



Comportamento di miscele bioetanolo in benzina nell'handling, stoccaggio e utilizzo

Viviana Berto

UNICHIM – 10 Aprile 2019





Politica:

- RED 2010-2020
- FQD (Fuel Quality Directive)
- ILUC (Indirect Land Use Change)
- Regolamentazione sull'importazione in EU
- RED II 2021-2030

Economia:

- Domanda di benzina in EU
- Prezzo del petrolio in EU
- Importazioni dal Brasile e Stati Uniti
- Importazioni da paesi con accesso duty-free
- Costi di produzione in EU di I e II generazione

EU Ethanol Market

Tecnologia:

- Veicoli in grado di utilizzare BEX intermedi (E15 - E40)
 - Veicoli elettrici/ibridi
- Bioetanolo di II generazione da fonti alternative (cellulosa, biomassa, rifiuti e scarti).

Società:

- Discussione «Food & Fuel» in EU
- Dibattito sugli effetti dell'etanolo sull'ambiente
- Dibattito sugli effetti dell'etanolo sull'indipendenza energetica dell'EU



EN 228 – Benzina + etanolo

Table 1 — Requirements and test methods for unleaded petrol with a maximum oxygen content of 3,7 % (m/m)

Property	Units	Limits		Test Method ^a (See 2. Normative references)
		Min	Max	
Research octane number, RON		95,0	--	EN ISO 5164 ^b
Motor octane number, MON		85,0	--	EN ISO 5163 ^b
Lead content	mg/l	--	5,0	EN 237
Density (at 15 °C) ^c	kg/m ³	720,0	775,0	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Sulfur content ^e	mg/kg	--	10,0	EN ISO 13032 EN ISO 20846 EN ISO 20884
Manganese content ^d until 2013-12-31 from 2014-01-01	mg/l	--	6,0 2,0	EN 16135 EN 16136
Oxidation stability	minutes	360	--	EN ISO 7536
Existent gum content (solvent washed)	mg/100 ml	--	5	EN ISO 6246
Copper strip corrosion (3 h at 50 °C)	rating	class 1		EN ISO 2160
Appearance ^a		clear and bright		Visual inspection
Hydrocarbon type content ^{e,f}	% (V/V)			EN 15553 EN ISO 22854
- olefins		--	18,0	
- aromatics		--	35,0	
Benzene content ^e	% (V/V)	--	1,00	EN 238 EN 12177 EN ISO 22854
Oxygen content ^{e,k}	% (m/m)	--	3,7	EN 1601 EN 13132 EN ISO 22854
Oxygenates content ^e - methanol ^g	% (V/V)		3,0	EN 1601 EN 13132
- ethanol ^h		--	10,0	EN ISO 22854
- iso-propyl alcohol		--	12,0	
- iso-butyl alcohol		--	15,0	
- tert-butyl alcohol		--	15,0	
- ethers (5 or more C atoms)		--	22,0	
- other oxygenates ⁱ		--	15,0	

