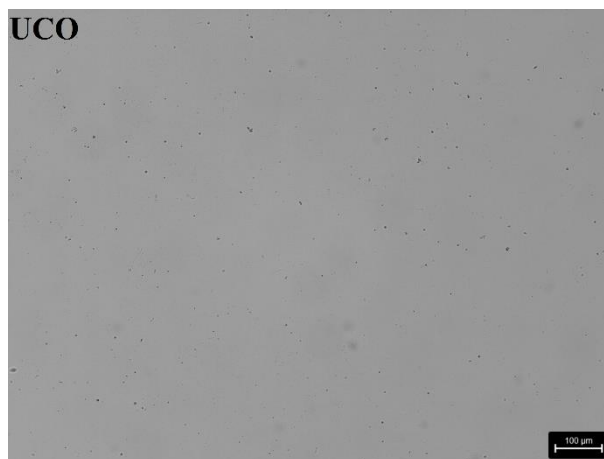
Vedle koroze je dalším zdrojem technologických potíží tvorba usazenin a kalů. Námořní paliva mohou obsahovat značné množství asfaltenů a vysokomolekulárních látek, které tuto tvorbu způsobují nebo velkou měrou urychlují. Vznik sraženin a následná sedimentace může způsobit technologické problémy během přepravy, skladování i použití.

Důležitým parametrem, sledovaným u námořních paliv, je celkový obsah sedimentů po zrychleném (chemickém) stárnutí TSA. Tento parametr by měl charakterizovat sklon paliva k tvorbě sedimentů v dlouhodobějším časovém horizontu. Dle normy ISO 8217 je maximální povolená hodnota 0,1 % hm., přičemž k této hodnotě se nejvíce přiblížil vzorek označený jako KT, zatímco u ostatních vzorků byla nalezena značná rezerva.

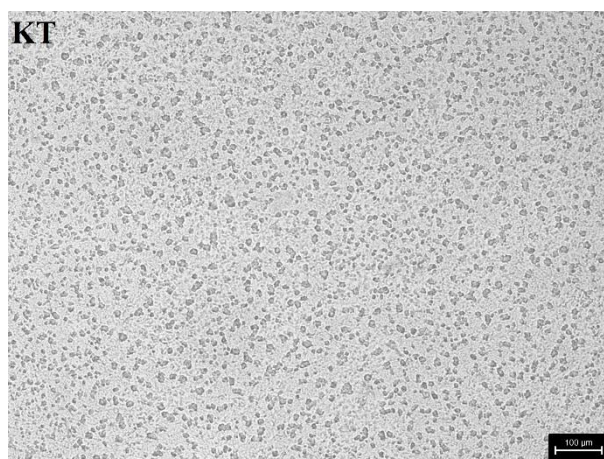
Na následujících obrázcích (obr. 1-5) jsou uvedené snímky vzorků získané pomocí mikroskopu, které zachycují rozdíl mezi jednotlivými vzorky na skenovací ploše $1204780 \mu\text{m}^2$. Na obrázku TO (obr. 1) bylo zachyceno 5628 ks částic, z nichž 96 % představovalo částice o velikosti $<20 \mu\text{m}^2$. Celkově zaujímala plocha všech částic 3,9 % skenovací plochy. Vzorek UCO obsahoval 574 ks částic, z nichž 87 % představovalo částice o velikosti $<20 \mu\text{m}^2$. Celková plocha všech částic, zachycených pomocí mikroskopu, na skenovací ploše byla 0,50 %, což je nejméně ze všech pozorovaných vzorků. Částice v UCO mohou pocházet z nedokonalého čištění produktu pomocí filtračních zařízení, kde se počet částic vyskytujících se ve finálním produktu může vztahovat ke zvolené velikosti pórů filtračních přepážek. Vzorek KT, u kterého byla zjištěna nejvyšší a nevyhovující hodnota TSA 0,09 % hm., obsahoval 6666 ks částic. Jednalo se, jako u předchozích vzorků, většinou o částice $<20 \mu\text{m}^2$ (86 %). Oproti všem pozorovaným vzorkům je celková plocha všech zachycených částic největší vzhledem ke skenovací oblasti (6,5 %). Během výroby KT se zpracovávají různé části uhynulých zvířat od kůže, masa, vnitřností až po kosti. Z analytických výsledků KT bylo zjištěno velké zastoupení nejen sodíku (210 mg/kg), který je sledovaný normou ISO 8217, ale také vápníku (2240 mg/kg), hořčíku (190 mg/kg), fosforu (361 mg/kg) a draslíku (258 mg/kg). Může se tak jednat o malé krystalky vyloučených solí těchto prvků, které jsou v organismech zastoupeny ve velké míře. U pyrolýzních produktů odpadních materiálů byly zachyceny též rozdíly. Po Pneu obsahoval 617 ks částic, z nichž 77 % byly částice o velikosti $<20 \mu\text{m}^2$. Dohromady pak všechny částice zabíraly 0,8 % z celkové skenovací plochy. Je patrné, že se zde vyskytuje oproti ostatním vzorkům nejvíce částic s velikostí $>20 \mu\text{m}^2$. Ve vzorku PO Plast bylo zachyceno 3702 ks částic, z toho 95 % disponovalo velikostí $<20 \mu\text{m}^2$ a celková plocha všech částic pak zaujímala 2,3 % ze skenovací plochy. Vzorek PO Plast se hodnotami získanými z mikroskopu podobá nejvíce vzorku TO. U vzorku PO Plast se vyskytovaly jehlicovité útvary, které pokrývaly rovnoměrně celou skenovací plochu.



