

## **Biorazgradivi VpCI inhibitori za biogoriva**

Boris Mikšić, Margarita Kharshan  
Alla Furman, Brian Wuertz, Ivan Rogan  
Cortec Corporation  
4119 White Bear Parkway  
St.Paul,MN 55110, USA  
Cortecros d.o.o. Nova Ves 57,10000 Zagreb,Croatia

### **SAŽETAK**

Godinama se kemijska industrija oslanjala na naftu i naftne derivate kao sastojak tisuća proizvoda. Brojni industrijski proizvođači koriste derivate nafte u svojim formulacijama. Međutim, nafta i plin nalaze se u centru današnje brige oko energije, a njihova cijena drastično raste. Regulative vezane uz očuvanje okoliša sve su striktnije, a to zahtijeva dodatni napor i troškove na proizvode na bazi ulja i njihove korisnike.

To su osnovni razlozi što uporaba obnovljivih proizvoda na bio osnovi ne samo da pruža sigurnu alternativu proizvođačima i korisnicima, već pruža mogućnost usporedbe u izvedbi, ekonomičnosti i biorazgradivosti finalnih proizvoda.

Primjena hlapivih inhibitora korozije-VpCI kod proizvoda za podmazivanje pruža brojne prednosti. Kada se dodaje hlapivih inhibitora korozije-VpCI, u ulja ili goriva koja služe kao „nosač“, hlapivi inhibitor korozije pruža zaštitu od korozije strojevima tijekom rada, mirovanja i transporta. Pravilna kombinacija hlapivih inhibitora korozije-VpCI, produljuje život strojeva i smanjuje korozivno trošenje sustava goriva i rezervoara.

Hlapivi inhibitori korozije za bio goriva BBB (Building Blocks for Biofuels) i BBB Bio su snažni inhibitori koji kontroliraju korozivna svojstva bio goriva. BBB i BBB Bio su inkorporirana patentirana VpCI tehnologija koja pruža zaštitu u 3 faze: tekućoj, međufazi i parnoj fazi.

BBB Bio je razvijen s uljem soje kao „nosačem“ VpCI, a može se dodati različitim bio-gorivima kao i mnogim uobičajenim vrstama goriva uključujući dizel i benzin kako tijekom rada, tako i tijekom skladištenja, transporta i distribucije.

BBB i BBB Bio prošli su test korozije u skladu sa MIL-PRF-25017 i ASTM-D-665-92 standardima.

### **UVOD**

„Zelena“ kemija nije apsolutni cilj ili destinacija, već predanost procesu kontinuiranih poboljšanja.

Kemijski proizvodi trebaju očuvati učinkovitost i smanjiti utjecaj na okoliš.

Ti proizvodi bi trebali biti napravljeni tako da na kraju njihove primjene ne ostaju u okolišu i da se raspadnu na neškodljive komponente za okoliš.

Razvoj "zelenih" inhibitora korozije je proces koji zahtijeva dobro znanje o zakonskim regulacijama vezano na okoliš, procjenu utjecaja na okoliš kao i poznavanje namjene zaštite od korozije u primjenama za koje je razvijen.

Različiti pristupi mogu se koristiti kako bi se zadržali zahtjevani ili poboljšani uvjeti u okolišu:

1. Zamjena „nosača“ na bazi ulja ili otapala u formulacijama sa tehnologijama na bazi vode, dok te tehnologije pružaju zaštitu od korozije koja je u funkciji zaštite okoliša [1]. Te zamjene mogu biti skupe i vremenski ograničene za neke operacije. U tim slučajevima proizvođač nema izbora nego koristiti proizvode opasne za okoliš na bazi nafte ili ne raditi ništa.
2. Zamjena proizvoda na bazi nafte sa otapalima proizvedenima od obnovljivih izvora. To je postignuto kombinacijom hlapivih inhibitora korozije s uljima na bazi soje radi formuliranja antikorozivnih proizvoda za različite aplikacije.
3. Upotreba biorazgradivih materijala kao inhibitora korozije.

Fokus ovog rada je limitiran na zadnja dva naprijed navedena pristupa.

Cilj ovog rada je pokazati da ne toksični proizvodi mogu inhibirati koroziju isto kao, ako ne i bolje od svojih toksičnih tradicionalnih duplikata, ovisno o sustavu.

