

ELEKTROCHEMICKÉ KOROZNÍ TESTY V KAPALNÝCH BIOPALIVECH

Macák J.^a, Černoušek T.^a, Jiříček I.^a, Baroš P.^b, Tomášek J.^b, Pospíšil M.^b

^a VŠCHT Praha, Ústav energetiky, Technická 5,

Praha 6 166 28, tel: 220 443 133, macakj@vscht.cz

^b VŠCHT Praha, Ústav technologie ropy a alternativních paliv

V této studii je testována možnost aplikace elektrochemických korozních měření v prostředí biopaliv. Byly vyvinuty dva elektrodové měřicí systémy – tubulární a planární. Elektrochemická měření byla prováděna v prostředích o velmi odlišných elektrických vlastnostech – od vysoce rezistivních a nízkopolárních paliv na bázi bionafty a benzínu po benzino-etanolická paliva (E10, E60, E85) a etanol (E100). Získaná experimentální data potvrzují aplikovatelnost elektrochemických impedančních měření v těchto palivech. Ve všech studovaných případech se podařilo získat alespoň elektrické přenosové vlastnosti (rezistivitu a permitivitu). V případě polárních paliv (etanolická paliva a směsi etanol - benzin s vyšším obsahem etanolu) se podařilo získat i korozní parametry.

Došlo 25. 11. 09, přijato 16. 12. 09

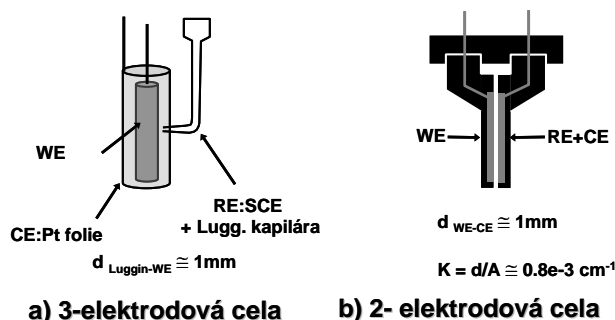
1. Úvod

Biopaliva jsou široce považována za možnou budoucí náhradu fosilních paliv. Problém dostupnosti fosilních surovin pro výrobu pohonných hmot je v současné době jedním z mnoha strašáků naší civilizace. Zdroje ropy jsou velmi nerovnoměrně geograficky rozptýleny, řada se jich nachází v oblastech politicky nestabilních a nebezpečí plynoucí z „energetického vydírání“ je záležitost od sedmdesátých let zcela reálná. Navíc minulé roky potvrdily prognózy amerického geofyzika M. Hubbarda, který předpokládal, že kolem roku 2000 se většina těžebních oblastí přiblíží k tzv. ropnému zlomu („oil peak“) - tedy dojde zhruba k situaci, kdy intenzita těžby přestává stačit poptávce. K pesimistickým výhledům přispívá enormní vzrůst spotřeby ropy v rozvíjejících se zemích třetího světa, zejména v Číně a Indii. Naše společnost, nadměrně závislá na dopravě, se bude muset s touto situací vyrovnat. Jednou z mála možností je právě využití biopaliv. Jejich aplikace nicméně není bezproblémová. Stačí zmínit otázku možného vlivu odklonu od klasické zemědělské produkce k produkci „agroenergetické“ na vznik potravinové krize, což je v současné době často diskutované téma. Dalšími problémy mohou být likvidace původních zemědělských kultur a vznik nových monokultur, odlesnění a zánik lokálních biotopů. A konečně posledním, ale nikoliv nevýznamným problémem, je všeobecně vyšší korozivita biopaliv, a z toho vyplývající otázky životnosti součástí palivového traktu a motorových jednotek. Korozní problémy v ethanolických palivech a způsoby protikorozní ochrany byly popsány například brazilskými autory na základě zkušeností získaných v programu PROÁLCOOL [1,2]. Možnosti elektro-chemických technik při studiu koroze v etanolických palivech byly naznačeny jak v případě stejnosměrných polarizačních měření [3], tak impedančních měření [4]. V této práci byla studována možnost aplikace elektrochemických

technik pro studium korozních problémů v palivech na bázi ethanolu.

2. Experimentální část

Zásadním problémem aplikace elektrochemických metod na studium koroze v biopalivech je vysoká rezistivita těchto prostředí. Elektrochemie v nevodném prostředí řeší tento problém aplikací zvodivostňujících prostředků (tzv. supporting electrolyte), tedy přidávkem solí (jako jsou například tetraalkylamonium tetrafluoroboritanu nebo chloristanu), rozpustných v organickém prostředí a významně zvyšujících vodivost. To v případě korozních studií není optimální řešení, neboť většina těchto prostředků je povrchově aktivní a ovlivňuje korozní rychlost. Byly proto vyvinuty dva elektrodové systémy, vycházející z velkoplošné pracovní elektrody a malých mezelektrodových vzdáleností (obr. 1).



