

Sylwia Jędrychowska

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

Badania wzajemnego oddziaływania związków azotu i siarki na korozję miedzi w paliwie LPG

W artykule przedstawiono badania wzajemnego oddziaływania związków azotu i siarki na zjawisko korozji w paliwie LPG (badanie na płytkach miedzianych). Podejrzewa się, że za występowanie działania korodującego LPG mogą być odpowiedzialne nie tylko związki siarki, ale także inne zanieczyszczenia gazu skroplonego. Takimi związkami są między innymi aminy używane w procesie produkcji do usuwania siarkowodoru w tzw. myciu aminowym. W badaniach zastosowano trzy różne związki siarki (siarczek dimetylu, disiarczek węgla i etanotiol), które mogą być obecne w skroplonym gazie węglowodorowym dostępnym na stacjach paliwowych, oraz dwa związki aminowe stosowane w myciu aminowym podczas produkcji gazu (etanolamina i dietanolamina). Sporządzono mieszanki składające się z wzorcowego propanu i n-butanu (50:50) oraz wybranych związków siarki, do których następnie dodano etanolaminę lub 20-procentowy (*m/m*) wodny roztwór dietanolaminy. Następnie wykonywano badanie działania korodującego na miedź, według normy PN-EN ISO-6251. Otrzymane wyniki sugerują, że obecność wybranych związków siarki nie ma większego znaczenia dla badania działania korodującego na miedź. Natomiast kluczową rolę odgrywa w tym zakresie zawartość związków aminowych. W miarę wzrostu stężenia grupy aminowej zaobserwowano silniejsze zmiany korozyjne na płytkach miedzi.

Słowa kluczowe: skroplony gaz węglowodorowy, LPG, korozja na miedzi.

The study of the reciprocal effects of nitrogen and sulfur compounds on the corrosion of copper in LPG

The article presents the study of the synergetic effects of nitrogen and sulfur compounds on the corrosion properties of LPG (study on copper plates). It is suspected that for the occurrence of corrosion in LPG fuel, may be responsible not only sulfur compounds, but also other liquefied gas pollution. Such compounds are, inter alia, amines, used in the process for removing hydrogen sulphide in the so-called washing amine. In studies three different sulfur compounds (dimethyl sulfide, carbon disulfide and ethyl mercaptan), that can be present in a liquefied hydrocarbon gas, available at petrol stations and two amine compounds used in the washing during the production of LPG (ethanolamine and diethanolamine) were used. A mixture of standard propane and n-butane (50:50) and selected compounds of sulfur was prepared and next, ethanolamine or 20% (*w/w*) aqueous solution of diethanolamine was then added to them. Then a corrosion test on copper was performed according to PN-EN ISO-6251. Results suggest that the presence of selected sulfur compounds doesn't really matter for the corrosion test on copper. Instead, in this respect the amines compounds content plays a key role. With increasing concentration of the amine group, stronger corrosion changes on the copper plates were observed.

Key words: Liquefied petroleum gas, LPG, corrosiveness to copper.

Wprowadzenie

Skroplony gaz węglowodorowy LPG (*Liquefied Petroleum Gas*) należy do najpopularniejszych paliw alternatywnych. Bez wątplenia można go nazwać paliwem ekologicznym. W wyniku jego spalania powstaje mniej zanieczyszczeń powietrza w stosunku do paliw konwencjonalnych.

Ma wielorakie zastosowanie, ale sektor autogazu jest dominujący i stanowi ponad $\frac{3}{4}$ całego rynku LPG w Polsce [7].

Skroplony gaz węglowodorowy, jako paliwo samochodowe, musi spełniać określone wymagania dotyczące jakości. Podane są one w *Rozporządzeniu Ministra Gospodarki z dnia*

