

Beata Altkorn

*Institut Nafty i Gazu, Kraków*

## Wpływ zanieczyszczeń LPG na jego jakość

Opisano źródła pozyskiwania LPG. Omówiono różnice pomiędzy LPG pozyskiwanym z gazu ziemnego i ropy naftowej, a uzyskiwanym w procesach rafineryjnych jako produkt uboczny. Zidentyfikowano źródła zanieczyszczeń komponentów LPG uzyskiwanych w tych procesach. Przedstawiono przegląd potencjalnych zanieczyszczeń chemicznych LPG i opisano ich wpływ na pogorszenie jakości, zwłaszcza na oddziaływanie korozyjne na miedź. Omówiono konsekwencje braku wymagań odnośnie większości zanieczyszczeń dla LPG na rynku polskim.

### LPG contaminants effect on quality change

It was described the origins of LPG receiving. Its talk over differences between LPG receiving from natural gas and crude oil and receiving in refinery processes as a by-products. It was identified the origins of contaminants of LPG components, received in this processes. It was presented the review of potential chemical LPG contaminants and it was described their impact on quality deterioration, especially on copper corrosion. It was talk over the consequences of absence the quality requirements to levels of majority chemical contaminants.

### Wstęp

W Polsce, LPG (*Liquified Petroleum Gas*) jest pojęciem określającym skroploną frakcję węglowodorów  $C_3$ - $C_4$ , stosowaną wyłącznie jako paliwo do silników pojazdów (w tym wózków widłowych). Nie obejmuje sektora podobnego paliwa, stosowanego głównie do celów grzewczych i komunalnych. LPG jest ekologicznym paliwem silnikowym, pozyskiwanym z różnych surowców i w wyniku różnych procesów technologicznych. W Polsce, z uwagi na ogromny popyt, większość LPG pochodzi z importu. Łańcuch dystrybucji jest w związku z tym wyjątkowo rozbudowany. Paliwo, które trafia na stacji paliwowej do końcowego odbiorcy, czyli zostaje zatankowane do pojazdu, powinno być paliwem dobrej jakości, spełniającym

wymagania odpowiedniej specyfikacji i nie oddziałującym negatywnie na układ wtryskowy silnika ani na środowisko naturalne. Tymczasem, w warunkach krajowych często tak nie jest. Wynika to, najogólniej, z braku właściwych procedur; zarówno ochrony paliwa przed zanieczyszczeniem w łańcuchu dystrybucji, jak i jego oczyszczania oraz wąskim zakresem obligatoryjnych wymagań jakościowych. Fakt ten umożliwia obecność na rynku partii paliw, które potencjalnie mogą mieć negatywne oddziaływanie na silnik zasilanego pojazdu. Artykuł niniejszy jest próbą całościowego podejścia do łańcucha dystrybucji LPG i identyfikacji potencjalnych zanieczyszczeń w poszczególnych jego ogniwach oraz ich wpływu na jakość paliwa.

### Analiza teoretyczna

#### Charakterystyka zanieczyszczeń LPG

Ok 60% LPG na rynku pochodzi z procesów oczyszczania gazu ziemnego, a tylko 40% z przeróbki ropy naftowej. W tablicy 1 pokazano możliwe pochodzenie LPG.

W tablicy 2 przedstawiono wymagania specyfikacji PN-EN 589:2006. W roku 2009 opublikowano nową edycję specyfikacji, ale w obligatoryjnych wymaganiach jakościowych dla LPG [7] w dalszym ciągu uwzględnione

są wymagania poprzedniej edycji tej specyfikacji (z roku 2006), stąd te właśnie wzięto pod uwagę.

Specyfikacja ta nie uwzględnia możliwości pojawienia się w LPG innych zanieczyszczeń chemicznych, jednak, jak uczy doświadczenie, istnieje wiele rodzajów zanieczyszczeń, które mogą pojawić się w LPG, psując jego jakość. Przyczyną ich pojawienia się może być zanieczyszczenie strumienia gazów  $C_3$ - $C_4$  niepożądanymi składnikami chemicznymi – pochodzącymi z surowca, lub ze

**Tablica 1.** Pozyskiwanie LPG z różnych surowców i w wyniku różnych procesów technologicznych

Surowiec	Pochodzenie LPG
Gaz ziemny	Kondensat uzyskiwany podczas przeróbki gazu ziemnego
	Kondensat z gazociągów przesyłowych
	Kondensat uzyskiwany podczas przeprowadzania schłodzonego LNG z powrotem w gaz
Gaz mokry	Produkowany bezpośrednio w miejscu wydobycia
Ropa naftowa	Uzyskiwany podczas stabilizacji ropy naftowej, przygotowującej ją do transportu tankowcami lub przesyłu rurociągami
	Uzyskiwany podczas przeróbki pierwotnej ropy (destylacja atmosferyczna)
	Uzyskiwany w procesach rafineryjnych jako produkt uboczny

strumienia produkcyjnego, przy braku lub awarii instalacji oczyszczania. Odrębną grupą są zanieczyszczenia wprowadzane w łańcuchu dystrybucji LPG. Pod względem miejsca powstawania zanieczyszczeń można je podzielić na zanieczyszczenia pierwotne i wtórne, w sposób przedstawiony w tablicy 3.

