Koroze a inhibice koroze v prostředí lihobenzínových paliv

Corrosion and corrosion inhibition in an environment of ethanol – gasoline blends

Matějovský L.¹, Pleyer O.¹, Macák J.²

¹ VŠCHT Praha, Ústav technologie ropy a alternativních paliv

² VŠCHT Praha, Ústav energetiky

E-mail: Lukas.Matejovsky@vscht.cz

Ethanol vyrobený z obnovitelných zdrojů je dnes považován za ekologickou náhradu automobilového benzínu vyrobeného z ropy. Ethanol ve směsi s benzinem ropného původu značně mění fyzikálně-chemické vlastnosti směsného paliva. S růstem obsahu ethanolu roste polarita, vodivost, schopnost pohlcovat vzdušnou vlhkost, rozpouštět vysoké procento vody atd. Všechny tyto vlastnosti zvyšují korozní agresivitu směsných paliv a mohou značně snižovat kompatibilitu kovových konstrukčních materiálů palivového systému automobilů s prostředím lihobenzínového paliva. Korozně ohroženy mohou být dále součásti výrobního, přepravního a skladovacího zařízení. Vysokou korozní agresivitu vykazují při kontaminaci vodou a stopovým množstvím iontů (k čemuž může dojít při porušení správných skladovacích, přepravních a výrobních podmínek) zejména lihobenzínové směsi s obsahem ethanolu kolem 60 % obj. Ztrátám způsobeným korozí na zařízení lze předejít vhodnou aditivací. Pro uhlíkovou ocel, která je nejrozšířenějším konstrukčním materiálem, může být takovým aditivem například diethylenetriamin (DETA), který se vyznačuje vysokou účinností.

Ethanol produced from renewable resources is considered as an ecological substitute for a fossil gasoline. Ethanol blended with the fossil gasoline is able to significantly change the properties of the blended fuel as polarity, conductivity, ability to absorb air humidity and ability to dissolve a high percentage of water etc. All these properties are growing with an increasing content of ethanol and all of them can cause higher corrosivity of blended fuel. Material compatibility of metallic construction materials of the vehicle fuel system is also decreased in the environment of ethanol – gasoline blends (EGB's). Furthermore, components of production, transport and storage equipment may be at risk of corrosion. EGB's with an ethanol content of about 60% vol. show high corrosive aggressiveness, especially if they are contaminated with water and trace amounts of ion, which may occur if proper storage, transport and production conditions are violated. Losses caused by corrosion of equipment may be prevented by using of suitable additive. Diethylenetriamine (DETA) can be used as such additive for the mild steel which is one of the most commonly used construction material. When DETA is used, it shows very high efficiency.

ÚVOD

V posledních letech narůstá využití ethanolu v dopravním průmyslu. Především proto, že ho lze získat z řady dostupných energetických zdrojů, má vysoké oktanové číslo, kompenzuje narůstající spotřebu fosilních paliv a je považován za způsob, jak snížit tzv. „uhlíkovou stopu“, kterou generuje automobilová doprava [1]. Komerčně dostupná motorová paliva v rámci EU musí podle platného zákona obsahovat určité množství obnovitelných složek (biosložek). V rámci České republiky je přimíchávání biosložek do automobilových paliv upravován zákonem č. 201/2012 Sb., který dodavatelům nařizuje zajistit minimální podíl 4,1 % obj. biosložky v automobilovém benzínu.

Ethanol lze použít buď čistý, nebo v kombinaci s ropným benzinem v různém poměru. Lihobenzínové směsi s nižším obsahem ethanolu lze využívat bez jakýchkoliv konstrukčních úprav či kalibrace automobilu. Naopak paliva s vyšším obsahem ethanolu např. palivo E85 (až 85 % obj. bioethanolu), mohou používat

pouze vozidla s úpravou flex-fuel (tj. vozidla, která dokáží spalovat palivo s libovolným obsahem ethanolu) [2, 3].

Přítomné biosložky v lihobenzínových směsích mají ve srovnání s ropnými produkty v řadě případů odlišné fyzikálně-chemické vlastnosti. Automobilový benzin je nepolární a nemísitelný s vodou, oproti tomu ethanol obsahuje polární hydroxylovou skupinu (–OH), která umožňuje neomezenou mísitelnost jak s uhlovodíkovým prostředím, tak i s vodou [4]. Polární hydroxylová skupina navíc mění elektrické vlastnosti ethanolu. Zatímco čisté uhlovodíky v benzínu jsou téměř nevodivé, přidávkou ethanolu významně klesá rezistivita a roste relativní permitivita prostředí [5]. Absolutní ethanol je navíc silně hygrokopický a jeho schopnost absorbovat vodu roste se zvyšující se teplotou a obsahem ethanolu v palivu [6]. Palivo E10 (při 20 °C) pojme až 0,5 % hm. vody, palivo E20 až 1,6 % hm. a palivo E85 až 20 % hm. vody, aniž by došlo k rozfázování lihobenzínové směsi [7]. Uhlovodíky dobře rozpouštějí vzdušný kyslík a mohou se pozvolna oxidovat na peroxidy, alkoholá-