28 grudnia 2006 r. w sprawie wymagań jakościowych dla gazu skroplonego (LPG) (Dz. U. z 2006 roku nr 251, poz. 1851, z późn. zm.). Jednym z kontrolowanych w Polsce parametrów autogazu jest badanie działania korodującego na miedź. Jego obowiązującą metodę podaje *Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 23 marca 2007 r. w sprawie metod badania jakości gazu skroplonego (LPG)* (Dz. U. z 2007 roku nr 59, poz. 399, z późn. zm.). Jest to metoda badania na płytkach z miedzi według normy PN-EN ISO 6251. Jak pokazuje wieloletnie doświadczenie INiG – PIB, badanie to przysparza wielu problemów, przede wszystkim w kwestii związanej z interpretacją wyników. Każda otrzymana płytka jest inna, a ocena pojawiających się na niej zmian jest naznaczona subiektywizmem. Ponadto zdarzało

się, że identyczna próbka badana w tym samym laboratorium w odstępie czasu wykazywała różną klasę korozji. Przypuszcza się, że przyczyną tego zjawiska mogą być zanieczyszczenia obecne w gazie LPG albo ich oddziaływania pomiędzy sobą lub składnikami materiału pojemnika, w którym przechowywany lub składowany jest gaz [2]. Do zanieczyszczeń w paliwie LPG należą między innymi substancje dodatkowe, niedostatecznie wymyte podczas procesu produkcji. Takimi związkami są aminy, które mogą pozostać w produkcie finalnym po myciu aminowym. Polega ono na usunięciu siarkowodoru z zasiarczonego gazu poprzez wymycie go 20-procentowym wodnym roztworem dietanoloaminy, która z kolei usuwana jest w procesie mycia wodnego [4, 5, 8, 9].

Badanie działania korodującego na miedź w LPG

Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 23 marca 2007 r. w sprawie metod badania jakości gazu skroplonego (LPG) (Dz. U. z 2007 roku nr 59, poz. 399, z późn. zm.) jako właściwą metodykę badania działania korodującego na miedź w LPG podaje metodę według normy PN-EN ISO-6251. Polega ona na zanurzeniu wypolerowanej płytki miedzianej w 100 ml nasyconej wodą destylowaną próbki LPG, w bombie do badania korozji. Tak przygotowaną bombę umieszcza się w łaźni wodnej nagrzanej do temperatury 40°C na okres 1 godziny. Po upływie tego czasu usuwa się

gaz z bomby, wyjmując płytkę miedzianą, a następnie określa się korodujące działanie próbki LPG na miedź. Oceny dokonuje się poprzez porównanie z korozją na wzorcowej płytce miedzianej lub korzystając z tablicy umieszczonej w normie, w której opisano zmiany na płytkach przypisane do określonej klasy korozji (tablica 1). Można posłużyć się również wzornikiem barwnym do oceny stopnia korozji płytki miedzianej, załączonym do normy ASTM D 130, która odnosi się do badania korodującego działania na miedź w produktach naftowych (rysunek 1).

Tablica 1. Klasyfikacja korozji na płytkach miedzianych

Stopień korozji	Określenie	Opis
Płytkę świeżo wypolerowaną	Brak zmatowienia	Świeżo polerowane płytki wchodzą w skład kompletu wzorców tylko w celu pokazania, jak ma wyglądać właściwie przygotowana płytka przed badaniem; nie można osiągnąć takiego wyglądu płytki po wykonaniu badania nawet w całkowicie niekorodującej próbce LPG.
1	Nieznaczone zmatowienie	Barwa jasnopomarańczowa, prawie taka sama jak płytki świeżo wypolerowanej. Barwa ciemnopomarańczowa.
2	Średnie zmatowienie	Barwa bordowo-czerwona. Barwa jasnioletowa. Wielobarwna, z fioletowo-niebieskimi/lub srebrnym nalotem na tle barwy bordowo-czerwonej. Barwa srebrna. Barwa mosiądzu lub złota.
3	Silne zmatowienie	Nalot purpurowy na tle barwy mosiądzu. Wielobarwna, z plamami czerwonymi i zielonymi („pawia”), ale nie szarymi.
4	Korozja	Barwa czarna przeświecająca, ciemnoszara lub brązowa z plamami zielonymi („pawia”). Barwa czarna grafitowa lub czarna matowa. Barwa czarna połyskująca lub kruczoczarna.