Obr. 1 Uspořádání elektrochemických měřicích systémů pro nízkovodivá prostředí biopaliv
 WE - válcová pracovní elektroda o velké ploše, RE - referenční elektroda (SCE) a solný můstek s Lugginiho kapilárou, CE - pomocná platinová elektroda
 K - konstanta cely

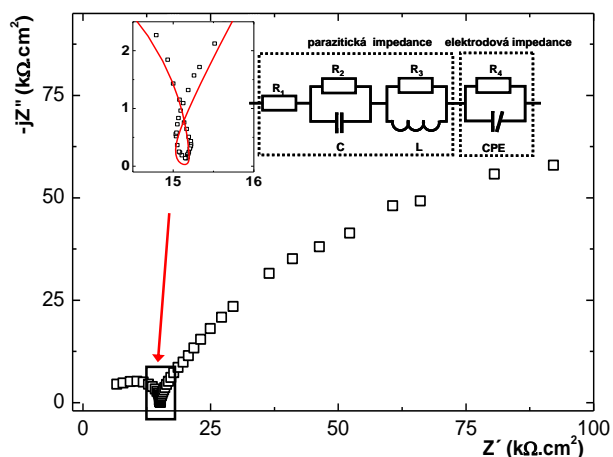
Měření byla prováděna v širokém spektru prostředí - od 99 % ethanolu (palivo E100) a směsi benzin - etha-

nol (E85, E60, E10) až po benzín a bionaftu. Byl rovněž testován vliv kontaminace korozivními látkami, zejména vodou, chloridy, sírany a organickými kyselinami. Prostředí modelující kontaminaci korozivními složkami mělo typické následující složení: 94,0 % hm. ethanol, 6,0 % hm. voda, 50,0 mg·kg⁻¹ CH₃COOH, 3,0 mg·kg⁻¹ NaCl, 2,5 mg·kg⁻¹ H₂SO₄, 2,5 mg·kg⁻¹ Na₂SO₄. Tento typ paliva je zde dále označován jako HEA-C (hydrated ethanol - contaminated).

Elektrochemické testy byly prováděny metodou elektrochemické impedanční spektroskopie (EIS). Ta umožňuje vysoce citlivá měření, mající tu výhodu, že na rozdíl od měření využívajících stejnosměrných signálů nejsou výsledky zkresleny odporem elektrolytu. K měření byl použit vysoce citlivý potenciostat (Gamry Reference 600). Veškerá měření byla prováděna v uzemněné Faradayově kleci.

3. Výsledky a diskuse

Základní tvar spekter, naměřených v tříelektrodeovém zapojení podle obr. 1a je uveden na obr. 2.

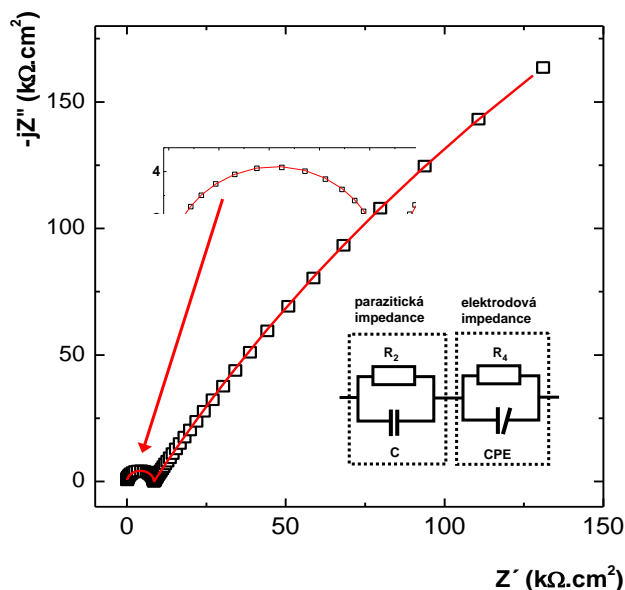


Obr. 2 Nyquistův diagram impedančního spektra ocelové elektrody. Měřeno v tříelektrodeovém zapojení, prostředí HEA-C (kontaminovaný 94 % etanol). Vpravo nahoře ekvivalentní obvod užitý k aproximaci experimentálních dat. Na vloženém obrázku je patrna úspěšnost aproximace v oblasti přechodu parazitické a elektrodové impedance.

Je zřejmé, že v oblasti vysokých frekvencí se vyskytují dvě časové konstanty - kapacitní a induktivní. Evidentně se jedná o prvky parazitické (tzv. „artifacts“), odpovídající geometrickému uspořádání měřicího systému a elektrickým vlastnostem prostředí. Teprve kapacitní smyčka v oblasti nízkých frekvencí odpovídá vlastní elektrodové impedanci a je využitelná pro získání korozních parametrů, zejména polarizačního odporu R_p .

