

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

Zveřejněná podle §31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2015-756

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

G01N 33/22 (2006.01)

G01N 21/898 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **26.10.2015**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **08.03.2017**
(Věstník č. 10/2017)

(71) Přihlašovatel:
Unipetrol výzkumně vzdělávací centrum, a. s., Ústí
nad Labem, CZ

(72) Původce:
Ing. Aleš Vráblík, Teplice - Řetenice, CZ
Bc. Nikola Bringlerová, Brandov, CZ
Ing. Radek Černý, Most, CZ

(74) Zástupce:
Mgr. Ing. Stanislav Babický, Ph.D., Budovatelů
2407, 434 01 Most

(54) Název přihlášky vynálezu:
Postup hodnocení stability topného oleje

(57) Anotace:
Postup hodnocení stability topných olejů spočívá v tom, že se kapka homogenizovaného vzorku topného oleje, jehož viskozita při teplotě 100 °C je maximálně 55 mm²/s, umístí na filtrační papír, kde se ponechá po dobu jedné hodiny při teplotě 100 °C. Následně se pořídí barevná fotografie skvrny vzniklé z kapky. Pak se fotografie počítačovým softwarem pro úpravu digitálních fotografií převede na digitální fotokopii, která se počítačově upraví na digitální fotokopii se sytostí barev 400 %. Ta se počítačově rozloží na RGB (červené – Red; zelené – Green a modré – Blue) histogramy a z hodnot, jež z RGB histogramů vyplývají, se pomocí rovnice I vypočte V-hodnota, přičemž pro V-hodnotu v rozmezí 5 až 13 je topný olej hodnocen jako stabilní, pro V-hodnotu v rozmezí 14 až 18 je topný olej hodnocen jako nestabilní a pro V-hodnotu v rozmezí 19 až 40 je topný olej hodnocen jako velmi nestabilní.

CZ 2015 - 756 A3

Postup hodnocení stability topného oleje

Oblast techniky

Vynález se týká postupu hodnocení stability topného oleje, který je využíván jako pohonná hmota pro lodní dopravu a jehož nevyhovující stabilita znamená technologické potíže během jeho přepravy, dalšího zpracování, skladování a použití v lodních motorech.

Dosavadní stav techniky

V dnešní době se topný olej v celé řadě rafinérií vyrábí ze zbytkových frakcí ze sekundárních termických či katalytických procesů zpracování ropných zbytků. Často se jedná o poměrně složitou směs různých vakuových a atmosférických zbytkových frakcí, které je potřeba vhodným způsobem upravit tak, aby splňovaly normované [ISO 8217:2012 Petroleum products — Fuels (class F) — Specifications of marine fuels] či zákazníkem požadované parametry.

Mezi základní způsoby výroby topných olejů patří míchání zbytkové frakce s vhodnými ředicími složkami tak, aby byly splněny požadované kvalitativní parametry, jakými jsou především hustota, viskozita či celkový obsah síry.

Při použití méně vhodných ředicích složek však při dlouhodobém skladování může docházet ke zhoršení stability či kompatibility koloidního systému. Doba přepravy a zpracování má významný vliv na stabilitu topných olejů [Singh, I. D., Kapoor, M. P., & Ramaswamy, V. (1991). Storage stability of visbroken residual fuel oils: compositional studies. Fuel, 70(2), 195-199]. Nestabilita topných olejů se může následně projevit vysrážením asfaltenu, sedimentací či oddělením jednotlivých fází [Vráblík, A., Brínglerová, N., Hidalgo, J. M., & Černý, R. (2015). Využití vysokosirných topných olejů jako lodního paliva. Paliva 7, 2, 48-53]. Pro plnění normovaných parametrů [ISO 8217:2012 Petroleum products — Fuels (class F) — Specifications of marine fuels] při míchání topných olejů je vhodné dbát na doporučení týkající se minimalizace použitého množství adekvátních ředicích složek [Stratiev, D., Dinkov, R., Petkov, K., & Kirilov, K. (2008). Study predicts viscosity of gas oils, heavy blends. Oil & Gas Journal, 106(34), 46-49]. Z uvedeného vyplývá, že pro hodnocení stability topného oleje, který je používán jako pohonná hmota pro lodní dopravu a u kterého se předpokládá delší časová prodleva od výroby ke konečnému zpracování, je potřeba disponovat vhodnou analytickou metodou.