Rys. 1. Wzornik barwny do oceny stopnia korozji płytki miedzianej załączony do normy ASTM D 130 [2]

Część doświadczalna

Do celów realizacji pracy wykorzystano następujące odczynniki i materiały wzorcowe: mieszaninę gazów n-butanu i propanu 50:50 firmy Air Products Sp. z o.o., stosowaną jako wzorcowe paliwo LPG, siarczek dimetylu firmy Merck o czystości 99,0%, disiarczek węgla firmy Merck o czystości 99,5%, etanotiol firmy Merck o czystości 99,0%, etanoloaminę czda firmy POCH o czystości 99,0%, dietanoloaminę czda firmy POCH o czystości 99,0%.

Sporządzono mieszaniny składające się z wzorcowego propanu i n-butanu oraz wybranych związków siarki, które mogą być obecne w handlowym paliwie LPG, tj.: disiarczek węgla CS₂, siarczek dimetylu (CH₃)₂S i etanotiol C₂H₅SH [3, 4]. Tak przygotowane mieszanki wzbogacano następnie o etanoloaminę

lub 20-procentowy (m/m) wodny roztwór dietanoloaminy i wykonywano badanie działania korodującego na miedź.

Skład sporządzonych mieszanek gazowych przedstawiono w tablicy 2.

Do sporządzonych mieszanek modelowych M1, M2 i M3 dodawano jeden z dwóch związków aminowych: etanoloaminę (EA) lub 20-procentowy wodny roztwór dietanoloaminy (DEA), tak aby otrzymać różne stężenia aminy w sporządzonej mieszaninie gazowej. Wszystkie próbki zostały poddane badaniu korodującego działania na miedź według normy PN-EN ISO-6251. Rodzaj przygotowanych mieszanek wraz z zawartościami siarki i grupy aminowej oraz wynikami badań przedstawiono w tablicach 3–6.

Tablica 2. Skład sporządzonych mieszanek

Mieszanka modelowa	M1	M2	M3
Związek siarki dodany do mieszanki propan-butan	siarczek dimetylu (DMS)	etanotiol (EtSH)	disiarczek węgla (CS ₂)
Zawartość siarki w sporządzonej mieszance [mg/kg]	235	104	300

Tablica 3. Wyniki badań uzyskane dla mieszanki gazów wzorcowych propan-butan, oznaczonej jako M0, bez dodatku związków siarki, ale o różnej zawartości związków aminowych

Stężenie grupy aminowej pochodzącej od EA [g/kg]	Stężenie grupy aminowej pochodzącej od DEA [g/kg]	Stopień korozji
–	–	1
0,0665	–	4
1,3650	–	4
2,0032	–	4
10,2734	–	4
–	0,0259	2
–	0,0503	2
–	0,1032	2
–	0,2426	2
–	1,0635	4

Tablica 4. Wyniki badań uzyskane dla mieszanki modelowej M1 zawierającej DMS o stężeniu siarki równym 235 mg/kg oraz o różnej zawartości związków aminowych

Stężenie grupy aminowej pochodzącej od EA [g/kg]	Stężenie grupy aminowej pochodzącej od DEA [g/kg]	Stopień korozji
–	–	1
0,0116	–	2
1,3421	–	4
2,2885	–	4
4,6289	–	4
12,1056	–	4
–	0,1370	2
–	0,2516	2

Tablica 5. Wyniki badań uzyskane dla mieszanki modelowej M2 zawierającej EtSH o stężeniu siarki równym 104 mg/kg oraz o różnej zawartości związków aminowych

Stężenie grupy aminowej pochodzącej od EA [g/kg]	Stężenie grupy aminowej pochodzącej od DEA [g/kg]	Stopień korozji
–	–	1
0,1305	–	2
0,5615	–	2
1,3694	–	4
1,7068	–	4
–	0,0004	1
–	0,0018	1
–	0,1256	2
–	0,2394	2
–	1,1282	2

Tablica 6. Wyniki badań uzyskane dla mieszanki modelowej M3 zawierającej CS2 o stężeniu siarki równym 300 mg/kg oraz o różnej zawartości związków aminowych