Na obr. 3 je prezentována ukázka výsledků, získaných při použití dvouelektrodeového uspořádání. Jak je patrné, aplikace plošného dvouelektrodeového

systému zjednodušila vysokofrekvenční část spektra. Indukční smyčka totiž není přítomna, neboť vzhledem ke spojení okruhu pomocné a referenční elektrody se v impedanci systému pochopitelně nemůže uplatnit vzájemná indukčnost obou okruhů. Kromě toho je v planárním dvouelektrodeovém zapojení významně potlačen nízkofrekvenční šum. K charakterizaci systému zde lze využít jak vysokofrekvenční, tak nízkofrekvenční data. Vysokofrekvenční impedance je i v tomto případě odezvou prostorových, nikoliv elektrodoých vlastností a vyjadřuje tak parametry prostředí.



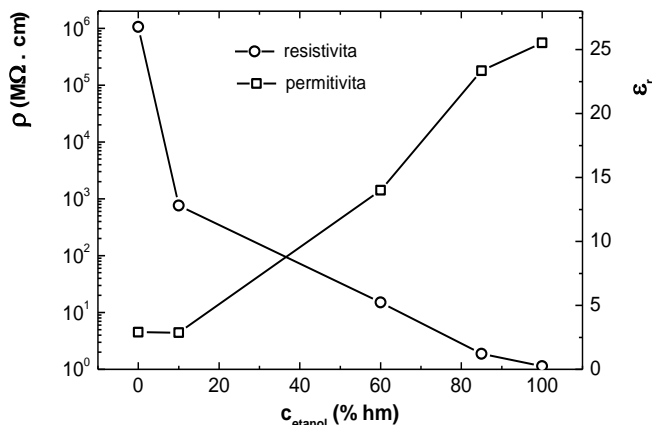
Obr. 3 Nyquistův diagram impedančního spektra ocelové elektrody.

Měřeno v dvouelektrodeovém zapojení, prostředí HEA-C (kontaminovaný 94 % etanol). Vpravo ekvivalentní obvod užitý k aproximaci experimentálních dat. Na vloženém obrázku je zvětšena vysokofrekvenční část spektra.

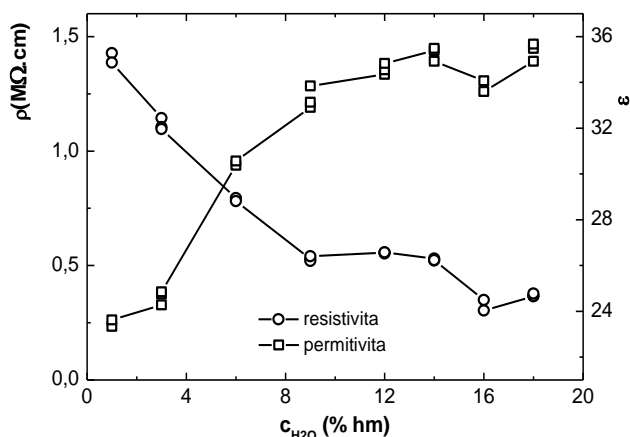
Z vysokofrekvenční kapacity (C_1) lze stanovit permitivitu prostředí a z odporu R_2 rezistivitu. Vzhledem k tomu, že obě základní složky lihobenzínových paliv se od sebe jak permitivitou, tak rezistivitou významně liší, lze pro jejich jednotlivé poměry vysledovat plynule se měnící závislost (obr. 4).

Závislost permitivity na rostoucí koncentraci ethanolu má typický esovitý tvar - od hodnot typických pro benzín ($\epsilon_r = 2 - 3$) roste až po hodnoty blízké dielektrické konstantě ethanolu ($\epsilon_r = 25,3$). Rezistivita prudce klesá v oblasti nízkých koncentrací ethanolu - pro E10 je o více než tři řády nižší, než pro čistý benzín. Při dále rostoucích koncentracích ethanolu má závislost v podstatě logaritmický charakter.

Velmi podobný efekt na elektrické přenosové vlastnosti jako měnící se poměr ethanol : benzín má i rostoucí obsah vody (obr. 5).