Příslušná norma pro hodnocení kvality lodních paliv [ISO 8217:2012 Petroleum products — Fuels (class F) — Specifications of marine fuels] uvádí jako kvalitativní ukazatel obsah celkových sedimentů po chemickém

(TSA – Total Sediment Accelerated) či termickém (TSP – Total Sediment Potential) stárnutí. Ten se stanovuje podle [ISO 10307-2:2009 Petroleum products – Total se-diment in residual fuel oils – Part 2: Determination using standard procedures for ageing] postupem, při němž se provádí filtrace chemicky či termicky zestárnutého vzorku při teplotě 100 °C. Nevýhodou tohoto postupu je časová a finanční náročnost a nesnadné hodnocení topných olejů s vyšším obsahem pryskyřic [Vráblík, A., Černý, R. Stabilization of asphaltenes in fuel oils. 3rd International Conference on Chemical Technology, Mikulov, April 13 -15, 2015, ISBN: 978-80-86238-79-1, 91-96].

Mezi jednoduché a rychlé postupy, které lze použít pro hodnocení kompatibility topného oleje, patří tzv. Spot Test, prováděný podle [ASTM D 4740^{Standard Test Method for Cleanliness and Compatibility of Residual Fuels by Spot Test}]. Jedná se o test čistoty a kompatibility olejů, s jehož pomocí lze identifikovat palivo nebo směs, potenciálně způsobující technické či provozní problémy. Výskyt provozních problémů je pravděpodobný u ropných produktů, které obsahují nadměrné množství nerozpuštěných látek nebo složek se sklonem k separaci. Principem tohoto postupu je umístění kapky předeřátého a důkladně homogenizovaného vzorku na filtrační papír, jenž je následně umístěn na dobu jedné hodiny do sušárny předeřáté na teplotu 100 °C. Po jedné hodině se filtrační papír vyndá ze sušárny a vzhled vzniklé skvrny se hodnotí podle ASTM D 4740^{z hlediska přítomnosti a vzhledu středové skvrny}. Vzhled vzniklé skvrny se přiřadí k jedné z pěti kategorií, přičemž kvalita topného oleje se zhoršuje od první kategorie k páté:

- 1) Homogenní skvrna (bez vnitřního kroužku).
- 2) Slabý či špatně definovatelný vnitřní kroužek.
- 3) Dobře definovatelný tenký vnitřní kroužek, jen mírně tmavší, než pozadí.
- 4) Dobře definovatelný vnitřní kroužek, silnější než kroužek kategorie 3 a poněkud tmavší než pozadí.
- 5) Velmi tmavá plná nebo téměř plná plocha v centrální oblasti, centrální oblast je mnohem tmavší než pozadí.

Nevýhodou uvedeného systému kategorií je, že výsledek Spot Testu může být ovlivněn faktorem subjektivního hodnocení vzhledu vzniklé skvrny. Bez dlouhodobé zkušenosti a dostatečné řady testovacích vzorků nelze přesně určit, zda se jedná o kategorii 2 či 3 nebo 3 či 4. Zároveň může být nevýhodou omezený počet definovaných kategorií.

Na trhu jsou rovněž dostupné komerční testovací sady, které vyhodnocení výsledku Spot Testu usnadňují. Jejich nevýhodou však je, že se také jedná o subjektivní hodnocení vzhledu vzniklé skvrny, kdy se vzniklá skvrna

porovnává se vzorovými fotografiemi jednotlivých kategorií.