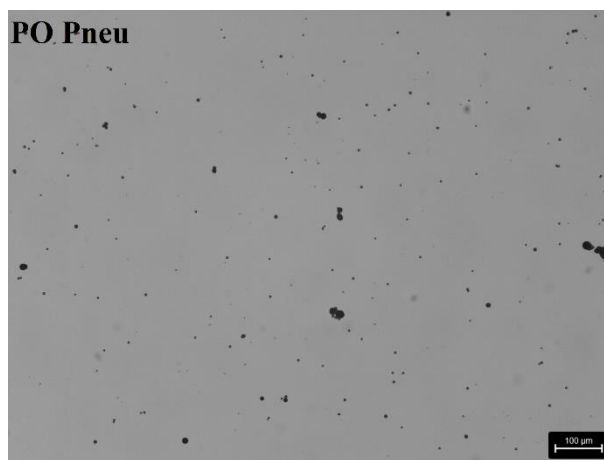
Obr. 1 Mikroskopická analýza vzorku TO
Obr. 1 Microscopic analysis of the TO sample



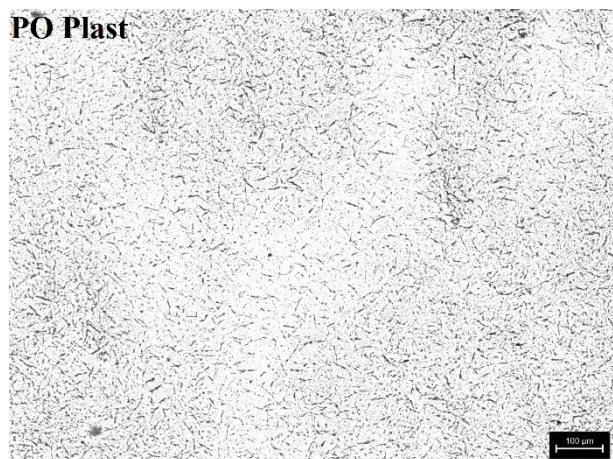
Obr. 2 Mikroskopická analýza vzorku UCO
Obr. 2 Microscopic analysis of the UCO sample



Obr. 3 Mikroskopická analýza vzorku KT
Obr. 3 Microscopic analysis of the KT sample



Obr. 4 Mikroskopická analýza vzorku PO Pneu
Obr. 4 Microscopic analysis of the PO Pneu sample



Obr. 5 Mikroskopická analýza vzorku PO Plast
Obr. 5 Microscopic analysis of the PO Plast sample