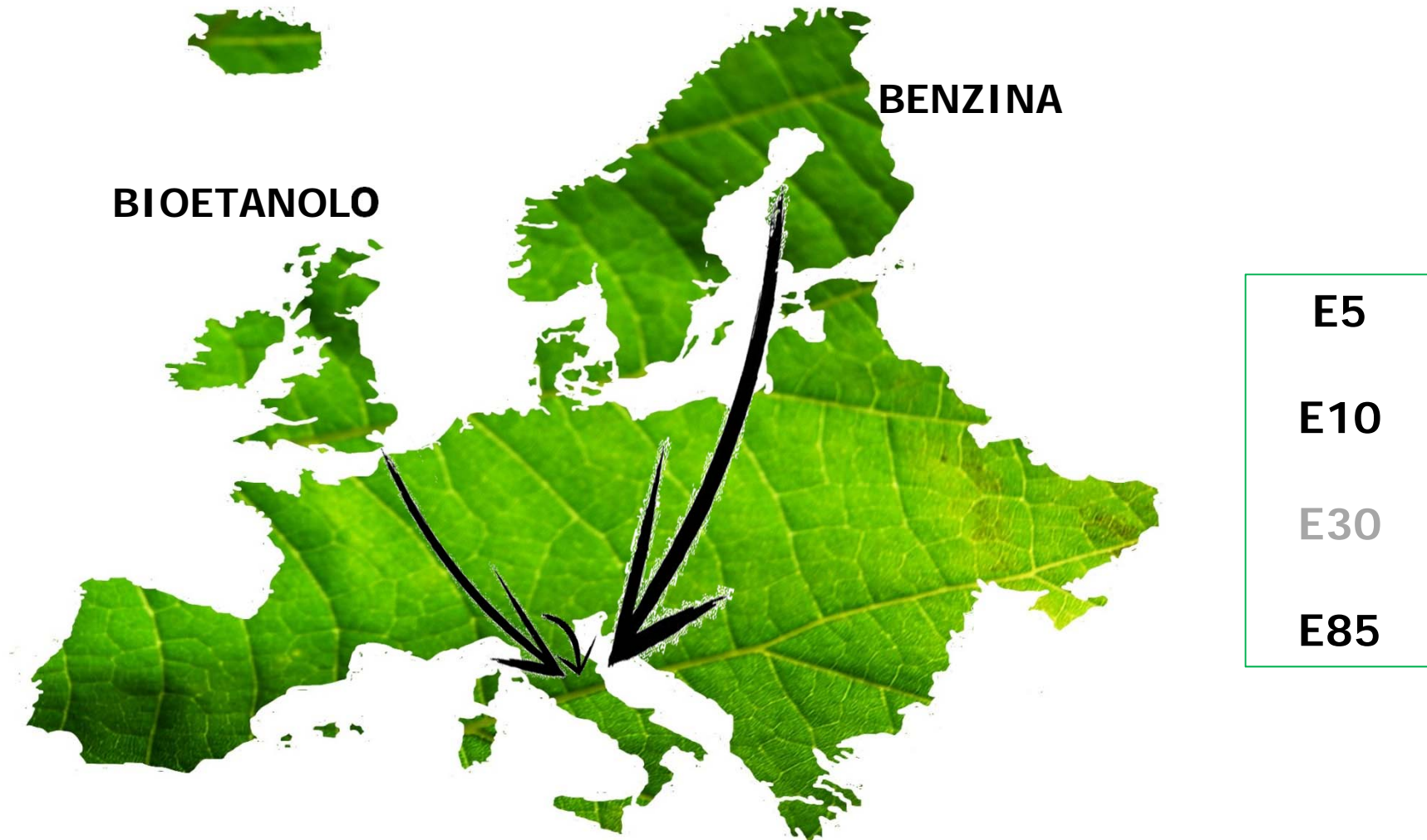
Stoccaggio & handling

- Steel Pin Corrosion
(Nace TM0172-2001)
- Stabilità ossidativa nel tempo
(ISO 7535 - ASTM D 525)
- *Potere lubrificante*
(ISO 12156 modificato)





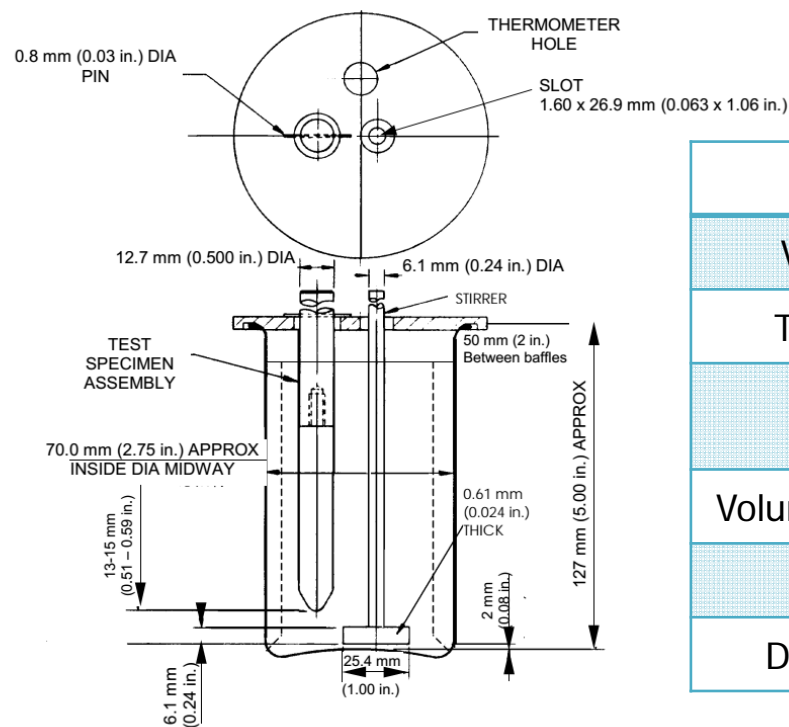
Campagna reperimento campioni (2016 – 2018)