Podstata vynálezu

Výše uvedené nevýhody alespoň z části odstraňuje postup hodnocení stability topného oleje, při němž se kapka homogenizovaného vzorku topného oleje, jehož viskozita při teplotě 100 °C je maximálně 55 mm²/s, umístí na filtrační papír, kde se ponechá po dobu jedné hodiny při teplotě 100 °C, charakterizovaný tím, že se následně pořídí fotografie skvrny vzniklé z kapky, pak se fotografie počítačovým softwarem pro úpravu fotografií převede na digitální fotokopii, která se počítačově upraví na digitální fotokopii se sytostí barev 400 %, která se počítačově rozloží na RGB (červené – Red; zelené – Green a modré – Blue) histogramy a z hodnot, jež z RGB histogramů vyplývají, se pomocí rovnice (rovnice I)

$$V - \text{hodnota} = B_{\text{celk}} (\%) \cdot \frac{\frac{B(\text{max}_y) (\%) \cdot B(\text{max}_y \text{ pozice})}{\text{Rozložení: } B(\text{max}_x) - B(\text{min}_x)}}{\frac{R(\text{max}_y) (\%) \cdot R(\text{max}_y \text{ pozice})}{\text{Rozložení: } R(\text{max}_x) - R(\text{min}_x)} + \frac{G(\text{max}_y) (\%) \cdot G(\text{max}_y \text{ pozice})}{\text{Rozložení: } G(\text{max}_x) - G(\text{min}_x)}}$$

kde

$B_{\text{celk}} (\%)$ = procentuální zastoupení modrých odstínů

$B(\text{max}_y) (\%)$ = procentuální zastoupení nejčastěji se vyskytujícího modrého maxima

$B(\text{max}_y \text{ pozice})$ = pozice maxima modrého histogramu

Rozložení: $B(\text{max}_x) - B(\text{min}_x)$ = rozptyl modrých odstínů

$R(\text{max}_y) (\%)$ = procentuální zastoupení nejčastěji se vyskytujícího červeného maxima

$R(\text{max}_y \text{ pozice})$ = pozice maxima červeného histogramu

Rozložení: $R(\text{max}_x) - R(\text{min}_x)$ = rozptyl červených odstínů

$G(\text{max}_y) (\%)$ = procentuální zastoupení nejčastěji se vyskytujícího zeleného maxima

$G(\text{max}_y \text{ pozice})$ = pozice maxima zeleného histogramu

Rozložení: $G(\text{max}_x) - G(\text{min}_x)$ = rozptyl zelených odstínů,

vypočte V-hodnota, přičemž pro V-hodnotu v rozmezí 5 až 13 je topný olej hodnocen jako stabilní, pro V-hodnotu v rozmezí 14 až 18 je topný olej hodnocen jako nestabilní a pro V-hodnotu v rozmezí 19 až 40 je topný olej hodnocen jako velmi nestabilní.

Zhoršující se kvalita topného oleje je doprovázena narůstající přítomností modrého zabarvení skvrny od středu

směrem ke krajům. V konečné fázi úpravy fotografie je z důvodu objektivního vyhodnocení digitální fotokopie se sytostí barev 400 % rozložena pomocí vhodného softwaru na RGB histogramy.

Získaná data, která lze odečíst z RGB histogramů, se následně dosadí do uvedené rovnice, která charakterizuje výskyt, rozložení a čistotu modrých odstínů ve vztahu ke zbylým dvěma barvám - červené a zelené.

Po dosazení příslušných údajů do uvedené rovnice se získá bezrozměrná hodnota označená jako V-hodnota, která charakterizuje stabilitu topného oleje s ohledem na přítomnost sedimentů a případnou nehomogenitu koloidního systému. Rozsah V-hodnoty se obvykle pohybuje v rozmezí 5 až 40 jednotek a je udávána s přesností na celé číslo. Pro vyhodnocení výsledků se použije stupnice uvedená v tabulce 1, podle které lze topný olej dělit do tří základních skupin.

Tabulka 1 – Stupnice pro vyhodnocení stability topného oleje dle parametru V-hodnota

Rozmezí V-hodnot	5 až 13	14 až 18	19 až 40
Hodnocení TO	stabilní TO	nestabilní TO	velmi nestabilní TO

Postup hodnocení stability topného oleje podle vynálezu umožňuje dosahovat přesnějších a jednoznačnějších výsledků hodnocení, než pomocí Spot Testu. Zároveň je méně časově, finančně a instrumentálně náročný, než dosavadní normované postupy, jakým je např. stanovení obsahu celkových sedimentů podle ISO 10307 [ISO 10307-2:2009 Petroleum products – Total sediment in residual fuel oils – Part 2: Determination using standard procedures for ageing, ISO 10307-1:2009 Petroleum products – Total sediment in residual fuel oils – Part 1: Determination by hot filtration].