Ze względu na charakter chemiczny, zanieczyszczenia LPG można podzielić na zanieczyszczenia węglowodorowe oraz zanieczyszczenia organiczne i nieorganiczne.

**Tablica 2.** Wymagania specyfikacji europejskiej LPG EN 589:2006 w zakresie zanieczyszczeń chemicznych

Parametr jakościowy	Jednostka	Zakres	
		minimum	maksimum
Całkowita zawartość dienów (włączając 1,3 butadien)	[% molowy]	--	0,5
Siarkowodór	--	Brak	
Całkowita zawartość siarki (po wprowadzeniu substancji zapachowej)	[mg/kg]	--	50
Pozostałość po odparowaniu	[mg/kg]	--	100
Zawartość wody	--	Brak wolnej wody w temperaturze 0°C	

**Tablica 3.** Podział zanieczyszczeń ze względu na miejsce powstawania [3, 4]

Zanieczyszczenia pierwotne, powstające na etapie produkcji LPG	Amoniak
	Aminy
	Chlor i chlorki
	Fluorowęglowodory
	Dieny i trieny
	Siarkowodór i związki siarki
	Rozpuszczalniki (heksadekan, izooktan, aceton)
	Związki tlenowe
	Powietrze, azot, CO <sub>2</sub>
Zanieczyszczenia wtórne powstające w łańcuchu dystrybucji LPG	Woda
	Brud z systemu dystrybucji
	Olej mineralny z pomp (pozostałość olejowa)
	Olej mineralny – nośnik inhibitorów korozji lub substancji wiążących siarkowodór
	Cząsteczki metali z systemu dystrybucji
	Rdza
	Fluorki z cieczy chłodniczych (rzadko)
	Plastyfikatory wyekstrahowane z elementów z tworzyw sztucznych w systemie dystrybucji (ftalany, adypiniany, sebacyniany)
	Dodatkowa siarka w stosunku do stanu wyjściowego dostawy
	Nadmiarowy metanol
	Związki siarki powstające w wyniku reakcji chemicznych zachodzących pomiędzy zanieczyszczeniami LPG
	Powietrze, azot, CO <sub>2</sub>

ne (tablica 4). Jak widać z tablic 3 i 4, może być wiele rodzajów zanieczyszczeń chemicznych LPG, ale większość z nich wpływa negatywnie na jakość paliwa.

Na dużą różnorodność potencjalnych zanieczyszczeń LPG nakłada się fakt, że większość tego paliwa na rynku pochodzi z importu. Według danych Polskiej Organizacji Gazu Płynnego, krajowa produkcja pokrywa zaledwie 13,2% rynku. Rozbudowany import, realizowany zarówno drogą morską, jak i lądową oraz sprowadzanie z wielu krajów świata LPG, otrzymanego z różnych surowców w wyniku różnych procesów technologicznych, powoduje napływ do kraju partii paliwa, które mogą być znacznie zróżnicowane pod względem zanieczyszczeń chemicznych. Dostawy te mieszają się ze sobą w łańcuchu dystrybucji, dając potencjalnie kombinacje zanieczyszczeń bardzo negatywnie wpływające na jakość paliwa.

**Tablica 4.** Podział zanieczyszczeń ze względu na charakter chemiczny

Węglowodory	C <sub>2</sub> , C <sub>5</sub>
	Nienasycone – propylen, butylen,
	Dieny, trieny
	Rozpuszczalniki (z rafinacji rozpuszczalnikowej): heksan, izooktan, aceton
Zanieczyszczenia organiczne	Związki siarki
	Fluorki organiczne
	Aminy
	Sebacyniany, adypiniany, ftalany
	Chlorki organiczne
	Rozpuszczalniki
	Nadmiarowy metanol
	Oleje mineralne z pomp oraz nośniki inhibitorów korozji i dodatków wiążących siarkowodor
Zanieczyszczenia nieorganiczne	Amoniak
	Powietrze, azot, CO <sub>2</sub>
	Siarkowodor
	Fluorowodor, fluorki
	Chlor, HCl
	Woda
	Bруд, szlam, rdza, cząsteczki metali z systemu dystrybucji