Z výše uvedených obrázků je patrný markantní rozdíl v celkovém vzhledu i v počtu identifikovaných částic, což bude mít zcela nepochybně vliv na výslednou kompatibilitu a stabilitu jednotlivých směsí. Vybrané hodnoty získané pomocí mikroskopické analýzy jsou uvedeny v následujícím přehledu (Tab. 2). Vzorek KT se podle výsledků jeví jako vzorek, u kterého je vysoká pravděpodobnost vzniku nestability. Obsahuje nejvíce částic, které zaujmají největší celkovou plochu ze všech pozorovaných vzorků. Hodnoty získané pomocí mikroskopické analýzy korespondují s výsledkem TSA, který u vzorku KT byl též nejhorší (0,09 % hm.). Vzorky UCO a PO Pneu se svými výslednými hodnotami podobaly a u obou vzorků byla zaznamenána celková plocha všech částic <1 % ze skenovací plochy. Vzorek TO, který reprezentuje vysokosírné námořní palivo, disponuje druhým nejvyšším počtem částic i celkovou plochou částic. Tato plocha je stále přibližně o jednu třetinu nižší než celková plocha zachycených částic u vzorku KT. Počet částic tak nemusí být jediným limitujícím faktorem kompatibility.

Tab. 2 Hodnoty získané mikroskopickou analýzou
Tab. 2 Values obtained by microscopic analysis

Vzorek	Počet částic (ks)	Velikost částic (μm^2)	Poměr plochy všech částic k celkové skenovací ploše (%)
TO	5628	47217	3,9
UCO	574	6191	0,5
KT	6666	79108	6,5
PO Pneu	617	10287	0,8
PO Plast	3702	27797	2,3

4. Závěr

Využití alternativních komponent je jednou z možností, kterou lze řešit splnění zpřísněných požadavků na max. obsah síry při produkci námořních paliv s obsahem síry do 0,5 % hm. Rovněž v rámci budoucího snižování

emisí CO_2 a skleníkových plynů s výhledem do roku 2050 je možné tyto alternativní materiály brát jako určitou variantu řešení. V případě využití alternativních paliv však zůstává otázka, zda je vůbec možné dodržet normou ISO 8217 dané kvalitativní parametry pro námořní paliva, a to hlavně vzhledem různorodosti původu alternativních paliv a jejich možnou nekompatibilitou s ropnými produkty.

Alternativní analýza stability vybraných materiálů s využitím mikroskopické analýzy ukázala rozdíly mezi výchozími materiály. Z nasbíraných zkušeností během pozorování vysokosírných topných olejů pomocí mikroskopické analýzy lze tvrdit, že vysokosírný topný olej použitý v této práci odpovídá svým vzhledem běžně používaným námořním palivům daného druhu. Produkty pyrolýzy plastů či pneumatik se od sebe navzájem liší. Pyrolýzní olej z depolymerizace plastů je za normálních podmínek tuhý vzorek. Snímek pořízený mikroskopem ukázal jehlicovité útvary rozprostřené rovnoměrně po celé skenovací ploše, které vznikly štěpením vstupujícího materiálu, nebo následné produkty kondenzačních a polymeračních reakcí nestabilních sloučenin. Naproti tomu pyrolýzní olej z odpadních pneumatik je za normálních podmínek kapalný a jeho vzhled v mikroskopu se podobá spíše topnému oleji. Upotřebovaný kuchyňský olej se v mikroskopu ukázal jako poměrně čistá látka s nejnižším počtem částic, u kterých se jedná o zbytky potravin z nedokonalé filtrace. Kafilerní tuk tvořilo velké množství malých částic, které jsou živočišného původu a zůstaly v kafilerním tuku z důvodu nedokonalé filtrace. Na základě analytických výsledků kafilerního tuku se dá usoudit, že částice pozorované mikroskopem mohou být vyloučené soli nejvíce zastoupených prvků, jakými jsou např.: Ca, Na, K atd. Tyto dvě poslední alternativní komponenty jsou zajímavé právě tím, že jsou jiného původu než ropného a představují tak výzvu v jejich zakomponování do standardních topných olejů, tak aby vytvořily stabilní směs. Vhodnější uplatnění těchto dvou materiálů bude například při výrobě motorové nafty.