Objasnění výkresů

Na výkresech, s jejichž pomocí bude vynález blíže objasněn, jsou znázorněny následující obrázky:

Obrázek 1 znázorňuje grafickou úpravu barevné fotografie skvrny topného oleje FO-I – původní fotografie (A); fotokopie (B); fotokopie se sytostí barev 400 % (C).

Obrázek 2 znázorňuje RGB histogramy fotografie z obrázku 1 (C) skvrny topného oleje FO-I přepočtené na procentuální zastoupení jednotlivých odstínů, respektive rozložení sledované barvy od černé až po nejsytější

(červenou, zelenou či modrou).

Obrázek 3 znázorňuje grafickou úpravu barevné fotografie skvrny topného oleje FO-II – původní fotografie (A); fotokopie (B); fotokopie se sytostí barev 400 % (C).

Obrázek 4 znázorňuje RGB histogramy fotografie z obrázku 3 (C) skvrny topného oleje FO-II přepočtené na procentuální zastoupení jednotlivých odstínů, respektive rozložení sledované barvy od černé až po nejsytější (červenou, zelenou či modrou).

Obrázek 5 znázorňuje grafickou úpravu barevné fotografie skvrny topného oleje FO-III – původní fotografie (A); fotokopie (B); fotokopie se sytostí barev 400 % (C).

Obrázek 6 znázorňuje RGB histogramy fotografie z obrázku 5 (C) skvrny topného oleje FO-III přepočtené na procentuální zastoupení jednotlivých odstínů, respektive rozložení sledované barvy od černé až po nejsytější (červenou, zelenou či modrou).

Příklady uskutečnění vynálezu

Příklad 1

Vzorek topného oleje označený jako FO-I, jehož viskozita nepřesáhla $55 \text{ mm}^2/\text{s}$ při teplotě 100°C , byl zhomogenizován a poté byla jeho kapka umístěna pomocí skleněné tyčinky na filtrační papír o průměru 110 mm a hustotě 84 g/m^2 , který byl umístěn do sušárny přehřáté na teplotu 100°C , v níž byl ponechán po dobu jedné hodiny. Pak byla pořízena digitální fotografie skvrny vzniklé z kapky, fotografie byla pomocí počítačového softwaru pro úpravu digitálních fotografií převedena na digitální fotokopii, která byla počítačově upravena na digitální fotokopii se sytostí barev 400 % (Obrázek 1). Obrázek 1 (C) byl následně rozložen na RGB histogramy (Obrázek 2).

Tabulka 2 – Hodnoty získané z RGB histogramů při analýze vzorku FO-I

Bcelk [%]	B(max_y) [%]	B(max_y pozice)	Rozložení: B(max_x) – B(min_x)	R(max_y) [%]
28,25	4,82	166	145	5,28
R(max_y pozice)	Rozložení: R(max_x) – R(min_x)	G(max_y) [%]	G(max_y pozice)	Rozložení: G(max_x) – G(min_x)
227	52	3,95	193	108

Po dosazení příslušných hodnot z tabulky 2 vyplývajících z RGB histogramů (Obrázek 2) do rovnice I byla získána hodnota parametru V-hodnota, která v tomto případě činila 5 jednotek. Analyzovaný topný olej FO-I byl tedy podle Tabulky 1 označen jako stabilní. Tuto skutečnost potvrdila i analýza obsahu celkových sedimentů TS (Total Sediment) podle příslušné normy [ISO 10307-1:2009 Petroleum products – Total sediment in residual fuel oils – Part 1: Determination by hot filtration], jehož hodnota byla $< 0,01$ % hmotn. a hodnota TSA (Total Sediment Accelerated) podle [ISO 10307-2:2009 Petroleum products – Total sediment in residual fuel oils – Part 2: Determination using standard procedures for ageing] činila $0,01$ % hmotn.