### Łańcuch dystrybucji LPG i zanieczyszczenia występujące w jego poszczególnych ogniwach

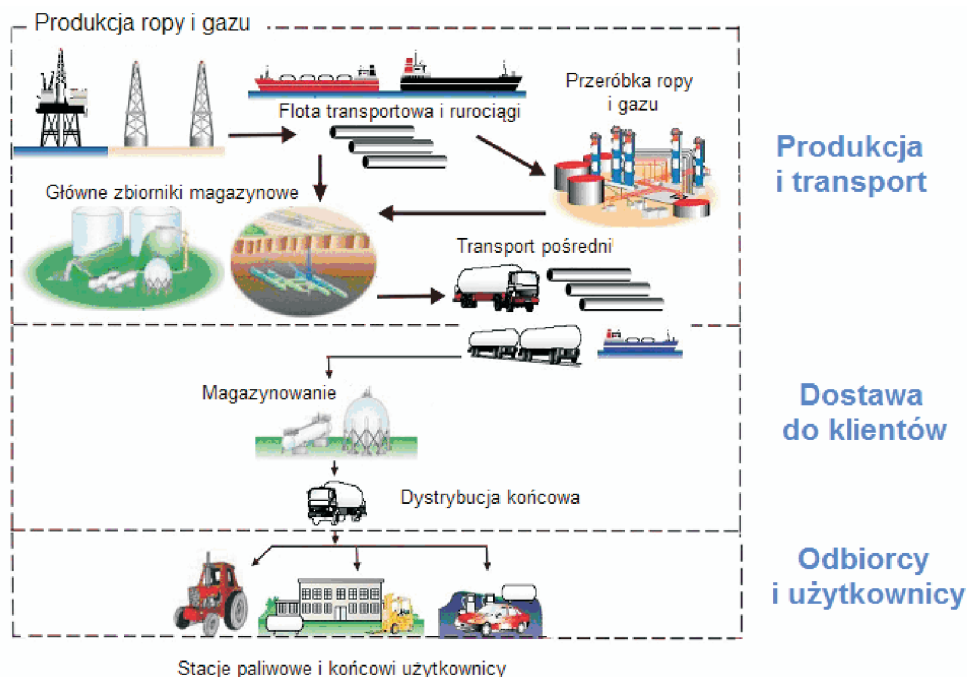
Łańcuch dystrybucji LPG wart jest szczegółowego omówienia, gdyż w każdym z jego ogniw może potencjalnie dojść do zanieczyszczenia LPG lub surowca, z którego będzie on wyprodukowany; tak, że u końcowego użytkownika – kierowcy tankującego LPG na stacji paliwowej

– paliwo może nie spełnić wymagań, lub spełniać je, ale mimo to powodować problemy w pracy silnika i układzie zasilania. W tablicy 5 przedstawiono najczęściej spotykane zanieczyszczenia LPG oraz omówiono problemy, jakie wywołują.

**Tablica 5.** Najczęściej spotykane zanieczyszczenia i wywoływane przez nie problemy [3]

Zanieczyszczenie	Stwarzany problem
Woda	Woda sprzyja zachodzeniu procesów korozji na wewnętrznych powierzchniach stalowych zbiorników magazynowych i systemach rurociągów wykonanych z blach czarnych. Korozja powoduje zanik zapachu. Płatki rdzy mogą blokować małe zaworki. Podczas mrozów oraz podczas operacji zmniejszania ciśnienia woda może zamarzać. Lód może osłabiać lub uszkadzać zawory, pompy, orurowanie i systemy regulacji
Pozostałość olejowa, ciężkie komponenty	Stwarza problemy we wszelkich operacjach z LPG oraz z emisją z silników samochodów u użytkowników. Może wpływać na emisję tlenku węgla
Zanieczyszczenia stałe	Stwarzają problemy przepływu w silnikach samochodów (zatykanie filtrów, powstawanie osadów itp.) u użytkowników końcowych
Powietrze i azot	Stwarzają problemy operacyjne w silniku pojazdu; niewłaściwy stosunek paliwo-powietrze prowadzi do pogorszenia procesu spalania lub do jego braku
Amoniak	Oddziałuje korozyjnie na miedź, co skutkuje korozją elementów wykonanych z mosiądzu w układzie zasilania silnika
Wysoka zawartość siarki, siarkowodoru i innych zanieczyszczeń oddziałujących korozyjnie	Powodują korozję i zużycie materiałów zawierających miedź
Wysoka zawartość propylenu	Wzrost emisji i niemożność dotrzymania normatywów w zakresie jakości powietrza





Rys. 1. Uproszczony łańcuch dystrybucji LPG (według World Gas Association) [3]

Na rysunku 1 przedstawiono uproszczony łańcuch dystrybucji LPG, a poniżej opisano, jak w poszczególnych ogniwach łańcucha może dochodzić do zanieczyszczenia LPG, lub surowca do jego produkcji.