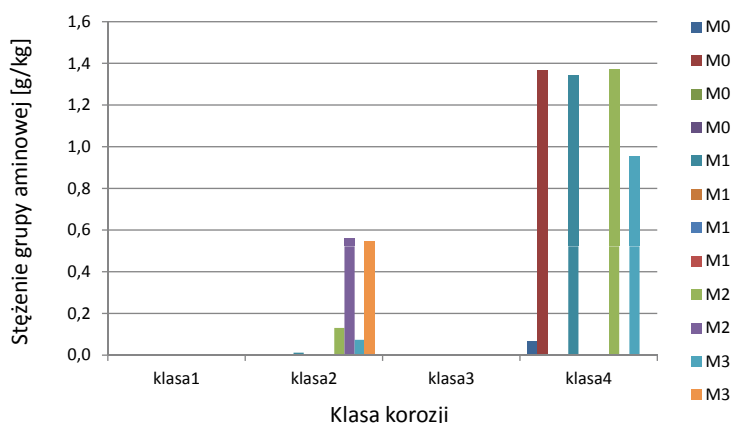
Stężenie grupy aminowej pochodzącej od EA [g/kg]	Stężenie grupy aminowej pochodzącej od DEA [g/kg]	Stopień korozji
–	–	1
0,0733	–	2
0,5467	–	2
0,9525	–	4
1,8586	–	4
8,1700	–	4
–	0,0424	2
–	0,0630	2
–	0,1097	4
–	0,2246	4

Dyskusja wyników

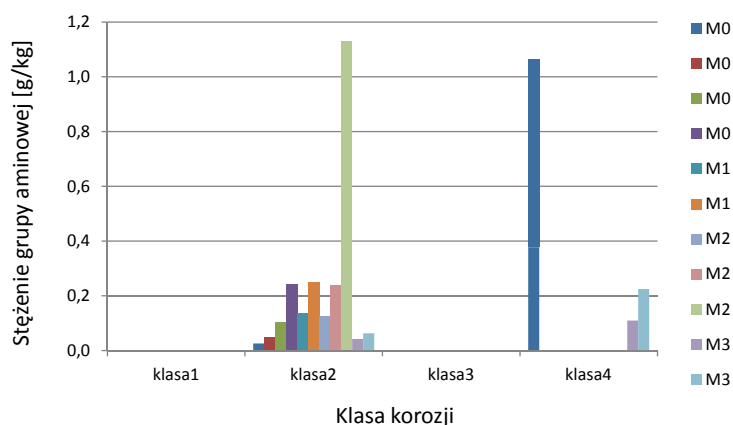
Po przeanalizowaniu uzyskanych wyników badań stwierdzono, że sporządzone mieszanki modelowe zachowują się w warunkach badania niestandardowo. Otrzymane wyniki są bardzo trudne do interpretacji, ponieważ nie przystają do wzornika płytek miedzianych załączonego do normy. Niemniej jednak z całą pewnością można stwierdzić, że obserwowane są wyraźne zmiany na płytkach miedzianych. Trudność polega na klasyfikacji uzyskanych zmian i określeniu konkretnej wartości klasy korozji. Po wykonaniu badania działania korodującego na miedź na płytkach często widoczne były plamy w kolorze brunatnym lub czarno-granatowym. Płytki przeważnie ulegały zmatowieniu. Prawie dla wszystkich mieszanek gazowych otrzymano klasę korozji 2 lub 4. Tylko w dwóch przypadkach w mieszance z merkaptanem etylowym po dodaniu DEA uzyskano klasę korozji 1. Należy tutaj zwrócić uwagę na bardzo niskie stężenie grupy aminowej w mieszance, co z pewnością wpłynęło na otrzymane wyniki. Klasę korozji 2 wykazały mieszanki, w których stężenia grupy aminowej nie przekroczyły 0,6 g/kg. Wyjątkiem jest tylko M2 (z dodatkiem merkaptanu etylowego) z DEA, która przy stężeniu grupy aminowej ponad 1,1 g/kg uzyskała klasę korozji 2. Z kolei klasę 4 otrzymały mieszanki o wyższych stężeniach grup aminowych (powyżej 0,6 g/kg) z wyjątkiem M3 (z dodatkiem disiarczku węgla) z DEA, która przy stężeniu 0,1 g/kg miała klasę 4. Na rysunkach 2 i 3 przedstawiono wykresy ukazujące rozkład wyników otrzymanych w efekcie przeprowadzonych badań.