## **EKSPERIMENT**

Ovaj rad predstavlja dva proizvoda koja se koriste kao antikorozivna osnova za goriva, uključujući i biogoriva: BBB i BBB Bio.

Mnogo godina mnoge komponente goriva bili su derivati nafte. Istraživanje obnovljivih izvora energije počelo je 1960-ih. Kao početak, goriva na bazi etanola počela su se koristiti za automobilske motore umjesto benzina; kasnije je razvijen biodizel. U USA Biodizel je mješavina mono-alkil estera dugog lanca masnoća kiselina deriviranih iz biljnih ulja ili životinjskih masti.

Ulje od soje je najveći izvor sirovina za proizvodnju biodizela u USA, međutim u drugim zemljama koriste se i ulja drugih biljaka. Mješavina masnoća kiselina metil estera ima kemijska i fizikalna svojstva slična konvencionalnom dizelskom gorivu. Biodizel je registriran sa US EPA kao aditiv gorivu pod sekcijom 21 (b) Clean Air Act.

BBB i BBB Bio predstavljaju osnovu za novu generaciju goriva. Aktivni sastojci oba proizvoda, BBB i BBB Bio, su spojevi amino-karboksilata i antioksidansa visoke temperature. BBB je mješavina gore spomenutih aktivnih sastojaka u mineralnom alkoholu, dok je BBB Bio na bazi metil estera sojinog ulja.

Metil ester sojinog ulja je izabran kao „nosač“ na osnovi:

- a. Izvrsna svojstva za sigurnost okoliša:
  - Nije toksičan: akutni oral LD50 je veći od 17,5 g/kg tjelesne težine. Za usporedbu kuhinjska sol je skoro 10 puta toksičnija.
  - Biorazgradiv
  - Vrlo blaga iritacija kože
- b. Kemizam metil estera sojinog ulja: budući da je triglicerid sastojaka zasićenih i nezasićenih uljnih kiselina (metil esteri), ovaj proizvod pruža odličnu zaštitu od korozije metalnih podloga/površina.
- c. Topivost metil estera sojinog ulja koja je slična ili bolja od proizvoda dobivenih iz derivata nafte.

## Laboratorijski testovi.

### *Test kompatibilnosti –ASTM D-4054 B [2]*

BBB i BBB Bio dodani su gorivima u koncentraciji 0,25% po volumenu.

Mješavine su se vizualno pregledavale radi promjena. Aditivi su smatrani kompatibilnima sa gorivom ako nije bilo promjena u njihovu izgledu. [Tablica 1].

Test korozije uranjanjem i polu uranjanjem ASTM G-31-72 [3] izveden je na SAE 1010 pločicama ugljičnog čelika na sobnoj temperaturi. Deionizirana voda je dodana mješavini aditiva u gorivu u koncentraciji od 5% po volumenu radi ubrzanja korozije. Pločice su stavljene u mješavinu i periodično pregledavane. Nakon 8 mjeseci pločice su izvađene i vizualno pregledane. Rezultati su prezentirani u Tablici 1.

BBB i BBB Bio su procijenjeni u skladu sa Testom korozije MIL-PRF-25017 [4] (ASTM D-665) [5] Test metoda za sprečavanje korozije za karakteristike inhibiranog mineralnog ulja u prisustvu vode, procedura B ( za sintetičku morsku vodu).

Prema proceduri, BBB i BBB Bio su dodani dizelskom gorivu u koncentraciji 0,25% po težini. Dizel je bio pomiješan sa 5% sintetičke morske vode.

Uzorak od ugljičnog čelika isooktana stupnja 1018 uronjen je u mješavinu na 5 sati u radnim uvjetima i temperaturom 38 °C. Nakon toga je uzorak pregledan radi utvrđivanja prisutnosti korozije. Rezultati su prezentirani u tablici 2.

### *Procjena izvedbe BBB nasuprot široko korištenim konvencionalnim inhibitorima korozije*

BBB je inhibitor za naftu i plin i procijenjen je u skladu sa testom uranjanja na pločicama ugljičnog čelika.

BBB i konvencionalni inhibitori korozije dodani su nafti i plinu u koncentraciji od 150 ppm.