### Wydobycie

Wstępna obróbka w miejscu wydobycia gazu ziemnego ma na celu oddzielenie i upłynnienie frakcji  $C_3-C_4$  z gazu ziemnego w celu uzyskania gazu odpowiadającego specyfikacjom oraz obróbkę ropy naftowej, przygotowującej ją do transportu do rafinerii. Na tym etapie ropa naftowa i gaz ziemny mogą być zanieczyszczone (w wyniku przedawkowania chemikaliów lub niewłaściwego przebiegu procesu, czy też przy braku procesów oczyszczania) składnikami chemicznymi, które w surowcach w stanie naturalnym nie występują. Są to dodatki – stosowane w celu stymulacji wydobycia, w procesach odsalania, odwadniania, odsiarczania, czy modyfikowania krystalizacji wosków i parafin – takie jak inhibitory korozji i środki wiążące siarkowódor, środki przeciwpienne itp. Chemikalia te są zróżnicowane w zależności od położenia złoża, stopnia jego szczypania, zastosowanych rozwiązań technicznych w zakresie oczyszczania ropy i gazu itp. Wprowadzone na etapie wstępnym zanieczyszczenia wraz z ropą naftową trafiają do rafinerii, a wraz z gazem ziemnym – do instalacji oddzielania frakcji  $C_3-C_4$ . W rafinerii ropy główny strumień LPG jest uzyskiwany w wyniku destylacji atmosferycznej ropy naftowej. Większość chemikaliów wprowadzonych na

etapie wstępnej obróbki ropy oddziałuje korozyjnie również na instalację wieży atmosferycznej destylacji ropy. W celu przeciwdziałania temu zjawisku, w rafinerii stosuje się szereg rozwiązań technicznych mających na celu oczyszczenie ropy z niepożądanych chemikaliów, jednakże zawsze zachodzi prawdopodobieństwo, że stosowany proces oczyszczania okaże się nieefektywny lub przebiega nieprawidłowo i wtedy destylaty (w tym frakcja  $C_3-C_4$ ) mogą być zanieczyszczone w sposób niekontrolowany.

Ropa naftowa może być zanieczyszczona  $CO_2$  w wy-

niku operacji dokonywanych w złożu lub w wyniku termicznego rozkładu kwasów naftenowych. W obecności wody,  $CO_2$  tworzy kwas węglowy, oddziałujący korozyjnie; również rozpuszczony tlen drastycznie podwyższa oddziaływanie korozyjne na stal węglową, mosiądz i miedź.

Oprócz typowo spotykanych zanieczyszczeń ropy naftowej okazjonalnie można znaleźć w ropie również inne chemikalia, które mogą mieć wpływ na korozję. Są to tzw. nieekstrahowalne chlorki, których nie da się usunąć w procesie mycia wodnego podczas odsalania ropy. Nie występują one naturalnie w ropie naftowej, a ich źródłem są chlorowane rozpuszczalniki węglowodorowe, stosowane w różnych etapach wydobycia i wstępnego przetworu ropy naftowej lub pochodzące z niemonitorowanych dolewek do ropy różnych chemikaliów zawierających chlor.

W tabelicy 6 przedstawiono chemikalia, stosowane standardowo w produkcji ropy (a częściowo również gazu ziemnego), które mogą potencjalnie zanieczyścić strumień LPG oraz inne destylaty naftowe [3]. Destylaty te są następnie poddawane procesom rafineryjnym, których produktem ubocznym jest frakcja gazowa  $C_3-C_4$ . W niesprzyjających warunkach, zanieczyszczenia chemiczne z procesów wydobycia ropy mogą zatem „prześliznąć się” przez etapy przeróbki ropy naftowej, trafiając poprzez różne destylaty naftowe i różne procesy rafineryjne do poszczególnych strumieni frakcji  $C_3-C_4$ , stosowanych do komponowania w zbiorniku finalnego LPG, opuszczającego rafinerię.

**Tablica 6.** Popularne dodatki chemiczne stosowane w produkcji ropy naftowej i gazu ziemnego [3]

Dodatek	Zastosowanie	Oddziaływanie korozyjne
Kwasy mineralne (HCl, HBr, H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , HF)	Stymulacja wydobywania, rozdzielanie emulsji, kontrola osadów nieorganicznych	TAK
Kwasy organiczne (mrówkowy, octowy, cytrynowy, glikolowy)	Stymulacja wydobywania, rozdzielanie emulsji, płyny do rekonstrukcji otworów wiertniczych, kontrola osadów nieorganicznych	TAK
Kwasy akrylowe	Kontrola osadów nieorganicznych	TAK
Rozpuszczalniki	Kontrola zawartości parafiny	TAK (chlorowane rozpuszczalniki)
Sole metali (ZnCl <sub>2</sub> , AlCl <sub>3</sub> , chlorek glinu)	Rozdzielanie emulsji	TAK
Fluorokrzemiany, polidimetylosiloksany	Środki przeciwpienne	NIE
Metanol	Inhibitor tworzenia hydratów	NIE
Estry fosforowe, fosfoniany	Kontrola korozji, kontrola osadów nieorganicznych	TAK
Kwas węglowy	Zwiększenie odzysku	TAK
Aminy neutralizujące (MEA, EDA, MMA)	Kontrola korozji, wiązanie H <sub>2</sub> S	TAK
Chlorki amin czwartorzędowych	Kontrola korozji, biocyd	Potencjalnie
Aminy tworzące film (monoaminy, diaminy, poliamidy, imidazole o wielu podstawnikach)	Kontrola korozji	Potencjalnie
Triazyny	Wiązanie H <sub>2</sub> S	TAK
Chlorki, bromki	Biocydy	TAK
Kopolimery etylenowinylooctowe	Modyfikatory krystalizacji parafin	NIE
Polimery polialfaolefinowe	Środki zmniejszające tarcie	NIE