Příklad 2

Vzorek topného oleje označený jako FO-II, jehož viskozita nepřesáhla $55 \text{ mm}^2/\text{s}$ při teplotě 100°C , byl zhomogenizován a poté byla jeho kapka umístěna pomocí skleněné tyčinky na filtrační papír o průměru 110 mm a hustotě 84 g/m^2 , který byl umístěn do sušárny přehřáté na teplotu 100°C , v níž byl ponechán po dobu jedné hodiny. Pak byla pořízena digitální fotografie skvrny vzniklé z kapky, fotografie byla pomocí počítačového softwaru pro úpravu digitálních fotografií převedena na digitální fotokopii, která byla počítačově upravena na digitální fotokopii se sytostí barev 400 % (Obrázek 3). Obrázek 3 (C) byl následně rozložen na RGB histogramy (Obrázek 4).

Tabulka 3 – Hodnoty získané z RGB histogramů při analýze vzorku FO-II

Bcelk [%]	B(max_y) [%]	B(max_y pozice)	Rozložení: B(max_x) – B(min_x)	R(max_y) [%]
29,22	6,25	160	112	4,52
R(max_y pozice)	Rozložení: R(max_x) – R(min_x)	G(max_y) [%]	G(max_y pozice)	Rozložení: G(max_x) – G(min_x)
212	107	3,93	184	112

Po dosazení příslušných hodnot z tabulky 3 vyplývajících z RGB histogramů (Obrázek 4) do rovnice I byla získána hodnota parametru V-hodnota, která v tomto případě činila 17 jednotek. Analyzovaný topný olej FO-II byl tedy podle Tabulky 1 označen jako nestabilní. Tuto skutečnost potvrdila i analýza obsahu celkových sedimentů TS (Total Sediment) podle příslušné normy [ISO 10307-1:2009 Petroleum products – Total sediment in residual fuel oils – Part 1: Determination by hot filtration], jehož hodnota byla $0,23$ % hmotn. a hodnota TSA (Total Sediment Accelerated) podle [ISO 10307-2:2009 Petroleum products – Total sediment in residual fuel oils – Part 2: Determination using standard procedures for ageing] byla $> 0,50$ % hmotn.

Příklad 3

Vzorek topného oleje označený jako FO-III, jehož viskozita nepřesáhla $55 \text{ mm}^2/\text{s}$ při teplotě 100°C , byl zhomogenizován a poté byla jeho kapka umístěna pomocí skleněné tyčinky na filtrační papír o průměru 110 mm a hustotě 84 g/m^2 , který byl umístěn do sušárny předehřáté na teplotu 100°C , v níž byl ponechán po dobu jedné hodiny. Pak byla pořízena digitální fotografie skvrny vzniklé z kapky, fotografie byla pomocí počítačového softwaru pro úpravu digitálních fotografií převedena na digitální fotokopii, která byla počítačově upravena na digitální fotokopii se sytostí barev 400% (Obrázek 5). Obrázek 5 (C) byl následně rozložen na RGB histogramy (Obrázek 6).

Tabulka 4 – Hodnoty získané z RGB histogramů při analýze vzorku FO-III

Bcelk [%]	B(max_y) [%]	B(max_y pozice)	Rozložení: B(max_x) – B(min_x)	R(max_y) [%]
34,58	9,08	209	183	5,92
R(max_y pozice)	Rozložení: R(max_x) – R(min_x)	G(max_y) [%]	G(max_y pozice)	Rozložení: G(max_x) – G(min_x)
157	167	3,59	207	190

Po dosazení příslušných hodnot z tabulky 4 vyplývajících z RGB histogramů (Obrázek 6) do rovnice I byla získána hodnota parametru V-hodnota, která v tomto případě činila 38 jednotek. Analyzovaný topný olej FO-III byl tedy podle Tabulky 1 označen jako velmi nestabilní. Tuto skutečnost potvrdila i analýza obsahu celkových sedimentů TS (Total Sediment) podle příslušné normy [ISO 10307-1:2009 Petroleum products – Total sediment in residual fuel oils – Part 1: Determination by hot filtration], jehož hodnota byla $> 0,50\%$ hmotn. a hodnota TSA (Total Sediment Accelerated) podle [ISO 10307-2:2009 Petroleum products – Total sediment in residual fuel oils – Part 2: Determination using standard procedures for ageing] byla rovněž $> 0,50\%$ hmotn.