Da bi se ubrzao test dodano je 5 % deionizirane vode sa pH 2\* (\*pH stupanj deionizirane vode je prilagođen sa laboratorijskom sumpornom kiselinom). Pločice su očišćene metanolom i osušene na zraku, te su uronjene u mješavinu i ostavljene preko noći na sobnoj temperaturi. Posude su bile dobro protresene i ostavljene u ambijentalnim uvjetima sljedećih 72 sata. Nakon testa, pločice su izvađene iz mješavine i vizualno pregledane. Rezultati su prezentirani u tablici 3.

### *Zaštita od korozije obojenih metala*

Zaštita od korozije obojenih metala prosuđivana je prema DIN 50017.

BBB i BBB Bio u koncentraciji od 1% u benzinu bili su aplicirani na pločicu prekrivenu lemom i čeličnu pločicu prekrivenu olovom i kositrom.

Pločice su osušene na zraku i stavljene u komoru za testiranje. Rezultati testa prezentirani su u tablici 4.

### *Procjena zaštite od korozije u elektrolitima koji sadrže sumporovodik(H<sub>2</sub>S) i ugljični dioksid(CO<sub>2</sub>)*

Test uranjanja je napravljen na pločicama od ugljičnog čelika SAE 1010 na 45°C na 24 sata.

Pločice su uronjene u artificialnu morsku vodu pripremljenu iz sintetičke morske soli.

H<sub>2</sub>S je napravljen iz Na<sub>2</sub>S i octene kiseline prema instrukcijama NACE publikacije ID182 [6], te je potom dodano elektrolitima u koncentraciji od 1 ppm.

Slana voda je aerizirana s ugljičnim dioksidom oko 30 minuta. BBB i BBB Bio su testirani u koncentraciji 150 ppm. Gubitak težine je utvrđen i Z ( % zaštite) te izračunan prema formuli:

$$Z = \frac{\Delta m_{cont} - \Delta m_{inh}}{\Delta m_{inh}} \times 100\%, \text{ gdje}$$

$\Delta m_{cont}$  - gubitak težine u elektrolitu bez inhibitora, g

$\Delta m_{inh}$  - gubitak težine u elektrolitu sa inhibitorom, g

Rezultati su prezentirani u tablici 5.

#### *Zaštita od korozije praznih rezervoara*

Ovaj eksperiment je napravljen u svrhu procjene efektivnosti BBB i BBB Bio kod skladištenja i transporta.

Tri metalne bačve od 20 litara očišćena su metanolom i osušena suhim zrakom. Rupa od ½ inča napravljena je na dnu svake metalne bačve. Jedna od metalnih bačvi ostavljena je nezaštićena, a druga dvije metalne bačve zamagljene s 20 ml BBB i BBB Bio. Stavljene su poklopci na metalne bačve i stavljene su u recirkulirajuću komoru na 14 dana.

Uvjeti ciklusa recirkulacije :

50C, 100 RH, 16 sati

80C, 100 RH, 8 sati

Rezultati su prezentirani na slikama 1.2. i 3.

## REZULTATI

Tablica 1. Kompatibilnost i zaštita od korozije BBB i BBB Bio

Uzorak	Kompatibilnost	Test uranjanja, prisutnost korozije	Test polu uranjanja, prisutnost korozije
Benzin (kontrola)	-	Korozija	Korozija
Benzin + 0,25% BBB	Kompatibilno	Nema vidljive korozije	Nema vidljive korozije
Benzin + 0,25% BBB Bio	Kompatibilno	Nema vidljive korozije	Nema vidljive korozije
Dizel (Kontrola)	-	Korozija	Korozija
Dizel + 0,25% BBB	Kompatibilno	Nema vidljive korozije	Nema vidljive korozije
Dizel + 0,25% BBB Bio	Kompatibilno	Nema vidljive korozije	Nema vidljive korozije
Biodizel (kontrola)	-	Korozija	Korozija
Biodizel + 0,25% BBB	Kompatibilno	Nema vidljive korozije	Nema vidljive korozije
Biodizel + 0,25% BBB Bio	kompatibilno	Nema vidljive korozije	Nema vidljive korozije

Tablica 2. MIL-PRF-25017 (ASTM D-665)