**Produkcja**

Na etapie produkcji LPG, strumień frakcji C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> przed upłynnieniem może zostać zanieczyszczony lub niedostatecznie oczyszczony w wyniku nieprawidłowego lub nieefektywnego przebiegu procesów oczyszczania (lub przy ich braku). Podstawowym źródłem zanieczyszczeń chemicznych w LPG otrzymywanym z ropy naftowej są

procesy rafineryjne przedstawione w tablicy 7, w których frakcja C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> jest produktem ubocznym. Kolorem żółtym zaznaczono te rodzaje procesów rafineryjnych, które potencjalnie mogą być źródłem zanieczyszczeń chemicznych.

Frakcje C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>; wytwarzane zarówno z destylacji ropy naftowej DRW, jak i w procesach rafineryjnych, standardowo powinny być poddane procesom oczyszczania, prowadzącym do usunięcia zanieczyszczeń chemicznych w strumieniu.

**Tablica 7.** Rodzaje procesów rafineryjnych, w których uzyskuje się strumień frakcji C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> stosowane do komponowania LPG (z pominięciem destylacji atmosferycznej), ze wskazaniem powstających zanieczyszczeń chemicznych [5]

Procesy polepszające właściwości produktów naftowych	Procesy z użyciem substancji wspomagających	Procesy konwersji – termiczne i katalityczne
Reforming katalityczny: <b>amoniak i chlorki</b>	Alkilacja: <b>fluorki</b>	Visbreaking
Izomeryzacja: <b>związki siarki</b>	Oligomeryzacja	Koksowanie
Odsiarczanie produktu: <b>aminy</b>	Synteza eterów (MTBE): <b>związki tlenowe</b>	Kraking katalityczny
		Hydrokraking
		Reforming parowy
		Rafinacja wodorem: hydroodsiarczanie hydroodazotowanie hydroodtlenianie <b>siarkowódór, amoniak, woda</b>

Nie można jednak wykluczyć, że w wyniku awarii lub złe działającej instalacji oczyszczania pewne ilości zanieczyszczeń chemicznych mogą znaleźć się w produkcie finalnym, pogarszając jego jakość – zwłaszcza w zakresie właściwości korozyjnych na miedzi. Podobnie nie można też wykluczyć, że na rynek trafiają partie LPG zawierające znaczne ilości zanieczyszczeń. Wynika to ze struktury krajowego rynku LPG. Import prawie ośmiokrotnie przekracza produkcję krajową, jest bardzo zróżnicowany i jeżeli warunki kontraktowe nie są bardzo precyzyjnie sformułowane, wówczas partia LPG zawierająca zanieczyszczenia chemiczne nie uwzględnione w specyfikacji europejskiej – typu amoniaku, fluorków czy związków tlenowych – może zostać sprowadzona jako pełnowartościowa, zanieczyszczając po drodze inne partie LPG w łańcuchu dystrybucji.

### Transport do terminali

LPG jest transportowany do dużych terminali magazynowych (a częściowo również do dużych odbiorców) w postaci ciekłej; zarówno systemami rurociągów, jak i z zastosowaniem statków do przewozu LPG, tzw. gazowców (tak o bardzo dużej ładowności, jak i mniejszej) transoceanicznych, przybrzeżnych, barek-gazowców do żeglugi śródlądowej, cystern kolejowych i drogowych. Na tym etapie łańcucha dystrybucji bardzo łatwo jest o zanieczyszczenie przewożonego LPG, spełniającego wymagania na etapie załadunku. Należy pamiętać, że w zakresie transportu, pod pojęciem LPG w świecie rozumie się zarówno czysty propan (lub butan), jak i jego mieszaniny z butanem oraz mieszaniny gazów  $C_3$ - $C_4$ . Poniżej wyszczególniono przyczyny zanieczyszczeń cargo w poszczególnych rodzajach transportu:

- rurociągi i przepompownie – niektóre z nich są dedykowane wyłącznie do przesyłu LPG, inne mają charakter uniwersalny – może być nimi przesyłany więcej niż jeden produkt naftowy. Jeżeli nie stosuje się buforów lub innych specyficznych rozwiązań technicznych do rozdzielania partii LPG od innych przesyłanych produktów, o innej gęstości, następuje mieszanie produktów, skutkujące zmianą właściwości LPG (np. mieszanie LPG i butanu),
- gazowce, zbiorniki stacjonarne i przewoźne (cysterny kolejowe i drogowe oraz zbiorniki na gazowcach) – konstrukcja specjalistycznych statków do przewozu LPG umożliwia w tych samych zbiornikach przewożenie również ciekłego amoniaku oraz ciekłego chloru. Może się zdarzyć, że dostawa LPG może zostać zanieczyszczona pozostałością w zbiornikach pochodzącą z zupełnie innego medium. Niestety, zarówno chlor

jak i amoniak oddziałują korozyjnie, co psuje jakość przewożonego LPG. W latach ubiegłych gazowce do przewozu LPG i LNG miały różną konstrukcję instalacji zbiornikowej, co uniemożliwiało przewóz obu paliw w tych samych zbiornikach gazowca. Obecnie postęp w konstrukcji instalacji zbiornikowych na gazowcach powoduje, że niektóre z nich mogą przewozić zamiennie zarówno LPG jak i LNG (np. pierwszy polski gazowiec *Coral Methan*, zwodowany w 2008 r., może przewozić LPG, LNG i etylen). W niesprzyjającej sytuacji ładunek LPG może zostać zanieczyszczony metanem pochodzącym z LNG z poprzednio przewożonej dostawy, co obniża jego jakość. Morskie cargo zawsze powinno być badane na zawartość amoniaku, gdyż ciekły amoniak można przewozić w tych samych zbiornikach. Z uwagi na bardzo dużą pojemność zbiorników, wynoszącą dla gazowców transoceanicznych od 8000 do 600 000 baryłek, przed załadunkiem cargo zawsze należy również sprawdzić, czy poprzednio przewożony ładunek LPG spełniał wymagania specyfikacji – tak, aby jego pozostałość nie pogorszyła jakości nowej dostawy. Przewożone cargo może również zostać zanieczyszczone środkami do mycia zbiorników. W przypadku cargo LPG w cysternach, ich konstrukcja umożliwia przewożenie również amoniaku, chloru lub etylenu – dlatego należy zwracać szczególną uwagę na „historię” cysterny.

### Magazynowanie

Jeżeli LPG był przechowywany w kawernach solnych, istnieje duże prawdopodobieństwo, że będzie zawierał wolną wodę, pochodzącą z solanki pompowanej na dno kawerny podczas jej opróżniania. Magazynowany LPG w każdym przypadku może zawierać wodę; zarówno rozpuszczoną, jak i w stanie wolnym, gromadzącą się na dnie zbiorników i cystern oraz w rurociągach. Woda ta pochodzi z kondensacji pary wodnej, deszczówki czy śniegu – przedostających się do zbiorników gdy są one otwarte do atmosfery, np., podczas remontów i czyszczenia, z otwartych końcówek węży przyłączeniowych itp. Niezbędne jest odwadnianie zbiorników, osuszanie LPG lub stosowanie dostrzyku metanolu – jako środka przeciwdziałającego tworzeniu kryształów lodu. Fakt zastosowania metanolu należy odnotowywać, aby uniknąć jego przedawkowania w wyniku kolejnych dostrzyków metanolu w dalszych ogniwach łańcucha dystrybucji, gdyż przedawkowanie metanolu obniża jakość LPG. Obecność wody, w której mogą się rozpuszczać zanieczyszczenia chemiczne, prowadzi do reakcji hydrolizy oraz do zainicjowania reakcji chemicznych i powstania efektów synergetycznych



między zanieczyszczeniami, prowadzących do wytworzenia substancji oddziałujących korozyjnie na miedź.

### Stacje paliwowe

Na stacjach paliwowych LPG może ulec wtórnemu zanieczyszczeniu wodą lub pozostałością w zbiorni-

ku LPG z poprzedniej dostawy, jeżeli ta nie spełniała wymagań.

W każdym ogniwie łańcucha dystrybucji LPG może ulec zanieczyszczeniu plastyfikatorami wyekstrahowanymi z elastycznych węży, rdzą, szlamem, piaskiem, cząstkami metali z wyposażenia w łańcuchu dystrybucji, czy też wodą.

## Wpływ zanieczyszczeń chemicznych na oddziaływanie korozyjne LPG na miedź

Problemem mającym wpływ na oddziaływanie korozyjne LPG na miedź nie jest sama obecność zanieczyszczeń chemicznych. Jeżeli prowadzi się stałą kontrolę jakości LPG, z uwzględnieniem oznaczania zawartości wody, siarki, amoniaku, chloru i fluorków oraz identyfikacji związków siarki, to po zidentyfikowaniu zanieczyszczeń można im przeciwdziałać – np. poprzez odwadnianie zbiorników, stosowanie sit molekularnych itp. W kraju aktualnie brak jest jednoznacznych procedur w tym zakresie. Największy problem sprawia dystrybutorom niestabilność chemiczna zanieczyszczeń chemicznych LPG, głównie związków siarki, oraz mieszanie się w łańcuchu dystrybucji dostaw LPG o różnej historii.