Obr. 4 Změna rezistivity a permitivity směsi etanolu a benzínu



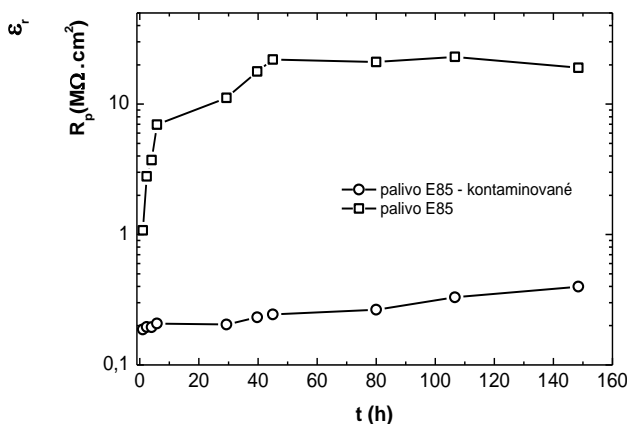
Obr. 5 Změna rezistivity a permitivity paliva E85 s rostoucím obsahem vody

V této studii byl sledován vliv koncentrace vody v palivu E85 na rezistivitu a permitivitu v rozsahu 0 až 20 % hm. vody (tedy do maximální rozpustnosti vodné složky). Z obr. 5 je zřejmé, že se obě sledované vlastnosti mění velmi výrazně v rozsahu 0 - 8 % hm. vody. Vyšší koncentrace vody ovlivňuje rezistivitu i permitivitu paliva E85 již méně výrazně.

Nízkofrekvenční parametry (obr. 3) opět vyjadřují elektroodové chování. Z impedance v oblasti nízkých frekvencí tak lze získat polarizační odpor, vztažitelný k recipročné hodnotě instantní korozní rychlosti a kapacitu elektrické dvojvrstvy, která charakterizuje takové vlastnosti systému jako adsorpci na povrchu, koncentraci elektricky nabitých složek u povrchu elektrod apod.

Vliv kontaminace na velikost polarizačního odporu je patrná z obr. 6. Hodnoty polarizačního odporu R_p , měřené pro palivo E85 jsou značně vysoké - pohybují se od přibližně $1 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$ pro krátké expoziční časy až po hodnoty 20-30 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}^2$ při ustálení. V případě, kdy jsou v palivu E85 přítomny korozivní kontaminanty je

polarizační odpor 100 x nižší a korozní rychlost tudíž přibližně 100 x vyšší.



Obr. 6 Vliv kontaminace paliva E85 na okamžitou korozní rychlost, vyjádřenou ve formě polarizačního odporu.

4. Závěr

Byly vyvinuty měřicí elektrochemické cely pro studium koroze v prostředí ethanolicých biopaliv. Jako velmi perspektivní se ukazují měření elektrochemické impedance spektroskopie ve dvouelektroodovém planárním měřicím systému. Z vysokofrekvenčních dat je možno získat informace o elektrických charakteristikách prostředí a to i pro tak omezeně vodivá prostředí jako je automobilový neaditivovaný benzín. Naopak nízkofrekvenční data poskytují informace o elektroodových dějích a jsou využitelná pro získání údajů o okamžité korozní rychlosti. Platí to ovšem pouze pro paliva, mající alespoň částečně elektrolytické chování, tedy pro E100, E85 a E60.

Práce byla prováděna v rámci výzkumného záměru MSM 6046137304.

Literatura:

1. Uller L., Bastos S. M., Wanderley V. G., de Miranda T.R.V.: The detrimental effects on metal corrosion by some impurities present on hydrated ethanol, Proceedings of the 9th International Corrosion Congress, Toronto, Canada, (1984), 475.
2. Wolyneć S., Tanaka D. K.: Corrosion in ethanol fuel powered cars: problems and remedies, Proceedings of the 9th International Corrosion Congress, Toronto, Canada, (1984), 468.
3. Jahnke H., Schönborn M.: Electrochemical corrosion measurements in motor fuels based on methanol and ethanol, Werkstoffe und Korrosion 36, (1985), 561.
4. de Souza J. P., Mattos O. R., Sathler L., Takenouti H.: Impedance measurements of corroding mild steel in an automotive fuel ethanol with and without inhi-

bitor in a two and three electrode cell, Corrosion Science 27, (1987), 1351.

Summary

*Macák J., Černoušek T., Jiříček I., Baroš P.,
Tomášek J., Pospíšil M.*

VŠCHT Praha, Technická 5, Praha 6 166 28

Electrochemical corrosion tests in liquid bio-fuels

The possibility of application of electrochemical techniques for corrosion studies in biofuels was tested. Electrochemical measurements were performed in environments of a broad range of electric properties - from

highly resistive and low polar bio-diesel and petrol fuels to ethanol-petrol blends (E10, E60, E85) and ethanolic fuel (E100). Two types of experimental cell design were developed - tubular and planar. Experimental data obtained confirmed applicability of impedance spectroscopy measurements to bio-fuels. In all cases electric characteristics (resistivity and permittivity) of bio-fuels were obtained. Corrosion parameters were obtainable for higher polarity environments (ethanolic fuels and ethanol-petrol blends with higher content of ethanol).