ty a další kyselé látky. Ethanol v lihobenzinové směsi může navíc sloužit jako katalyzátor pro další chemické reakce. Všechny tyto vlastnosti mohou přispívat ke korozi kovových materiálů, které přijdou do styku s těmito palivy [8, 9]. Vyšší polarita prostředí a přítomnost nosičů náboje vede k vytvoření elektrické dvojvrstvy na fázovém rozhraní. Studium korozních dějů v lihobenzinových palivech je tak dostupné pomocí elektrochemických metod [9, 10].

Problémy s korozi představují skrytou hrozbu pro automobilový a distribuční průmysl. Korozní proces v prostředí lihobenzinových paliv je důsledek kombinace agresivního paliva, konstrukčního materiálu a mechanického napětí. V okamžiku, kdy korozi ovlivněný kovový prvek je namáhán vnějšími silami, výrazně se zvyšuje riziko korozního praskání pod napětím (SCC, stress corrosion cracking). Zvýšené riziko SCC hrozí již od koncentrace 10 % obj. ethanolu v palivu [11].

Pro součástky, které jsou v přímém kontaktu s agresivním lihobenzinovým palivem je nutno použít odolnější materiál než v případě paliv bez ethanolu (popř. do 10 % ethanolu), mezi nejvhodnější patří legovaná ocel v kombinaci s plasty a gumovými doplňky [12, 13].

Protikorozní ochrana, která snižuje riziko korozního procesu, představuje komplexní soubor několika způsobů, od nanášení ochranných vrstev laků/nátěrů až po využití korozivzdorných ocelí. Jednoduchý a ekonomicky většinou dostupný způsob spočívá v aditivaci palivových směsí vhodnými inhibitory koroze. Inhibitory mohou být čisté látky, směsi látek nebo mohou vznikat v médiu *in-situ* z korozivního média přidávkou další chemikálie. Při volbě vhodného inhibitoru je nezbytné brát v potaz všechny materiály, se kterými přichází inhibitor do kontaktu, protože inhibitor může reagovat s každým kovem odlišně [10, 13].

Uhlíkové oceli jsou nejrozšířenějším konstrukčním materiálem, používaným k výrobě součástí palivového vedení automobilů, přepravních, skladovacích a výrobních zařízení. Okolnosti, za kterých může být lihobenzinové palivo korozně agresivní vůči těmto ocelím, zahrnuje v podstatě dva případy: jednak může dojít ke kontaminaci paliva vodou a chloridovými ionty při porušení správných skladovacích, přepravních a výrobních zásad [9]. Dalším faktorem může být stárnutí paliva, při kterém mohou vznikat peroxidy, kyselé látky a voda, které jsou korozním činitelem [14]. Bylo prokázáno, že v takových případech může korozní rychlost uhlíkové oceli vzrůst až o řád [9, 14]. Efektivně působícím inhibitorem koroze uhlíkových ocelí v prostředí lihobenzinových paliv může být diethylenetriamin [15]. Cílem této práce bylo zejména otestovat účinnost diethylenetriaminu v závislosti na jeho koncentraci v palivu E60 a E85 na oceli tř. 11 s využitím elektrochemických metod.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Příprava lihobenzinových kontaminovaných paliv

Lihobenzinové směsi obsahovaly základový benzin, který byl připraven z pěti frakcí poskytnutých rafinerií Česká rafinérská a.s., Kralupy nad Vltavou. Mezi tyto frakce patří izomerát, reformát a lehký, střední a těžký benzin z fluidního katalytického krakování. Obsah síry u všech použitých frakcí byl cca 1 mg/kg. Připravený základový benzin splňoval normu ČSN EN 228 a jeho skupinové složení bylo ověřeno plynovou chromatografií a stanoveno na 35,5 % obj. aromátů, 10,6 % obj. alkenů a 53,9 % obj. nasycených uhlovodíků.