Průmyslová využitelnost

Postup hodnocení stability topného oleje je průmyslově využitelný pro kontrolu kvality a kompatibility topného oleje při jeho expedici. Tento postup mohou využívat servisní laboratoře zajišťující výstupní kontrolu produkovaného topného oleje pro rychlé vyhodnocení stability.

PATENTOVÉ NÁROKY

Postup hodnocení stability topného oleje, při němž se kapka homogenizovaného vzorku topného oleje, jehož viskozita při teplotě 100 °C je maximálně 55 mm²/s, umístí na filtrační papír, kde se ponechá po dobu jedné hodiny při teplotě 100 °C, vyznačující se tím, že se následně pořídí barevná fotografie skvrny vzniklé z kapky, pak se fotografie počítačovým softwarem pro úpravu digitálních fotografií převede na digitální fotokopii, která se počítačově upraví na digitální fotokopii se sytostí barev 400 %, která se počítačově rozloží na RGB histogramy a z hodnot, jež z RGB histogramů vyplývají, se pomocí rovnice

$$V - \text{hodnota} = B_{\text{celk}} (\%) \cdot \frac{\frac{B(\text{max_y}) (\%) \cdot B(\text{max_y pozice})}{\text{Rozložení: } B(\text{max_x}) - B(\text{min_x})} + \frac{R(\text{max_y}) (\%) \cdot R(\text{max_y pozice})}{\text{Rozložení: } R(\text{max_x}) - R(\text{min_x})} + \frac{G(\text{max_y}) (\%) \cdot G(\text{max_y pozice})}{\text{Rozložení: } G(\text{max_x}) - G(\text{min_x})}}$$

kde

Bcelk (%) = procentuální zastoupení modrých odstínů

$B(\max_y)$ (%) = procentuální zastoupení nejčastěji se vyskytujícího modrého maxima

$B(\max_y \text{ pozice}) = \text{pozice maxima modrého histogramu}$

Rozložení: $B(\max x) - B(\min x) = \text{rozptyl modrých odstínů}$

$R(\max_y)$ (%) = procentuální zastoupení nejčastěji se vyskytujícího červeného maxima

$$R(\max_y \text{ pozice}) = \text{pozice maxima červeného histogramu}$$

Rozložení: $R(\max x) - R(\min x) = \text{rozptyl červených odstínů}$

$G(\max_y)$ (%) = procentuální zastoupení nejčastěji se vyskytujícího zeleného maxima

$G(\max_y \text{ pozice}) = \text{pozice maxima zeleného histogramu}$

Rozložení: $G(\max_x) - G(\min_x) = \text{rozptyl zelených odstínů}$,

vypočte V-hodnota, přičemž pro V-hodnotu v rozmezí 5 až 13 je topný olej hodnocen jako stabilní, pro V-hodnotu v rozmezí 14 až 18 je topný olej hodnocen jako nestabilní a pro V-hodnotu v rozmezí 19 až 40 je topný olej hodnocen jako velmi nestabilní.