Steel Pin Corrosion (NACE TM0172-2001 – ASTM D665 mod.)*

Valutazione del «corrosion rating» di prodotti petroliferi durante lo stoccaggio e trasferimento (pipeline)



Parametri	NACE TM0172-2001
Volume fuel (ml)	300
Temperatura (°C)	38 ± 1
Provino	Acciaio al carbonio (ASTM D 665)
Volume acqua demi (ml)	30
Velocità (rpm)	1000 ± 50
Durata del test (h)	3,5

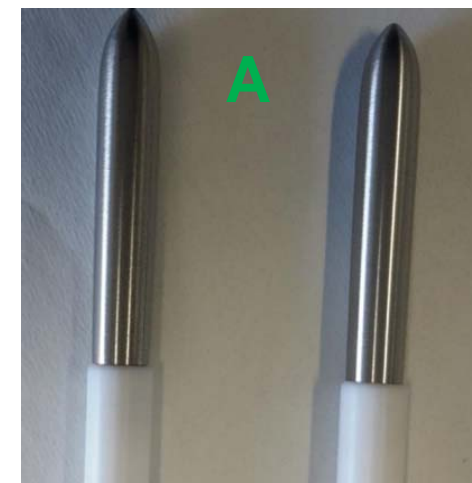
*Riferimento documento RFA (Renewable Fuels Association) - 2015



Steel Pin Corrosion

(NACE TM0172-2001 – ASTM D665 mod.)

Rating	Percent of Test Surface Corroded
A	0
B++	< 0,1 (2 o 3 spots of no more than 1mm)
B+	< 5
B	5 to 25
C	25 to 50
D	50 to 75
E	75 to 100



Il metodo ritiene sufficiente il valore accettabile B+*
Le compagnie spesso richiedono il valore A – NO RUST

*Riferimento documento RFA (Renewable Fuels Association)



Sperimentazione su Benzina e Bioetanolo 100% (Steel Pin Corrosion test)

BENZINA (EN228)		
Campione 1:	Provino 1: A	Provino 2: A
Campione 2:	Provino 1: E	Provino 2: E
Campione 3:	Provino 1: B++	Provino 2: A
Campione 4:	Provino 1: B	Provino 2: B+
Campione 5:	Provino 1: E	Provino 2: E

Il 40% dei campioni pur rispettando la EN228 in termini di Copper strip corrosion test, non supera lo SPCT

BIOETANOLO		
Campione 1:	Provino 1: B++	Provino 2: B+
Campione 2:	Provino 1: A	Provino 2: B++
Campione 3:	Provino 1: A	Provino 2: A
Campione 4:	Provino 1: C	Provino 2: D
Campione 5:	Provino 1: B++	Provino 2: B+

Problematiche poco rilevanti in termini di corrosione a meno di un campione.

I campioni superano il Copper Strip Corrosion Tests.

*L'associazione RFA (Renewable Fuels Association) suggerisce di aggiungere un corrosion inhibitor allo stoccaggio a garanzia dell'equipment e qualità del carburante lungo la catena di distribuzione.



Sperimentazione su blend EX

Blend 1	
BENZINA	Provino 1: B++ Provino 2: A
BIOETANOLO	Provino 1: C Provino 2: D

Blend 2	
BENZINA	Provino 1: E Provino 2: E
BIOETANOLO	Provino 1: C Provino 2: D

Blend 3	
BENZINA	Provino 1: E Provino 2: E
BIOETANOLO	Provino 1: B++ Provino 2: B+

I blend di bioetanolo in benzina confermano class 1 al Copper Strip Corrosion Test