K přípravě lihobenzinových směsí E10, E25, E60 a E85 (res. obsah 10, 25, 60 a 85 % obj. ethanolu) byl použit absolutní ethanol 99,8 %, p. a. pro UV (Penta) s obsahem vody do 650 mg/kg. Z uvedených lihobenzinových směsí bylo připraveno modelové korozní prostředí přidáním 3,0 mg/l chloridu sodného, 2,5 mg/l síranu sodného, 2,5 mg/l kyseliny sírové a 47,8 mg/l kyseliny octové. Obsah vody v modelových kontaminovaných palivech byl 0,5 % obj. u paliva E10, 1,75 % obj. u paliva E25 a 6 % obj. u paliv E60 a E85.

Jako inhibitor koroze oceli tř. 11 byl použit diethylenetriamin (DETA) 99 %, p. a. od firmy Sigma-Aldrich, kterým byla provedena aditivace paliv na koncentraci 10, 25, 50 a 100 mg/kg.

Účinnost inhibitoru a agresivita lihobenzinových paliv byla studována na uhlíkové oceli třídy 11 375 s obsahem 0,16 % uhlíku, 0,032 % fosforu a 0,028 % síry. Povrch ocelových vzorků byl vždy před každým experimentem upraven brusným papírem o zrnitosti 1200, omyt demineralizovanou vodou, odmaštěn acetone a usušen buničinou.

Statický test

Statické testy byly prováděny podle modifikované metody popsané v normě ČSN 03 8452. Podstatou metody je exponování kovového materiálu po určitou dobu ve zkoumaném vzorku při daném poměru mezi objemem zkoumaného vzorku a plochou kovového materiálu. Poměr paliva byl zvolen 10 ml na 1 cm² povrchu kovového materiálu, tak aby nedocházelo k ustálení korozní rychlosti příliš brzo. Statické testy byly dlouhodobě prováděny za laboratorní teploty bez přístupu vzduchu v uzavřené 250 ml vzorkovací láhvi s GL45, která obsahovala 160 ml paliva a dva korozní kupony oceli tř. 11 o celkové ploše povrchu 16 cm² (rozměr jednoho kuponu 1 × 4 cm o tloušťce 1 mm). Kovové vzorky byly v časových intervalech váženy na analytických vahách s přesností 0,1 mg. Hmotnostní úbytky oceli tř. 11 byly dány do časové závislosti. Po ukončení testu byly vzorky oceli odmořeny v 10% roztoku chelatonu III (Sigma-Aldrich, p.a.). Z hmotnost-

ních úbytků po odmoření byly vypočteny korozní rychlosti v_{Lr} v jednotkách mm/rok pomocí vztahu:

$$v_{Lr} = 8,76 \times \frac{v_{Pm}}{\rho}, \quad \text{kde} \quad v_{Pm} = \frac{\Delta m}{T \times S}$$

kde v_{Pm} představuje korozní rychlost v jednotkách $\text{g m}^{-2} \text{hod}^{-1}$, ρ je hustota v g m^{-3} , Δm je hmotnostní úbytek v gramech, T je čas od začátku testu v hodinách a S je plocha vzorku v m^2 .

Elektrochemické metody

Elektrochemická měření byla prováděna pomocí sestavy Solartron 1250 a SI 1287 za laboratorní teploty v tříelektroodovém zapojení v cele obsahující 100 ml paliva. Cela byla umístěna ve Faradayově kleci. Tříelektroodový systém byl tvořen pracovní elektrodou válcového tvaru z uhlíkové ocele tř. 11 o ploše 3 cm^2 , dále pomocnou platinovou elektrodou ve formě síťky a referenční elektrodou, kterou byla argentochloridová elektroda s můstkem obsahujícím roztok 1 M LiCl v EtOH určená pro měření v nevodném prostředí. U déleodobých měření byla alternativně používána pseudoreferenční platinová elektroda, aby se zabránilo rostoucí kontaminaci chloridů v prostředí průsakem z můstku referenční elektrody.

Po dobu 24 hodin byla sekvenčně měřena elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS). Na závěr byla měřena polarizační charakteristika. Elektrochemická impedance byla měřena při amplitudě 5 mV v rozsahu frekvencí od 60 kHz do 5 mHz. Ze spekter byl vyhodnocen odpor prostředí a odpor přenosu náboje, který odpovídá polarizačnímu odporu po odečtení odporu prostředí. Polarizační křivky byly měřeny v roz-

sahu 500 mV vzhledem ke koroznímu potenciálu, a to z negativních potenciálů do pozitivních. Hodnoty odporu prostředí, stanovené pomocí EIS byly použity pro odečtení iR-dropu při vyhodnocení polarizačních křivek. Vyhodnocením katodických a anodických lineárních částí polarizačních křivek byly pro daný systém ocel-palivo získány Tafelovy koeficienty b_a a b_k , které s polarizačním odporem R_p slouží pro výpočet korozní proudové hustoty j_{kor} podle Stern-Gearyho vztahu:

$$j_{kor} = \frac{B}{R_p}, \quad \text{kde} \quad B = \frac{b_a \cdot b_k}{2,3 (b_a + b_k)}$$

Získaná korozní proudová hustota byla důležitá pro výpočet účinnosti inhibitoru, neboť je úměrná korozní rychlosti.