7/6

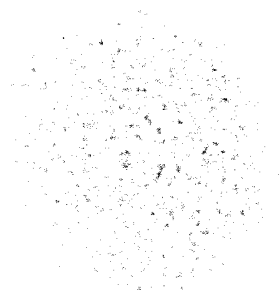
26.10.15

PV 756-2015

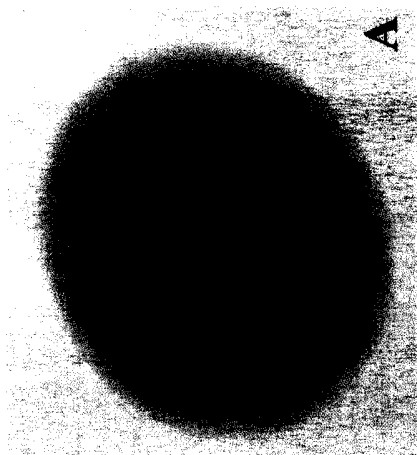
C



B



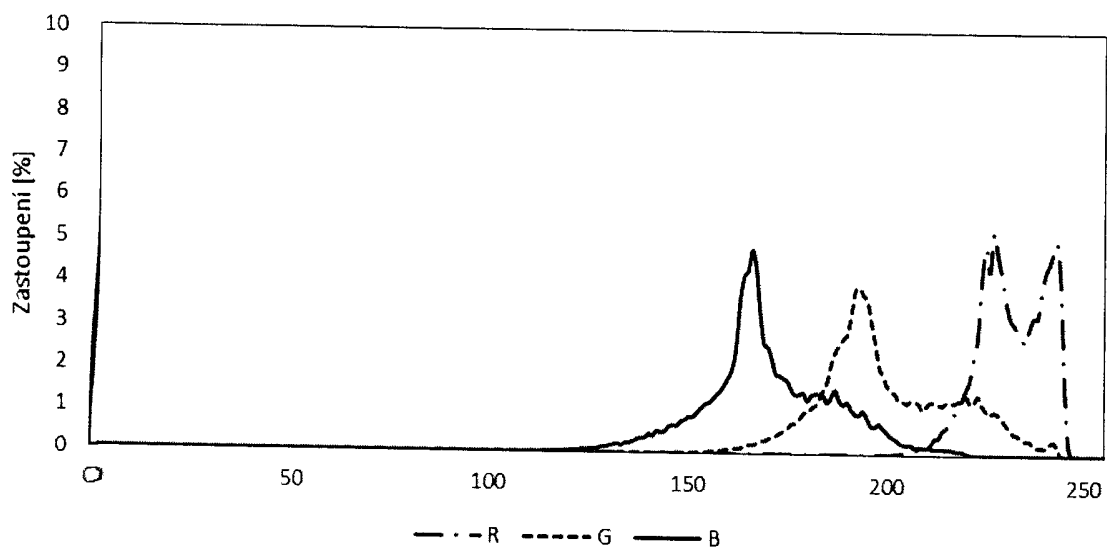
1



A

Obrázek 1

2/10.12.15



Obrázek 2

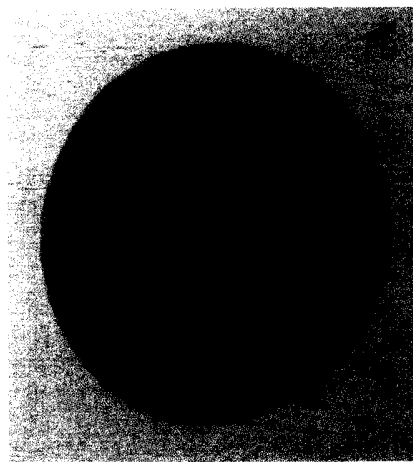
3/8

26.10.15

1

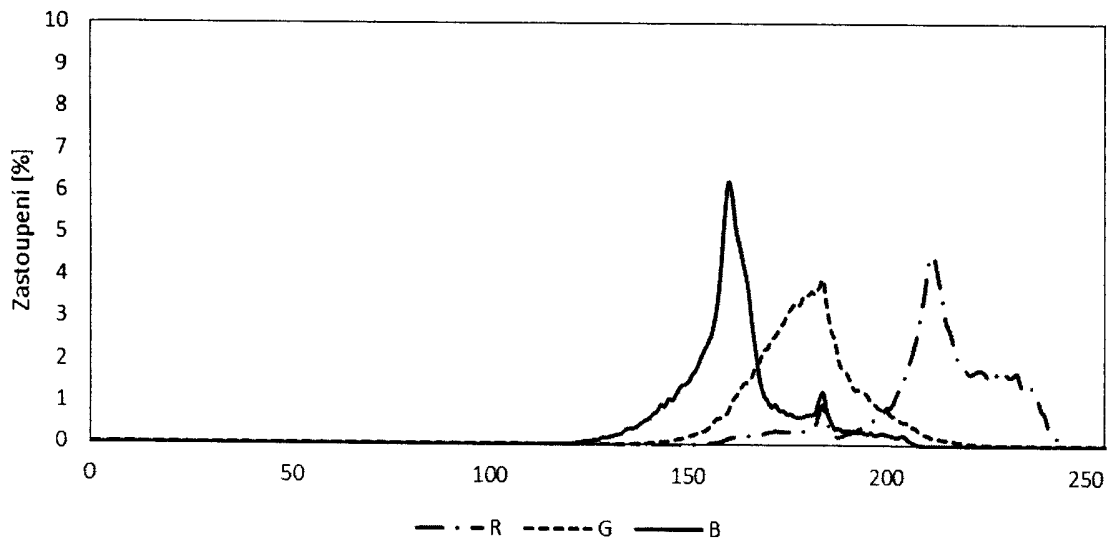