Sperimentazione su Blend EX

Campioni	Blend 1	Blend 2	Blend 3
E0	Provino 1: B++ Provino 2: A	Provino 1: E Provino 2: E	Provino 1: E Provino 2: E
E5	Provino 1: B+ Provino 2: B++	Provino 1: E Provino 2: E	Provino 1: C Provino 2: D
E10	Provino 1: B+ Provino 2: B+	Provino 1: D Provino 2: C	Provino 1: C Provino 2: C
E30	Provino 1: B Provino 2: B	Provino 1: D Provino 2: D	Provino 1: D Provino 2: D
E85	Provino 1: C Provino 2: C	Provino 1: C Provino 2: C	Provino 1: B Provino 2: B
E100	Provino 1: C Provino 2: D	Provino 1: C Provino 2: D	Provino 1: B++ Provino 2: B+



STABILITA' OSSIDATIVA

- Monitoraggio della stabilità ossidativa di diversi blend E10* nel tempo allo stoccaggio mediante Periodo di induzione (ASTM D525)

E10	PI (min.) t=0	PI (min.) t=5gg	PI (min.) t=15gg	Regressione
Campione A	395	360	310	-21,5%
Campione B	412	362	327	-20,6%
Campione C	384	345	319	-16,9%
Campione D	468	455	442	-5,6%
Campione E	585	590	581	-0,7%
Campione F	559	554	561	-
Campione G	407	399	395	-2,9%

Per i campioni A, B, C, provenienti dallo stesso sito, si osserva regressione nel tempo, eccetto per il campione G. I campioni D e E-F, provenienti da altre due raffinerie non mostrano effetti di regressione. Si ipotizza interferenza dell'antiossidante nel tempo.

* Provenienza da tre raffinerie. Stoccaggio a temperatura ambiente e al buio.



STABILITA' OSSIDATIVA

- Approfondimento sul comportamento della stabilità ossidativa di benzina, bioetanolo e miscele EX mediante Periodo di induzione (ASTM D 525) e RSSOT – Rapid Small Scale Oxidation Test (ASTM D 7525)

Parametri	ASTM D 525	ASTM D 7525
Volume	50 mL	5mL
Temperatura	100°C	140°C
Pressione O2	500 KPa	700 KPa
Break Point	Pmax-10%	2 consecutivi Δp di -14kPa entro 15min
Periodo d'induzione	Tempo tra il raggiungimento della temperatura e il break point	Tempo tra il raggiungimento della temperatura e il break point

- Verifica influenza MTBE sulla stabilità ossidativa di miscele EX
- Influenza antiossidanti su miscele EX e allo stoccaggio.



Sperimentazione

Campioni	ASTM D525	ASTM D7525
E0	65 min	8',33"
E5	68 min	9',11"
E10	82 min	10',00"
E30	124 min	13,51"
E5 + 10% MTBE	86 min	10',06"
E10 + 10% MTBE	97 min	10',88"
E30 + 10% MTBE	179 min	15',71"

- Incremento della stabilità ossidativa della benzina con l'aggiunta di bioetanolo
- Interferenza positiva dell'MTBE su blend EX.
- Tutti i campioni di benzina hanno gomme esistenti < 1 mg/100ml
- Non si raggiunge il periodo d'induzione per miscele E85 e bioetanolo



Sperimentazione

impatto degli antiossidanti

(ASTM D7525)

ASTM D 7525 > 21'

ASTM D 525 > 360'

Campioni	Antiox. 1			Antiox.2		
	t=0	t=5gg	t=15gg	t=0	t=5gg	t=15gg
E0	22',78	22',58	21',75	27',95	27',88	27',75
E5	22',83	21',22	20',45	28',71	28',12	27',87
E10	20',26	17',44	15',27	29',45	29',54	29',05
E30	16',56	12',87	11',12	32',43	31',98	31',26
E5 + 10% MTBE	23',00	21',70	20',63	30',91	30',45	30',08
E10 + 10% MTBE	20',00	16',99	15',82	31',88	31',65	30',94
E30 + 10% MTBE	18',33	13',22	12',95	34',11	33',94	33',81



Regressione



Benzina a specifica



Potere lubrificante su Blend 3

- Studio del potere lubrificante della benzina, bioetanolo e miscele EX mediante misure HFRR (ISO 12156 mod.)