Výpočet účinnosti inhibitoru DETA

Účinnost inhibitoru byla vyhodnocena podle následujících rovnic:

$$E_f = \frac{r_i - r_0}{R_i} \times 100 \quad \text{nebo}$$

$$E_f = \frac{j_0 - r_i}{j_0} \times 100 \quad \text{nebo}$$

$$E_f = \frac{v_0 - v_i}{v_0} \times 100$$

přičemž E_f je účinnost inhibitoru v procentech, R_i je polarizační odpor materiálu resp. v_i korozní rychlost materiálu v přítomnosti inhibitoru a R_0 je polarizační odpor resp. v_0 korozní rychlost bez inhibitoru.

Obr. 1. Časová závislost hmotnostních úbytků korozních kuponů oceli tř. 11 exponovaných v modelových palivech (a) a vzhled kuponů po ukončení testu v čase 37 dní (b)

Fig. 1. Time dependence of weight losses of mild steel corrosion coupons immersed in the simulated fuels (a), appearance of coupons after 37 days of testing (b)

VÝSLEDKY A DISKUZE

Statický test modelových paliv a inhibitoru DETA

Na Obr. 1 je zobrazena časová závislost ustalování korozních úbytků oceli tř. 11 exponované v prostředí modelových paliv E10 – E85. U oceli v prostředí paliva E10 nebyl zaznamenán žádný významný hmotnostní úbytek oceli ani po expozici 37 dní. Velmi malý úbytek byl stanoven až po odmoření korozních produktů na povrchu oceli v chelatonu III. Tomuto úbytku odpovídá nejnižší korozní rychlost uvedená v Tab. 1 a nejmenší povrchové změny (mírná bodová koroze) korozního kuponu na Obr. 1. Naopak nejvýraznější hmotnostní úbytek, a tedy nejvyšší korozní rychlost byla naměřena v palivu E60. V tomto prostředí byly také vizuálně zaznamenány nejrozsáhlejší povrchové změny korozního kuponu, který byl rovnoměrně pokryt plošnou a důlkovou korozi způsobenou chloridovými ionty. Modelové palivo E60 vykazuje nejvyšší agresivitu na ocel tř. 11 ze všech testovaných lihobenzinových paliv, což je v souladu s předešlými publikovanými výsledky [9,14,15]. Doba 37 dní, po kterou byla lihobenzinová paliva testována, byla dostačující k ustálení rovnováhy systému kov–palivo. Testování DETA v prostředí lihobenzinových paliv bylo prováděno po stejnou dobu jako testování paliv bez inhibitoru.

Obr. 2. Nyquistův diagram impedančních spekter oceli tř. 11 v modelových palivech E60 a E85 obsahující 10 mg/l DETA po 24 hodinové expozici (a) a ekvivalentní obvod spekter (b) (R_s – odpor prostředí, R_p – polarizační odpor, CPE – kapacita vysokofrekvenční části spektra související s relativní permitivitou prostředí, CPE_{dl} – rozptylová kapacita elektrické dvojvrstvy) Fig. 2. Nyquist plot of the impedance of a mild steel in the simulated E60 and E85 environment with the addition of 10 mg/l DETA after 24 hours exposition (a) and equivalent circuit (b) (R_s – solution(fuel) resistance, R_p – polarization resistance, CPE – constant phase element associated with relative permittivity of fuel, CPE_{dl} – capacity of electric double layer)

V modelových palivech E10 – E85, aditivovaných inhibitorem DETA, nebyly zaznamenány žádné vážitelné hmotnostní úbytky oceli tř. 11. Korozní kupony si v průběhu testu zachovaly čistý povrch s jasným kovovým leskem, který nebyl nikterak změněn od počátečního stavu. Minimální hmotnostní úbytek bylo možné zvažovat až po odmoření korozních produktů na povrchu oceli v chelatonu III. Odpovídající korozní rychlosti a účinnosti inhibitoru DETA jsou pak uvedeny v Tab. 1. Podle účinnosti vykazuje inhibitor DETA na oceli tř. 11 vysokou účinnost, která je v nejagresivnějším prostředí modelového paliva E60 přes 98 %.