Bezpośrednio po usunięciu próbki gazowej z bomby płytki były mokre, często pokryte jasnoniebieską

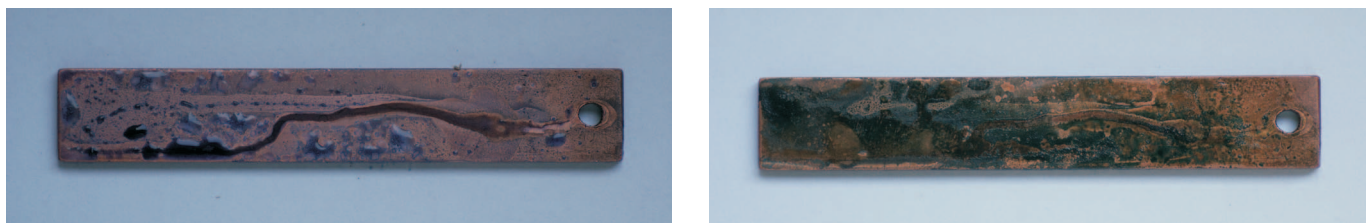
cieczą, która z czasem robiła się coraz ciemniejsza. Przykład takiej sytuacji pokazano na rysunku 4.



Rys. 2. Rozkład wyników badania działania korodującego na miedź mieszanek gazowych z dodatkiem MEA

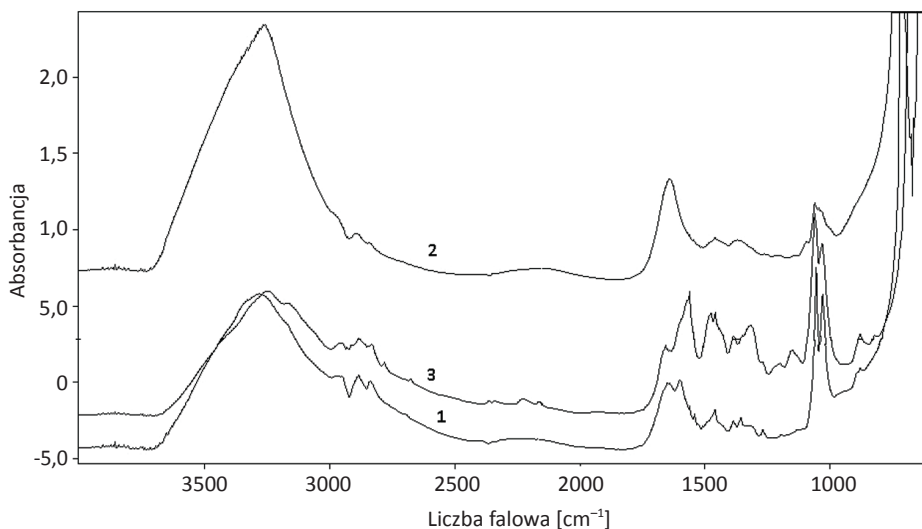


Rys. 3. Rozkład wyników badania działania korodującego na miedź mieszanek gazowych z dodatkiem DEA



Rys. 4. Płytki miedziane po wykonaniu badania działania korodującego na miedź mieszaniny M0 z dodatkiem EA. Z lewej strony – bezpośrednio po wyjęciu z bomby pomiarowej, z prawej – po 1 godzinie