Znane są przypadki, kiedy osobno każda z partii LPG spełniała wymagania specyfikacji w zakresie właściwości korozyjnych, a po zmieszaniu we wspólnym zbiorniku uzyskana mieszanina nie spełniała tych wymagań. Na przykład, kiedy jedna partia zawiera niewielką ilość siarkowodoru a druga niewielką ilość siarki elementarnej (przy czym obie spełniają wymogi specyfikacji w zakresie właściwości korozyjnych), po ich zmieszaniu uzyskuje się LPG silnie oddziaływające korodująco – w wyniku efektów synergetycznych pomiędzy wymienionymi związkami siarki [6]. Innym przykładem może być zawodnienie w łańcuchu dystrybucji partii LPG zawierającej siarczek karbonylu (który nie oddziałuje korodująco na miedź), co prowadzi do hydrolizy siarczku karbonylu i wytworzenia siarkowodoru, czego efektem może być silne działanie korodujące zawodnionego LPG. Należy pamiętać, że zgodnie ze specyfikacją paliwo LPG może zawierać siarkę w ilości do 50 mg/kg, natomiast stwierdzenie obecności siarkowodoru metodą jakościową (wskazaną w specyfikacji europejskiej) jest możliwe dopiero przy jego stężeniu ponad 4 mg/kg w fazie gazowej – metoda nie wykazuje obecności siarkowodoru poniżej tej zawartości. Problemy z korozją wynikają też z faktu mieszania się dostaw LPG, w których zgodność ze specyfikacją w zakresie właściwości korozyjnych uzyskano w różny sposób. Importer lub dystrybutor nie ma świadomości, w jaki sposób jego dostawca zapewnił brak oddziaływania korozyjnego na miedź dostarczonej partii. Efekt

ten niekoniecznie uzyskano poprzez faktyczne usunięcie oddziałujących korozyjnie zanieczyszczeń chemicznych; mogło to nastąpić również poprzez:

- dodatek polarnych inhibitorów korozji, pasywujących powierzchnię miedzi i przez to niedopuszczających do wystąpienia korozji – pomimo obecności zanieczyszczeń (a zatem jedynie maskujących negatywny skutek, bez usunięcia przyczyny zjawiska). Ilość inhibitora jest dobierana dla potrzeb jednego typu dostawy LPG. Po zmieszaniu dostawy w zbiorniku z inną partią LPG, o dobrej jakości, nie zawierającą inhibitora, sumaryczne stężenie inhibitora w zbiorniku spada poniżej granicy efektywnego działania i – skutkiem obecności w zbiorniku zanieczyszczeń – uzyskana mieszanina LPG oddziałuje korozyjnie na miedź,
- zastosowanie tzw. *sulfide scavengers* – związków wiążących chemicznie siarkowodor i merkaptany. Wytworzone w wyniku reakcji chemicznej związki chemiczne oraz pozostałe, niezwiązane związki siarki również mogą pozostać w masie LPG. Przy zmieszaniu z jego inną partią, w niesprzyjających warunkach, w obecności wody i innych zanieczyszczeń chemicznych mogą zachodzić zjawiska i reakcje chemiczne prowadzące do wzrostu oddziaływania korodującego LPG na miedź.

Jakość paliwa LPG, w przeciwieństwie do pozostałych paliw silnikowych, o jakości monitorowanej od 2003 roku, nie była poddawana kontroli Inspekcji Handlowej. Organizacje działające w obszarze gazu płynnego długo były zdania, że kontrole takie są zbędne, gdyż jakość LPG na rynku krajowym jest niekwestionowana, niemniej po przeprowadzeniu w 2006 roku pilotażowych kontroli uzyskano zastraszające rezultaty – **ponad 40% skontrolowanych próbek nie spełniało wymagań!** Od roku 2007 jakość LPG na krajowym rynku jest systematycznie kontrolowana w ramach rządowego systemu monitorowania i kontrolowania jakości paliw. Pomimo znaczącej, ok. dziesięciokrotnej poprawy jakości LPG, w toku kontroli stwierdza się przekroczenia wynikające z obecności zanieczyszczeń, tj. zawartości siarki, korodującego oddziaływanie na miedź, temperatury, w której względna prężność par LPG jest