Tab. 1. Korozní rychlosti a účinnosti inhibitoru DETA v modelových palivech po odmoření korozních produktů na oceli tř. 11 v chelatonu III / Corrosion rate and efficiency of DETA inhibitor in simulated fuels after decontamination of corrosion products of the mild steel using complexone III

Palivo	Korozní rychlost (mm/rok)		Účinnost (%)
	bez inhibitoru	100 mg/kg DETA	
E10	1,7	0,2	88,2
E25	25,3	0,5	98,0
E60	34,6	0,6	98,3
E85	25,1	0,4	98,4

Elektrochemická měření

Pro elektrochemická měření a testování inhibitoru DETA byla vybrána modelová paliva E60 a E85. Důvodem je zejména komerční dostupnost paliva E85 a nejvyšší korozní agresivita paliva E60. Palivová směs E60 není komerčně dostupná, ale může vznikat v palivové nádrži u automobilů flex-fuel při střídavém

tankování palivových směsí bohatých a chudých na obsah ethanolu. Dále pak důsledkem relativně vysoké polarizace ethanolu nevykazují paliva E60 a E85 vysoký odpor prostředí, resp. mají natolik vysokou vodivost, aby bylo možné pomocí EIS naměřit nízkofrekvenční informace související s korozí oceli tř. 11. [9]

Všechna naměřená spektra v této práci měla v komplexní rovině tvar relativně dobře oddělených dvou polokružnic se středem pod reálnou osou (viz Obr. 2). Spektrum odpovídá ekvivalentní obvod na Obr. 2. Ekvivalentní obvod je tvořen dvěma paralelními zapojeními odporu a prvku s konstantní fází (CPE – Constant Phase Element) v sérii. Vysokofrekvenční část spektra odpovídá impedanční odezvě prostředí (tzv. prostorové impedanci), která je řízena vlastnostmi prostředí, tedy relativní permitivitou a rezistivitou lihobenzinové směsi. Nízkofrekvenční část souvisí s odezvou elektrické dvojvrstvy na rozhraní fází a s polarizačním odporem oceli tř. 11. Polarizační odpor je základní korozní veličinou, charakterizující okamžitou korozní rychlost a je tedy důležitým parametrem pro vyhodnocení účinnosti inhibitoru DETA na oceli tř. 11. Obecně platí, že čím vyšší je polarizační odpor, tím nižší je korozní rychlost.

Polarizační odpory oceli v palivech E60 a E85 v závislosti na čase a obsahu DETA jsou porovnány na Obr. 3. Parametry impedančních spekter a účinnosti DETA po 24 hodinách jsou pak uvedeny v Tab. 2. Z Obr. 3 vyplývá, že agresivnějším palivem pro ocel tř. 11 je palivo E60, kde byly celkově naměřeny nižší polarizační odpory než v případě paliva E85. Koncentrace 10 mg/l DETA v palivu E60 vykazuje nízkou inhibiční účinnost, která je poloviční než v případě paliva E85 (viz Tab. 2).

Na exponované pracovní elektrodě byla zaznamenána rozsáhlá důlková koroze, přesto v menší míře než v palivu bez inhibitoru. U paliv E60 s obsahem 25 mg/l DETA a E85 s obsahem 10 mg/l DETA dochází k ustálení polarizačních odporů po 8 h expozici, což může souviset s vyčerpáním adsorpční schopnosti inhibitoru na povrchu elektrody. U obou případů byla na elektrodě pozorována mírná lokální koroze, která byla rozsáhlejší u paliva E60. Je pravděpodobné, že adsorpční schopnost inhibitoru byla vyčerpána i u paliva E85 s obsahem 25 mg/l DETA, kde dochází k ustálení polarizačního odporu v čase expozice 16 hodin, přesto zde byla vyhodnocena velmi vysoká inhibiční schopnost a to 98 %. U koncentrací 50 a 100 mg/l DETA u obou paliv E60 a E85 byl na oceli tř. 11 naměřen rostoucí polarizační odpor, který by nadále narůstal i po 24 h. Ve všech zmíněných případech byla naměřena min. 99 % účinnost inhibitoru DETA. Relativně nižší polarizační odpory u obou koncentrací 50 a 100 mg/l DETA vykazuje palivo E60. Přesto v ustáleném stavu po 7 dnech byl v palivu E100 obsahující 100 mg/l DETA prokázán enormně vysoký polarizační odpor cca 17 MΩ cm², který byl cca 4× vyšší než v palivu E85 se stejnou koncentrací DETA [15]. Rostoucí adsorpci inhibitoru na povrchu oceli s rostoucí koncentrací DETA také dokládá klesající kapacita Q_{DL} v Tab. 2.