Parametri	HFRR (gasolio)	HFRR (benzina)
Volume (ml)	$2 \pm 0,2$	$20 \pm 0,2$
Frequenza (Hz)	50 ± 1	50 ± 1
Temperatura (°C)	60 ± 2	25 ± 2 50 ± 2
Test massa (g)	200 ± 1	200 ± 1
Durata del test (min)	$75 \pm 0,1$	$75 \pm 0,1$ $40 \pm 0,1$

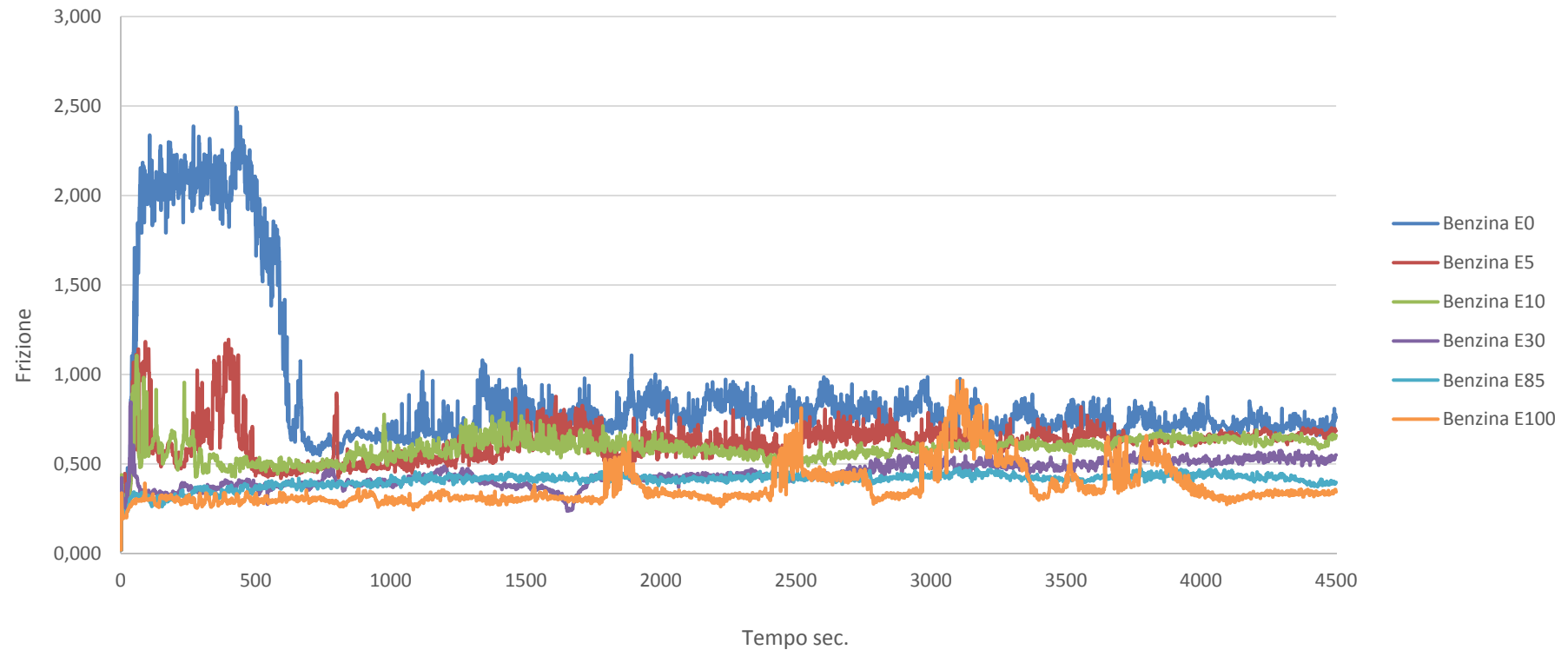
Al termine del test viene valutato il Wear Scare Diameter (WSD) e il coefficiente di frizione.