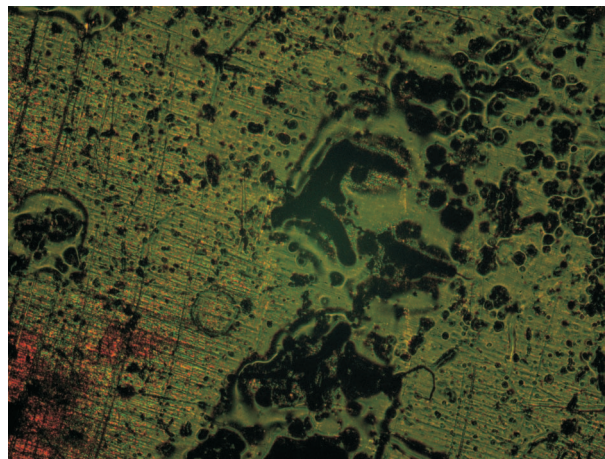
Najprawdopodobniej przyczyną występowania koloru niebieskiego, a następnie granatowego jest tworzenie się związku kompleksowego miedzi z aminami zastosowanymi w eksperymencie. Wykonano próbę identyfikacji cieczy zebranych z płytek po badaniu korozji w mieszankach M0 z dodatkiem MEA i DEA oraz M3 z dodatkiem EA. Zarejestrowano ich widma IR na spektrometrze FTIR firmy Bio-Rad (rysunek 5). Z uwagi na fakt, że badane próbki mogły zawierać wodę, wykorzystano technikę odbiciową z zastosowaniem przystawki ATR z kryształem wykonanym z ZnSe. Na widmach widoczne są charakterystyczne pasma pochodzące prawdopodobnie od grupy aminowej: szerokie pasmo odpowiadające za drgania rozciągające N-H około $3500 \div 2500 \text{ cm}^{-1}$, które pokrywa się także z rozciągającymi drganiami grupy OH, oraz pasmo około $1600 \div 1650 \text{ cm}^{-1}$ pochodzące od drgań deformacyjnych N-H. W tym samym obszarze mogą występować pasma od drgań połączenia C-NH. Widoczne są także silne pasma przy częstościach 1060 i 1030 cm^{-1} , które są odpowiedzialne prawdopodobnie za drgania rozciągające C-N. Widmo nr 2 cieczy zebranej z płytki miedzianej po badaniu działania korodującego na miedź mieszanki M0 z DEA w zakresie opisanym powyżej ma po jednym paśmie przy około 1630 cm^{-1} i 1056 cm^{-1} . W tym zakresie wyraźnie różni się od widm pozostałych pobranych próbek. Wiąże się to zapewne z dodanym do mieszanki gazowej związkiem aminowym. W pierwszym przypadku była to dietanoloamina, natomiast w pozostałych etanoloamina. Niestety nie ma możliwości identyfikacji wiązania jonu Cu z ligandem, ponieważ drgania odpowiedzialne za takie połączenia znajdują się w zakresie poniżej 500 cm^{-1} . W przypadku naszego badania niemożliwe było wykonanie widma IR w takim zakresie ze względu na ograniczenia techniczne. Jak już wspomniano, analizowane próbki były „zawodnione”, zatem nie zastosowano standardowo używanej płytki KBr, która pozwoliłaby na rejestrację



Rys. 5. Widma IR cieczy pobranych z płytek miedzianych po teście korozyjnym mieszank: 1 – M0 z EA, 2 – M0 z DEA, 3 – M3 z EA

w pełnym zakresie $400 \div 4000 \text{ cm}^{-1}$. Dlatego posłużono się techniką odbiciową z kryształem ZnSe, który pozwala na rejestrację widma dopiero powyżej 700 cm^{-1} [1,6].

Płytki, z których pobrano próbki do badań w podczerwieni, poddano także analizie mikroskopowej. Dla każdej z nich zarejestrowano obraz mikroskopowy w świetle odbitym w 20-krotnym powiększeniu przy użyciu mikroskopu Nikon Eclipse E 400 Pol. Ciecz pokrywająca powierzchnię płytki



Rys. 6. Obraz mikroskopowy w 20-krotnym powiększeniu płytki miedzianej po wykonaniu badania działania korodującego na miedź mieszaniny M2 z dodatkiem DEA

wchodzi z nią w reakcję, tworząc związek kompleksowy i zabarwiając ją początkowo na niebiesko, następnie przechodząc w kolor granatowy lub niebiesko-zielony. Takie zabarwienie jest charakterystyczne dla wodnych roztworów soli miedzi. Przykładowy obraz mikroskopowy przedstawiono na rysunku 6.

Przeprowadzone badania wykazały, że sama obecność związku aminowego wystarcza, żeby pojawiła się korozja na płytkach miedzianych. Już w mieszance M0, a więc bez

dotatku któregośkolwiek z badanych związków siarki, jedynie zawierającej etanoloaminę lub dietanoloaminę, zaobserwowano wyraźne działanie korodujące na miedź. Było ono zauważalne przy stężeniu grupy aminowej około 26 mg/kg. Dodatek związków zawierających siarkę nie powodował zauważalnej różnicy w wyglądzie płytek miedzianych. Natomiast w zależności od wzrostu zawartości grupy aminowej obserwuje się nasilenie działania korodującego na miedź.