Na Obr. 4 jsou porovnány naměřené Tafelovy křivky oceli tř. 11 v závislosti na koncentraci DETA. U obou paliv dochází vlivem DETA po 24 h expozici oceli tř. 11 k posunu křivek do kladných hodnot potenciálů a k nižším proudovým hustotám. Katodické části křivek, které byly naměřeny v aditivovaných palivech,

Obr. 3. Porovnání polarizačních odporů oceli tř. 11 v závislosti na čase a koncentraci inhibitoru DETA v modelovém palivu E60 a E85

Fig. 3. Comparison of polarization resistances of mild steel as a function of time and concentration of the DETA inhibitor measured in the simulated fuels E60 and E85

vykazují značnou podobnost. Ke změnám dochází u anodických částí, které naznačují klesající korozní proudovou hustotu s rostoucí koncentrací DETA. Posun korozního potenciálu do kladných hodnot a výrazné snížení anodických proudových hustot nasvědčuje, že se DETA chová jako anodický inhibitor. Inhibitor DETA napomáhá pasivaci oceli v prostředí lihofenzinových paliv a efektivně brzdí dílčí anodickou korozní reakci. Nižší posun křivek do kladných potenciálů (viz Obr. 4 a E_{kor} v Tab. 3) s rostoucím obsahem DETA může souviset s alkalickou rezervou tohoto aminu, která s jeho koncentrací roste.

Polarizační charakteristiky vyhodnocené z polarizačních křivek zobrazených na Obr. 4 jsou uvedeny v Tab. 3. Z těchto charakteristik a polarizačních odporů v Tab. 2 byly podle Stern-Gearyho vztahu vypočteny korozní proudové hustoty, ze kterých byla určena inhibiční účinnost DETA v prostředí paliv E60 a E85 (viz Tab. 4). Vypočtené účinnosti v Tab. 4 jsou v souladu s výsledky statického ponorového testu v Tab. 1.

Na Obr. 5 jsou zobrazeny a porovnány Tafelovy křivky aditivovaných paliv 100 mg/l DETA po 7 dnech. U obou paliv v ustáleném stavu je zřetelný posun křivek oceli tř. 11 do kladnějších potenciálů a k nižším korozním proudovým hustotám než po 24 h expozici. Podstatně výraznější posun byl zaznamenán u paliva E60, který souvisí s enormním nárůstem polarizačního odporu. Polarizační charakteristiky byly již dříve publikovány a naznačují vyšší účinnost DETA s rostoucí agresivitou prostředí [15].

Obecně aminy vykazují alkalizační schopnost, která může mít na inhibici koroze pozitivní vliv. Alkalická rezerva aminů se podílí na neutralizaci kyselých látek, které jsou korozním činitelem pro mnohé kovové materiály. U aditivovaných paliv obsahujících 100 mg/l DETA byla naměřena hodnota pH cca 9,8. Aditivací paliva látkou s bazickou rezervou dochází k posunu celé Tafelovy křivky do záporných hodnot potenciálů (viz Obr. 6), který souvisí s aktivitou OH^- iontů. U paliva E85 dochází k posunu o -30 mV (viz E_{kor} Tab. 3

Tab. 2. Vyhodnocené parametry impedančních spekter naměřených v systému ocel tř. 11 – palivo E60 resp. E85 po 24 hodinách v závislosti na koncentraci inhibitoru DETA / Evaluated parameters of impedance spectra of the mild steel measured in simulated fuels of E60 and E85 after 24 hours exposition as a function of DETA concentration

Palivo	DETA (mg/L)	R_i ($\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$)	Q_{DL} ($\text{m}\Omega^{-1}\text{s}^n\text{cm}^2$)	n	R_p ($\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$)	E_f (%)
E60	0	48,6	30,0	0,628	15,3	–
	10	17,9	19,2	0,689	29,2	47,6
	25	5,3	8,46	0,828	267	94,3
	50	7,7	5,52	0,872	1575	99,0
	100	7,4	4,89	0,882	2138	99,3
E85	0	24,3	11,1	0,697	23,5	–
	10	21,8	5,65	0,841	499	95,3
	25	9,2	5,14	0,853	1195	98,0
	50	6,1	4,81	0,890	2642	99,1
	100	4,2	2,47	0,850	3848	99,4

Obr. 4. Tafelovy křivky oceli tř. 11 v modelovém palivu E60 a E85 po 24 h expozici v závislosti na koncentraci inhibitoru DETA
Fig. 4. Tafel curves of the mild steel measured in the simulated fuels of E60 and E85 after 24 hours exposition as a function of DETA concentration

a 4). S narůstajícím časem expozice není tento posun pozorován, protože v důsledku adsorpce inhibitoru na povrchu oceli převládá posun křivky do kladných potenciálů.