E' considerato accettabile un valore di $WSD < 500\mu m$





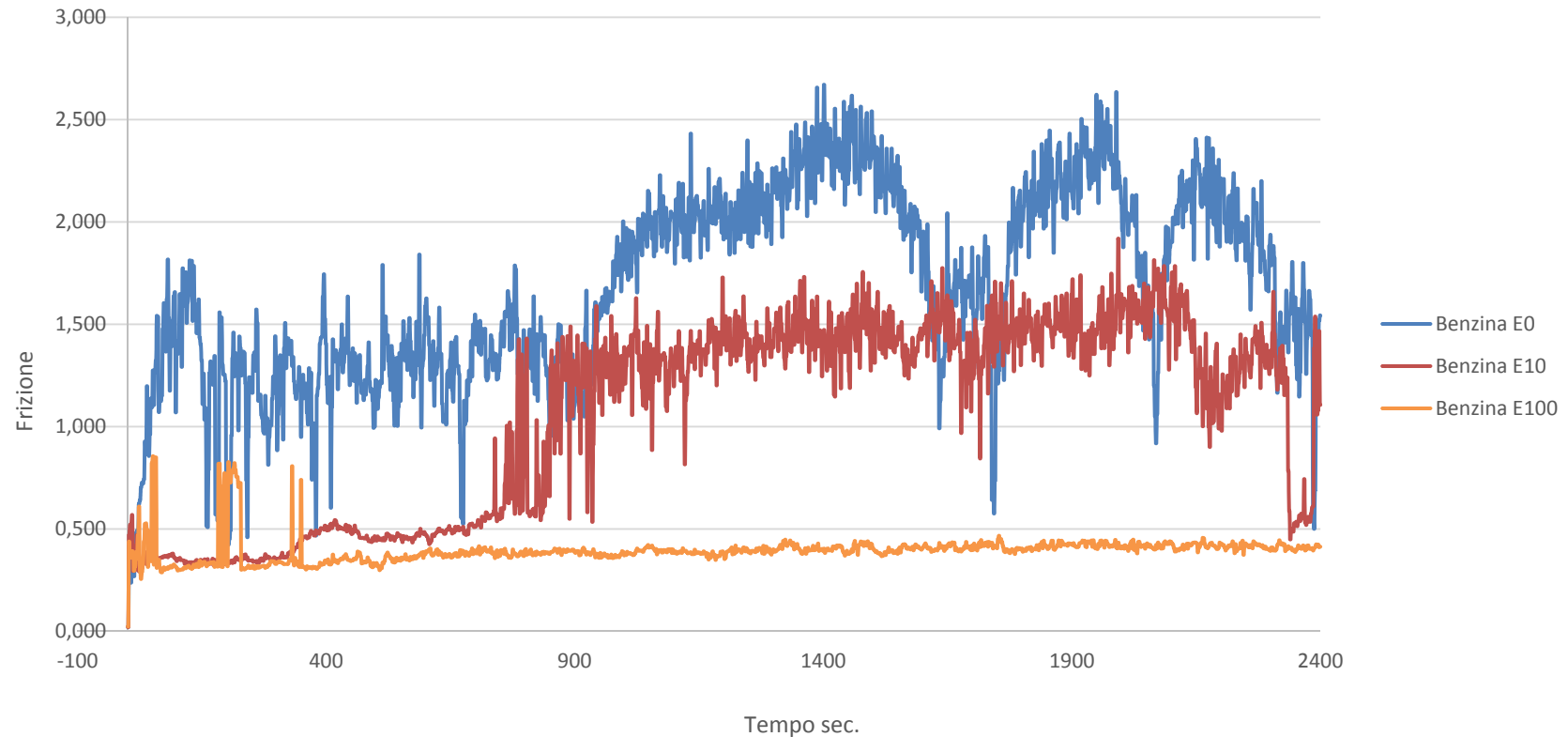
Sperimentazione: 25°C, 75min



- Contributo positivo del bioetanolo in miscela con la benzina nella riduzione della frizione e conseguentemente del WSD a temperatura ambiente.
- L'impiego di un friction modifier consente di riportare il valore di WSD a livelli accettabili (< 500 μm).