Materijal	Rezultat
Dizelsko gorivo + 0,25% BBB	Nema vidljive korozije
Dizelsko gorivo + 0,25% BBB Bio	Nema vidljive korozije
Dizelsko gorivo (kontrola)	Korozija

Tablica 3. Zaštita od korozije pomoću BBB nasuprot konvencionalnim inhibitorima korozije za goriva

Materijal	Prisutnost korozije	Materijal	Prisutnost korozije
Naftenska nafta + 150 ppm BBB	Nema vidljive korozije	Plin-plinski kondenzat + 150 ppm BBB	Nema vidljive korozije
Naftenska nafta + 150 ppm konvencionalnog inhibitora korozije	Korozija	Plin-plinski kondenzat + 150 ppm konvencionalnog inhibitora korozije	Korozija
Naftenska nafta (kontrola)	Teška korozija	Plin-plinski kondenzat (kontrola)	Teška korozija

Tablica 4. Zaštita od korozije pomoću BBB i BBB BIO za pločicu prekrivene lemom i čeličnu pločicu prekrivenu olovom i kositrom.

Materijal	Lem. Vrijeme prije početka korozije, dani	Čelična pločica. Vrijeme prije početka korozije, dani
1% BBB, 1% BBB Bio	17	3
Benzin (kontrola)	10	< 1

Tablica 5. Zaštita od korozije u elektrolitima, sadrži sumporovodik i ugljični dioksid

Materijal	$\Delta m_{cont}/ \Delta m_{inh}$	Z (%)
BBB/BBB Bio	7	86
Kontrola		

Tablica 6. Specifikacije za BBB i BBB Bio

Specifikacije	BBB	BBB Bio
Izgled	Prozirna žuta tekućina	Prozirna svjetlo smeđa (jantar) tekućina
WPG, lb/gal	6.6-6.9	7.3-7.6
Specifična težina, g/cm <sup>3</sup>	0.79-0.83	0.87-0.91
NVC, %	17-19	93-100
MIL-PRF-25017 (ASTM D 665 B) na 0,25% u dizelskom gorivu	Prošlo	Prošlo
Bio sadržaj*	-	89**
Temperatura tečenja, °C**	-60	-59

" Bio sadržaj" je postotak ukupnog ugljika koji je u originalu.

Analize su rađene korištenjem konvencionalnih radiougljičnih analitičkih metoda.

\*\* Podaci od Iowa State University

\*\*\*Testirano u dizelskom gorivu sa temperaturom tečenja -60C kod koncentracije 0,1% po težini

Primjeri dosadašnje primjene:

BBB i BBB Bio imaju višestruku primjenu u radnim i skladišnim uvjetima.

Primjeri su:

- dugoročna konzervacija rudnika bakra u San Manuelu, Arizona, USA. BBB se dodao benzinu, dizelu i alkoholnim gorivima kao stabilizator goriva i emulgator vode
- dugoročna konzervacija tenkova M-55/M-84 u hrvatskoj i slovenskoj vojsci
- u rezervoarima pick-up vozila u radnim uvjetima
- idr

## ZAKLJUČAK

BBB i BBB Bio su veoma efektivni za goriva uključujući i biogoriva.

Pružaju izvrsnu zaštitu od korozije kada se dodaju gorivima:

- o različitim vrstama goriva
- o kod teških uvjeta (H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>)
- o zaštita od korozije obojenih i neobojenih metala, korištenih u sustavima za napajanje gorivima u automobilskoj industriji i sl.

Vezani na tehnologije hlapivih inhibitora korozije (VpCI):

- o Pružaju zaštitu u sve tri faze: tekuća, interfaza, parna faza iznad i ispod razine goriva
- o Uspješno korišteno za dugoročne konzervacije sustava za napajanje gorivima i rezervoarskog/skladišnog prostora.