Snahou bylo popsat vliv alkalizační schopnosti DETA na inhibici oceli tř. 11. Proto bylo palivo E85 aditivováno vodným roztokem amoniaku na hodnotu pH odpovídající aditivaci 100 mg/l DETA. Následně

Tab. 3. Polarizační charakteristiky oceli tř. 11 a vypočtené účinnosti inhibice koroze po 24 hodinové expozici v palivu E60 a E85 v závislosti na koncentraci DETA / Polarization characteristics of the mild steel and calculated corrosion inhibition efficiency after 24 hours exposition in the simulated fuels of E60 and E85 as a function of DETA concentration

Palivo	DETA (mg/L)	β_k (V/dek)	β_a (V/dek)	E_{kor} (V) vs. Ag/AgCl	j_{kor} ($\mu A \cdot cm^{-2}$)	E_f (%)
E60	0	0,35	0,41	-0,220	5,3	–
	10	0,20	0,51	-0,195	2,1	60,0
	25	0,12	0,52	-0,135	$1,6 \times 10^{-1}$	97,0
	50	0,12	0,12	-0,147	$2,7 \times 10^{-2}$	99,5
	100	0,15	0,35	-0,170	$2,1 \times 10^{-2}$	99,6
E85	0	0,20	0,19	-0,250	1,8	–
	10	0,12	0,28	-0,080	$7,5 \times 10^{-2}$	95,9
	25	0,10	0,27	-0,060	$2,6 \times 10^{-2}$	98,6
	50	0,10	0,42	-0,110	$1,3 \times 10^{-2}$	99,3
	100	0,10	0,30	-0,123	$9,0 \times 10^{-3}$	99,5

Tab. 4. Parametry impedanční spektroskopie a polarizačních charakteristik naměřených na oceli tř. 11 v palivu E85 aditivovaného 100 mg/l DETA a vodným roztokem amoniaku v době expozice 1 h / Evaluated impedance parameters and polarization characteristics of the mild steel measured in the simulated fuel of E85 with the addition of 100 mg/l DETA and ammonia aqueous solution after 1 hour exposition

Palivo	Impedanční spektroskopie				Polarizační charakteristiky			
	R_s ($k\Omega \cdot cm^2$)	Q_{DL} ($m\Omega^{-1}s^n \cdot cm^2$)	n	R_p ($k\Omega \cdot cm^2$)	b_k (V/d)	b_a (V/d)	E_{kor} (V) vs. Ag/AgCl	j_{kor} ($\mu A \cdot cm^{-2}$)
NH ₄ OH	26,4	20,9	0,7234	25,6	0,11	0,61	-0,295	1,62
100 mg/L DETA	65,1	11,2	0,8640	93,9	0,11	0,28	-0,280	0,38

Obr. 5. Porovnání Tafelových křivek oceli tř. 11 v modelovém palivu E60 a E85 bez inhibitoru DETA a s jeho koncentrací 100 mg/l po 24 h a 7 dnech

Fig. 5. Comparison of Tafel Curves of the mild steel measured in the simulated fuels of E60 and E85 with the addition of 100 mg/l DETA and without DETA after 24 hours exposition and 7 days exposition

byla změřena impedanční spektra a polarizační charakteristiky na oceli tř. 11 v době expozice 1 h. Tafelovy křivky jsou porovnány na Obr. 6. Vyhodnocené výsledky jsou uvedeny v Tab. 4. U inhibitoru DETA došlo k méně výraznému posunu do zápornějších potenciálů a k posunu celé křivky k nižším proudovým hustotám než v případě paliva, které bylo aditivováno vodným roztokem amoniaku. Pravděpodobným důvodem může být již probíhající adsorpce inhibitoru na povrchu oceli. Nižší účinnost amoniaku také dokládá nižší polarizační odpor a vyšší hodnota kapacity Q_{DL} v Tab. 4. Je tedy zřejmé, že alkalizační schopnost DETA nebude převládajícím efektem při inhibici koroze oceli.