C

B



Obrázek 3

4/6 x 10.12.15

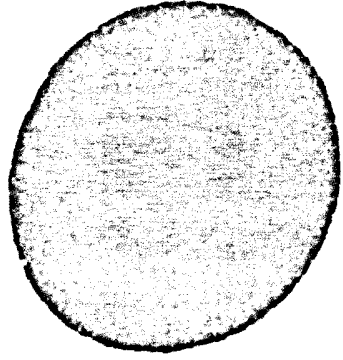
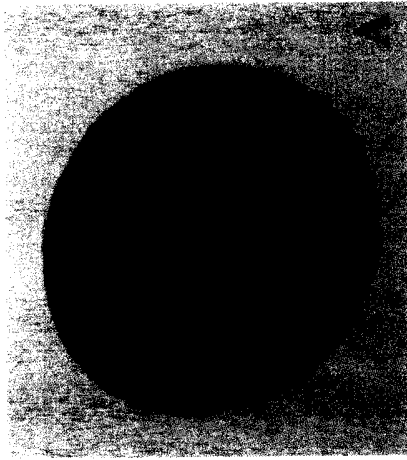


Obrázek 4

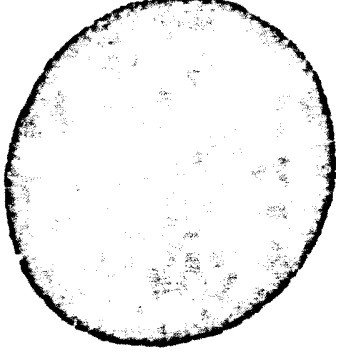
26.10.15

5/6

1



B



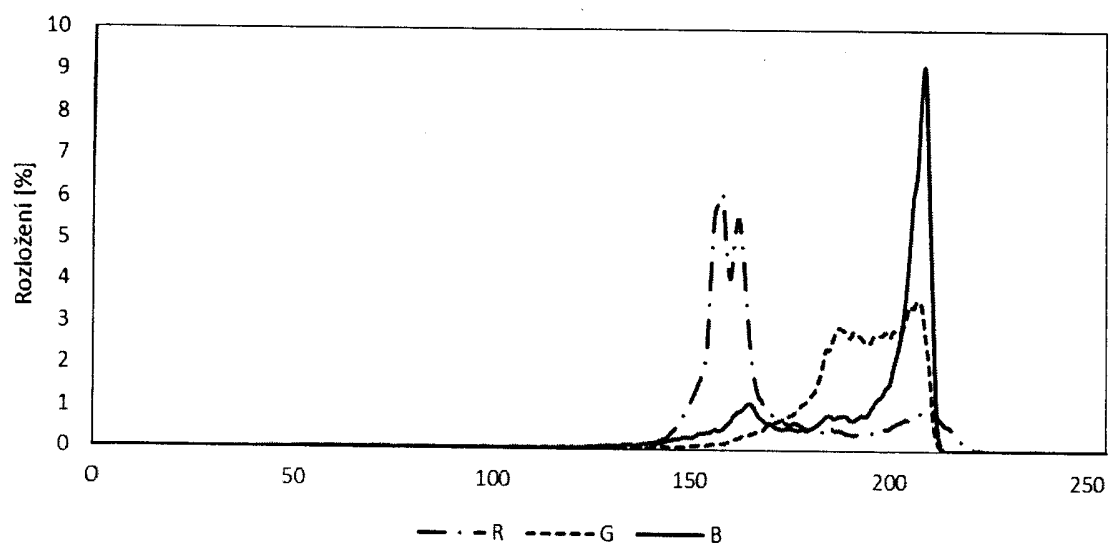
C

Obrázek 5

6/6

X

19.12.15



Obrázek 6