Porovnání výsledných hodnot získaných u vysokosírného topného oleje a alternativních komponent ropného i neropného původu ukázalo značnou různorodost mezi jednotlivými komponentami. V souladu s dosavadními zkušenostmi hodnocení námořních paliv se ukazuje, že bude nutné provádět důkladnou analytickou charakterizaci jednotlivých proudů před jejich mísením. Z tohoto pohledu se mikroskopické hodnocení ukazuje jako vhodná pomůcka a doplňková analýza běžně používaných metod podle ISO 8217.

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.

Literatura

1. Sulphur oxides (SO_x) and Particulate Matter (PM) – Regulation 14, 2019. International Maritime Organization. [http://www.imo.org/en/OurWork/Environment/PollutionPrevention/AirPollution/Pages/Sulphur-oxides-\(SOx\)-%E2%80%9393-Regulation-14.aspx](http://www.imo.org/en/OurWork/Environment/PollutionPrevention/AirPollution/Pages/Sulphur-oxides-(SOx)-%E2%80%9393-Regulation-14.aspx), staženo 18. 9. 2020
2. Klimatická dohoda z Paříže, 2016. euractiv.cz. <https://euractiv.cz/section/energeticka-ucin-nost/linksdossier/klimaticka-konference-v-parizi-2015-cop21-000137/>, staženo 20. 10. 2020
3. McKinlay, C. J.; Turnock, S. R.; Hudson, D. A. A Comparison of Hydrogen and Ammonia for Future Long Distance Shipping Fuels. *LNG/LPG and Alternative Fuels, 29th – 30th January 2020, London, UK 2020*,
4. Vráblík, A.; Bringerlová, N.; Hidalgo, J.; Černý, R. Využití vysokosírných topných olejů jako lodního paliva. *Paliva*, 7, 48, 2015.
5. Kołwzan, K.; Narewski, M. Alternative Fuels for Marine Applications. *Latvian Journal of Chemistry* **2012**, 51 (4), 398–406.
6. McGill, R.; Remley, W.; Winther, K. Alternative Fuels for Marine Applications, 2013
7. Future ship powering options - Exploring alternative methods of ship propulsion, 2013. imo.org. http://www.imo.org/en/OurWork/Environment/PollutionPrevention/AirPollution/Documents/Air%20pollution/Future_ship_powering_options_report.pdf, staženo 27. 8. 2020
8. UNCTAD 2019 e-handbook of statistics - World seaborne trade, 2019. stats.unctad.org. <https://stats.unctad.org/handbook/MaritimeTransport/WorldSeaborneTrade.html>, staženo 20. 12. 2020
9. Bloomberg L. P Price of Bunker Fuel Surges Ahead of IMO 2020, 2019. gcaptain.com. <https://gcaptain.com/bunker-fuel-surges-ahead-imo-2020/>, staženo 17.9.2020
10. Vráblík, A.; Černý, R. Námořní paliva po roce 2020. *Paliva*, 9, 83, 2017
11. Clemente, J. U. S. Natural Gas Prices Dip To Four-Year Lows, 2020. forbes.com. <https://www.forbes.com/sites/judeclemente/2020/02/06/us-natural-gas-prices-dip-to-four-year-lows/?sh=5fb276411b7c> (staženo 2. 2. 2021).
12. Hill, A. The forgotten winners in a low-price global gas market, 2020. spglobal.com. <https://www.spglobal.com/platts/en/market-insights/blogs/natural-gas/022620-the-forgotten-winners-in-a-low-price-global-gas-market> (staženo 2. 2. 2021).
13. Vermeire, M. B. 5. Chevron Everything You Need To Know About Fuels, 2012.
14. Sulphur 2020 – cutting sulphur oxide emissions. imo.org. <http://www.imo.org/en/mediacentre/hottopics/pages/sulphur-2020.aspx>, staženo 18. 9. 2019
15. Zulkafli, H.; Shaharuddin, H.; Wan Asma, I.; Siti Nur Ridhwah, M. R. Production and applications of biodiesel from high acid value feedstocks. *Journal of Mechanical Engineering* **2018**, 5 (6), 10–15.
16. ISO 8217:2017. Petroleum products – Fuels (class F) – Specifications of marine fuels. Geneva: International Organization for Standardization, 2017. 23 p
17. Stability and compatibility of very low sulphur fuel oils, 2019. hellenicshippingnews.com. <https://www.hellenicshippingnews.com/stability-and-compatibility-of-very-low-sulphur-fuel-oils/> . (staženo 3. 2. 2021)
18. 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 7. 10. 2020.
19. Vermeire, M.; Heyberger, B. 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, 2019. Concaewe.eu. https://www.concaewe.eu/wp-content/uploads/Rpt_19-11.pdf staženo 11. 10. 2020.
20. ASTM D4740-20. Standart Test Method for Cleanliness and Compatibility of Residual Fuels by Spot Test. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2020. 7 p.
21. 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.
22. 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.
23. ASTM D7060-20, 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, 2020
24. Vráblík, A.; Jaklová, K.; Bringerlová, N.; Schlehöfer, D.; Černý, R. Hodnocení stability námořních paliv pomocí mikroskopu. *Paliva* **2020**, 2 (12), 60–65.
25. Post IMO 2020 marine fuels, 2020. Infineum Insight. <https://www.infineuminsight.com/en-gb/articles/fuels/post-imo-2020-marine-fuels/> staženo 29.10.2020
26. ISO 10307-1:2009. Petroleum products – Total sediment in residual fuel oils. Part 1: Determination by hot filtration. Geneva: International Organization for Standardization, 2009.
27. ISO 10307-2:2009. Petroleum products – Total sediment in residual fuel oils. Part 2: Determination using standard procedures for ageing. Geneva: International Organization for Standardization, 2009.