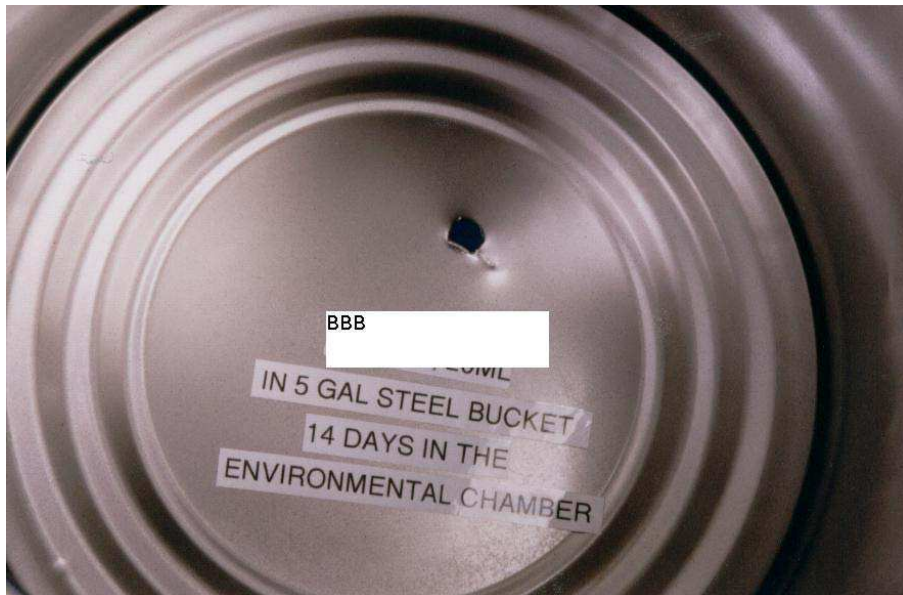
Formulirani sa biorazgradivim (BBB, BBB Bio) i obnovljivim materijalima (BBB Bio) ovi proizvodi postižu sve veće prihvaćanje tržišta zbog sve većeg porasta svijesti prema zaštiti okoliša.

## LITERATURA

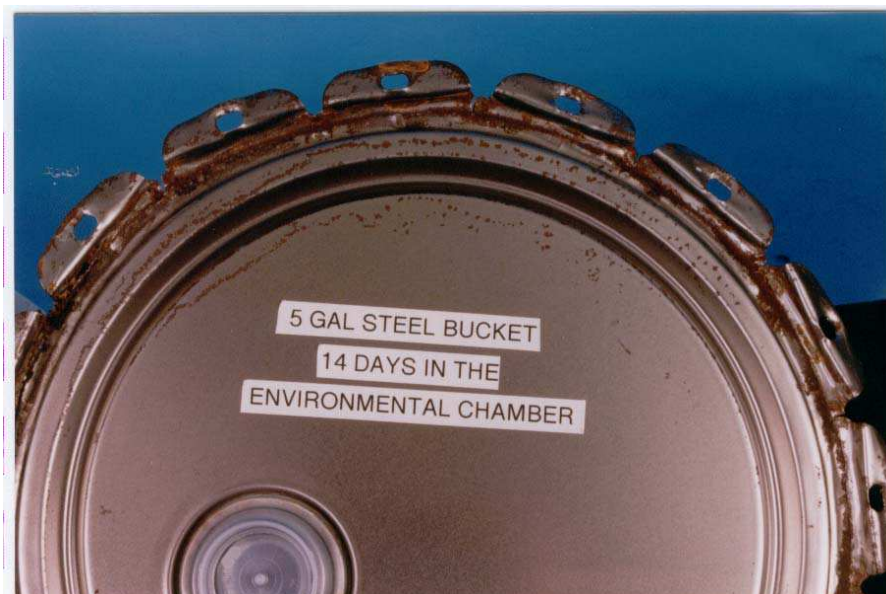
1. Cracauer. C., Kharshan, M. Interim Corrosion Protection with soya-based Products Incorporating Vapor Corrosion Inhibitors. Corrosion 2003, NACE, Paper # 03485
2. ASTM D 4054-93 part B. Standard Practice for evaluating the compatibility of additives With Aviation –Turbine Fuels and Aircrafts fuel System Materials.
3. ASTM G-31-72 Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing Of Metals.
4. MIL-PRF-25017 “ Inhibitor, corrosion / lubricant improver. Fuel soluble.“.
5. ASTM D-665 “Test method for Rust Preventive characteristics of inhibited mineral oil in the presence of water.“
6. NACE ID182 “Wheel Test Method used for Evaluation of film persistent corrosion inhibitors for oil field Applications.“



Slika br.1



Slika br.2



Slika br.3