Wyniki i wnioski

W artykule przedstawiono badania wzajemnego oddziaływania związków azotu i siarki na właściwości korozyjne LPG (badanie na płytkach miedzianych). Podejrzewa się, że za występowanie zjawiska korozji w paliwie LPG mogą być odpowiedzialne nie tylko związki siarki, ale także inne zanieczyszczenia gazu skroplonego. Takimi związkami są aminy używane w procesie produkcji do usuwania siarkowodoru w tzw. myciu aminowym.

Otrzymane wyniki sugerują, że obecność wybranych związków siarki nie ma większego znaczenia dla badania

działania korodującego na miedź. Natomiast kluczową rolę odgrywa w tym zakresie zawartość związków aminowych. W miarę wzrostu stężenia grupy aminowej zaobserwowano silniejsze zmiany korozyjne na płytkach miedzi. Zastosowane związki siarki nie wpłynęły w sposób zauważalny na zwiększenie lub osłabienie działania korodującego związków aminowych na wyniki badań. Przeprowadzone badania potwierdziły przypuszczenia, że za występowanie korozji na płytkach miedzianych mogą być odpowiedzialne aminy, które nie zostały dostatecznie usunięte w procesie produkcji.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2015, nr 8, s. 584–589

Artykuł nadesłano do Redakcji 1.12.2014 r. Zatwierdzono do druku 24.02.2015 r.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Badanie oddziaływania synergetycznego związków azotu i siarki na właściwości korozyjne LPG* – praca INiG na zlecenie MNiSW; nr archiwalny: DK-4100-56/14, nr zlecenia: 0056/TA/14.

Literatura

- [1] Alpert N., Keiser W., Szymanski H.: *Spektroskopia w podczernieni. Teoria i praktyka*. PWN. Warszawa 1974.
- [2] Altkorn B.: *Błędy analityczne w oznaczaniu właściwości korodujących na miedź w LPG*. Nafta-Gaz 2010, nr 1, s. 55–60.
- [3] Danek B.: *Zrodła zagrożeń jakości LPG*. Nafta-Gaz 2010, nr 2, s. 115–120.
- [4] Karpisz S.: *Zapewnienie jakości w lancuchu logistycznym LPG*. III Konferencja Naukowo-Techniczna FUELS' ZOOM „LPG w dystrybucji i eksploatacji”, Kraków 28–29.09.2011.
- [5] Majerski S.: *Rola Rafinerii jako odbiorcy i przetworcy olejów przepracowanych w Polsce*; <http://www.malopolskie.pl/Pliki/2013/6.%20REFERAT%20rola%20Rafinerii%20referat%20S.Majerski.pdf> (dostęp: październik 2014).
- [6] Malek K., Vala M., Kozłowski H., Proniewicz L.: *Badania spektroskopowe kompleksu Cu(II) z oksymowa pochodna L-alaniny*. W: *Na pograniczu chemii i biologii* (red. H. Koroniak, J. Barciszewski), tom IX, 2003, s. 49–57; <http://www2.chemia.uj.edu.pl/~malek/2003Malek1.pdf> (dostęp: październik 2014).
- [7] Raport Roczny 2013 Polskiej Organizacji Gazu Płynnego; http://www.pogp.pl/mbsite/userUpload/raporty/Raport_Roczny_POGP_2013_light.pdf (dostęp: październik 2014).
- [8] Verma N., Verma A.: *Amine system problems arising from heat stable salts and solutions to improve system performance*. Fuel Processing Technology 2009, vol. 90, 483–489.
- [9] Złoty P.: *Wpływ zanieczyszczeń w autogazie na eksploatację silnika zasilanego LPG*; <http://gazeo.pl/lpg/od-a-do-z/eksploatacja/Wplyw-zanieczyszczen-w-autogazie-na-eksploatacje-silnika-zasilanego-LPG,artykul,5875.html> (dostęp: październik 2014).



Mgr Sylwia JĘDRYCHOWSKA
Specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Analiz Naftowych.
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25A
31-503 Kraków
E-mail: sylwia.jedrychowska@inig.pl