Obr. 6. Tafelovy křivky oceli tř. 11 naměřené v palivu E85 bez aditivace, po aditivaci vodným roztokem amoniaku, po aditivaci 100 mg/l DETA

Fig. 6. Tafel curves of the mild steel measured in the simulated fuel E85 without inhibitor, after the addition of ammonia aqueous solution and after the addition of 100 mg/l DETA

ZÁVĚR

Byla otestována funkčnost diethylentriaminu (DETA) jako inhibitoru koroze oceli tř. 11 v prostředí modelových lihofenzinových paliv, které byly kontaminovány vodou a stopovým množstvím síranů a chloridů. Výsledky statického testu prokázaly vysokou inhibiční účinnost DETA a to min. 88-98 % v závislosti na obsahu ethanolu v palivu. U paliv E60 a E85 byla tato účinnost DETA potvrzena elektrochemickými metodami. Při koncentraci 50 mg/l byla inhibiční účinnost přes 99 %. Polarizační a impedanční měření ukazují na to, že se DETA chová jako anodický inhibitor koroze s vysokou adsorpční schopností. Měřením bylo také zjištěno, že alkalizační schopnost DETA není při potlačení koroze převládajícím efektem. Alkalizace prostředí pomocí NH_4OH nevedla k tak výraznému inhibičnímu efektu.

Poděkování

Práce byla realizována s podporou Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky z národního programu udržitelnosti (NPU I LO1613, MSMT43760/2015).

This research was funded from the institutional support for the long-term conceptual development of the research organization (company reg. number CZ60461373) provided by the Ministry of Education, Youth and Sports, the Czech Republic and the "National Program of Sustainability" (NPU I LO1613, MSMT-43760/2015).

REFERENCES

1. Hansen, A. C., Zhang, Q., & Lyne, P. W.: Ethanol–diesel fuel blends—a review. *Bioresource technology* **2005**, 96 (3), 277-285.
2. Vohra, M., Manwar, J., Manmode, R., Padgilwar, S., Patil, S.: Bioethanol production: feedstock and current technologies. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2014**, 2 (1), 573-584.
3. Deyab, M. A.: Adsorption and inhibition effect of Ascorbyl palmitate on corrosion of carbon steel in ethanol blended gasoline containing water as a contaminant. *Corrosion Science* **2014**, 80, 359-365.
4. de Melo, T. C. C., Machado, G. B., Belchior, C. R., Colaço, M. J., Barros, J. E., de Oliveira, E. J., de Oliveira, D. G.: Hydrous ethanol–gasoline blends—Combustion and emission investigations on a Flex-Fuel engine. *Fuel* **2012**, 97, 796-804.
5. Subramanian K.A.: Biofueled Reciprocating Internal Combustion Engines, CRC Press (Taylor and Francis Group): Boca Raton, 2018.
6. Macák J., Černoušek T., Jiříček I., Baroš P., Tomášek J., Pospíšil M.: Elektrochemické korozní testy v kapalných biopalivech, *Paliva* **2009**. <http://paliva.vscht.cz/download.php?id=4> (accessed 16.11.2019)
7. Abel J., Virtanen S. Corrosion of martensitic stainless steel in ethanol-containing gasoline: Influence of contamination by chloride, H_2O and acetic acid, *Corrosion Science* **2015**, 98, 318-326.
8. Letcher, T. M., Heyward, C., Wootton, S., Shuttleworth, B.: Ternary phase diagrams for gasoline-water-alcohol mixtures. *Fuel* **1986**, 65 (7), 891-894.
9. Matějovský L., Macák J., Pospíšil M., Baroš P., Staš M., Krausová A.: Study of Corrosion of Metallic Materials in Ethanol-Gasoline Blends: Application of Electrochemical Methods, *Energy and Fuels* **2017**, 31, 10880-10889.
10. Roberge P.R., Handbook of corrosion engineering, McGraw-Hill: New York, 1999. doi:10.5860/CHOICE. 37-5122
11. Torkkeli J., Saukkonen T., Hänninen H.: Stress corrosion cracking of carbon steel in ethanol–gasoline blends, *Mater. Corros.* **2014**, 65, 605-612.

12. Amirul Syamin Mad Jeli M., Kee K.E., Hassan S., Ismail M.C.: Compatibilty study of thermoplastics in ron97 gasoline blended with ethanol, *ARPJ J. Eng. Appl. Sci.* **2016**, 11, 14214–14218.
 13. Berlanga C., Biezma M. V., Fernández J.: Review and state-of-the-art of the corrosivity produced by ethanol and their mixtures with gasoline, *Rev. Metal.* **2011**, 47, 507–518.
 14. Matějovský L., Macák J., Pospíšil M., Staš M., Baroš P., Krausová A.: Study of Corrosion Effects of Oxidized Ethanol–Gasoline Blends on Metallic Materials. *Energy and Fuels* **2018**, 32 (4), 5145-5156.
 15. Matějovský L., Macák J., Pleyer O., Straka P., Staš M.: Efficiency of Steel Corrosion Inhibitors in an Environment of Ethanol-Gasoline Blends, *ACS Omega* **2019**, 4, 8650-8660.
-