28. 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. 9 p.
29. ASTM D4530-15(2020). Standard Test Method for Determination of Carbon Residue (Micro Method). ASTM International, West Conshohocken, PA, 2020. 7 p.
30. IP 470. Determination of aluminium, silicon, vanadium, nickel, iron, calcium, zinc and sodium in residual fuel oil by ashing, fusion and atomic absorption spectrometry. Institute of Petroleum, 2005.
31. ČSN EN ISO 3104. Kapaln  ropn  v robky - Stanoven  klimatick  viskozity a v po et dynamick  viskozity. Praha:  esk  normaliza n  institut, 1994. 13 p.
32.  SN EN ISO 3016. Ropn  v robky - Stanoven  bodu tekutosti. Praha:  esk  normaliza n  institut, 2020. 20 p.
33. ASTM D664. Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration. West Conshohocken, United States: ASTM International, 2018. 11 p.
34. ASTM D4294. Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016. 9 p.
35. IP 570:2016. Determination of hydrogen sulfide in fuel oils - rapid liquid phase extraction method. Institute of Petroleum, 2016. 12 p.
36.  SN EN ISO 12937. Ropn  v robky - Stanoven  vody - Coulometrick  titra n  metoda podle Karl Fischera. Praha:  esk  normaliza n  institut, 2003. 16 p.
37.  SN EN ISO 6245. Ropn  v robky - Stanoven  popela. Praha:  esk  normaliza n  institut, 2003. 12 p.
38. ASTM D93-20. Standard Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2020. 36 p.

Summary

Characterization of possible alternative materials for the production of marine fuels

Dominik Schleh fer, Ale  Vr blik, Radek  ern 

Maritime transport is a significant contributor to the environmental pollution. For this reason, the maximum sulfur content in liquid marine fuels has been drastically reduced since January 1st 2020 for deep sea areas. This reduction can be solved by diluting the conventional high sulfur fuels with suitable low sulfur components. However, mixing two or more components with each other carries a potential risk of incompatibility or instability of the final product, especially in the case of longer storage and subsequent transportation to the end consumers. For the above reasons, this work deals with the mapping of alternative raw materials that could be used to produce very low sulfur fuel oils (VLSFO) with a sulfur level up to 0.5 wt%. A total of 5 raw materials (1 conventional fuel oil – HSFO and 4 alternative raw materials) were characterized. The individual raw materials were compared to each other with regard to the quality properties required for marine fuels according to the ISO 8217. Subsequently, the suitability of these raw materials for further mixing was outlined in order to meet the required quality parameters for marine fuel mixing.