nie mniejsza niż 150 kPa (parametr wynikający ze składu węglowodorowego LPG), zapachu (środek nawaniający, merkaptan etylowy EM – jest skuteczny, ale chemicznie niestabilny, wchodzi bowiem w reakcję z powietrzem, tlenkami żelaza i zasadami, z wytworzeniem disiarczków, a przy tym może dodatkowo zachodzić adsorpcja EM na stalowych powierzchniach wewnętrznych i węzłach polietylenowych, co zmniejsza jego stężenie i zapach zanika [2]), a także zawartości wody. Świadomość konieczności dotrzymania wymagań obligatoryjnej specyfikacji wymusiła większą troskę o kontrolę jakości dostaw. W niektó-

rych województwach ilość próbek złej jakości jest jednak znacząco wyższa niż w pozostałych. Niemniej, pomimo relatywnie dobrych w roku ubiegłym i bieżącym wyników monitorowania i kontrolowania jakości LPG, jednostki badawcze zajmujące się problematyką LPG, w tym Instytut Nafty i Gazu, mają często do czynienia z przypadkami uszkodzeń układu wtryskowego lub silnika pojazdu przez paliwo niewłaściwej jakości. Najpoważniejszym skutkiem stosowania w pojazdach zanieczyszczonego LPG jest rozwój procesów korozyjnych i intensyfikacja procesów zużycia elementów silnika.

### Wnioski

W krajowym łańcuchu dystrybucji LPG wiele ogniw wymaga jeszcze poprawy w zakresie opracowania, wdrożenia i stosowania odpowiednich procedur; zarówno oczyszczania LPG z zanieczyszczeń pierwotnych, jak i ochrony LPG przed wtórnym zanieczyszczeniem. Powinno się to stać priorytetem dla branży LPG na najbliższe lata.

Niezbędna jest też dogłębna wiedza o obecnych w LPG zanieczyszczeniach, w celu przeciwdziałania ich skutkom. W zakresie wykonywania badań jakościowych, wskazane jest wykonywanie dodatkowych badań, wykraczających poza obowiązującą dla LPG europejską specyfikację; zarówno w zakresie identyfikacji występujących w paliwie związków siarki (a nie jedynie ilościowego oznaczania siarki ogólnej), jak również zawartości innych zanieczyszczeń chemicznych, mających wpływ na wynik oznaczenia właściwości korozyjnych na miedzi. Wskazane jest również stosowanie w miejsce metod jakościowych, zalecanych przez specyfikację w zakresie określania obecności wody i siarkowodoru, metod ilościowych – dających konkretne dane o zawartości tych zanieczyszczeń. W obszarze analityki LPG istnieje wiele znormalizowanych metod badań, które potencjalnie mogą być (i często są) stosowane w laboratoriach badających jakość dostaw. Można mieć zatem nadzieję, że w następnych latach sytuacja w tym zakresie będzie się systematycznie poprawiać.

Recenzent: doc. dr Michał Krasodomski

### Literatura

- [1] Altkorn B.: *Dbanie o jakość – dobrowolnie czy pod przymusem?* Rynek Polskiej Nafty i Gazu, Raport Instytut Nafty i Gazu w Krakowie, 2009, nr 4, s. 43.
- [2] Čepić Z., Jurić J., Vojinović Miloradov M.: *Advantage of the substitution ethylmercaptan compound for odorization natural gas, with tertahydrothiophen.* Journal of Engineering, Annals of Faculty of Engineering Hunedoara, Tome VII, Year 2009, Fascicule 4, pp. 223-226.
- [3] *Good practices for the care and custody of propane in the supply chain.* A Report from Energy and Environmental Analysis Inc., PERC Docket No 11353, First Edition, June 2005, Propane Education and Research Council (PERC), Washington.
- [4] *Investigation of portable or handheld devices for detecting contaminant in LPG.* Final Report (Revision 2), SwRI@ Project No 08-10524, PERC Docket No 11296. March 2005, Propane Education and Research Council (PERC), Washington.
- [5] *Petroleum Refining. Part. 1. Crude Oil. Petroleum Products. Process Flowsheets.* Ed. By Jean-Wauquier J-P., Éditions Technip, Institut Français du Pétrole Publications. 1995, p. 173. Paradowski H.. Chapter 4. *Methods for the calculation of hydrocarbon physical properties.*
- [6] Pyburn C.M., Cahill F.P., Lennox R.K.: *The Effect of sulfur Compound Interactions on the Copper Corrosion Test in propane.* Proceedings of the Fifty-Seventh Annual Convention, Gas Producers Association, pp. 46-56.
- [7] Rozporządzenie Ministra Gospodarki w sprawie wymagań jakościowych dla gazu skroplonego LPG, z dnia 28 grudnia 2006 r., Dz.U. nr 251, 2006, poz. 1851.



Dr inż. Beata ALTKORN – adiunkt, kierownik Zakładu Analiz Naftowych w INiG, autor wielu norm z zakresu badania produktów naftowych i biopaliw. Autor projektów badawczych, specjalista w zakresie uregulowań prawnych związanych z produktami naftowymi oraz autor ekspertyz z zakresu metod badań paliw silnikowych.