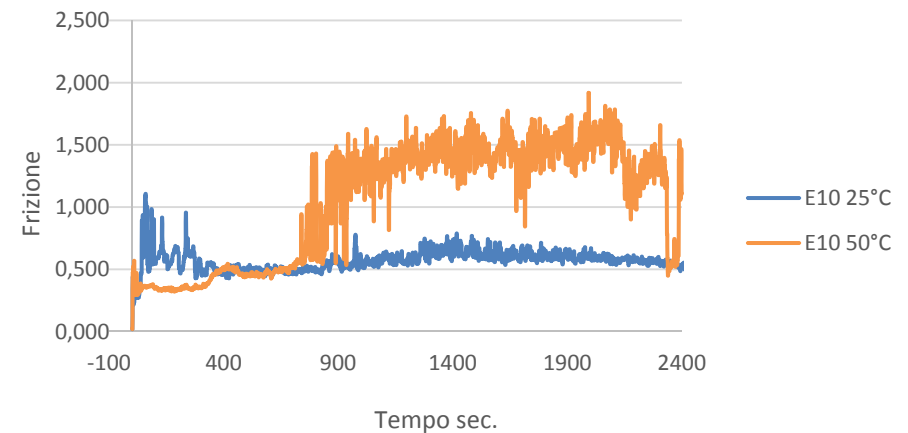
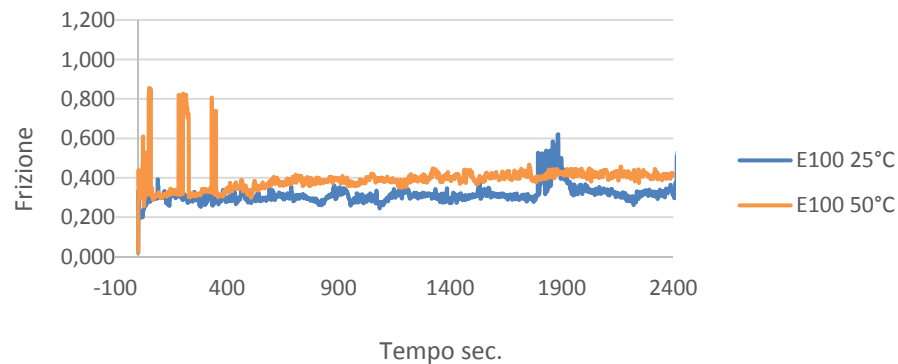
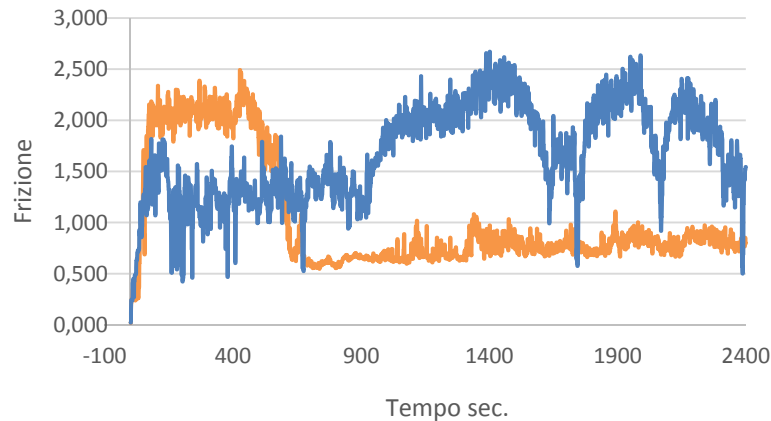
Sperimentazione: 50°C, 40min



- Per benzina e E10 si osserva una diminuzione del WSD a 50°C, mentre il coefficiente di frizione aumenta considerevolmente - influenza dell'effetto corrosivo della benzina sul coefficiente di frizione. Il fenomeno risulta mitigato a 25°C.
- La temperatura sembra non avere effetto sul WSD e frizione del bioetanolo.



Sperimentazione: 25°C vs 50°C



- La benzina E0, a 50°C, mostra nei primi 10minuti un coefficiente di frizione inferiore rispetto ai 25°C. Analogamente si osserva per l'E10 anche se meno evidente.
- Il bioetanolo, a 50°C, presenta per i primi 10minuti dei picchi «alti di frizione» per poi stabilizzarsi a 0,4.



TAE Technische
Akademie
Esslingen
Ihr Partner für
Weiterbildung

**12th International Colloquium Fuels
25-26 June 2019,
in Stuttgart / Ostfildern**

**Corrosion properties of EX blends and advantages
from corrosion inhibitor actions during handling
and logistics**

Silvia Bozzi, Chimec S.p.A., Pomezia, Italy



**16TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON
STABILITY, HANDLING & USE OF LIQUID FUELS**

September 8-12, 2019 Long Beach, CA



Poster: «Investigation on properties of EX Blends and advantages from additives actions during handling and logistics»



Greenie

