



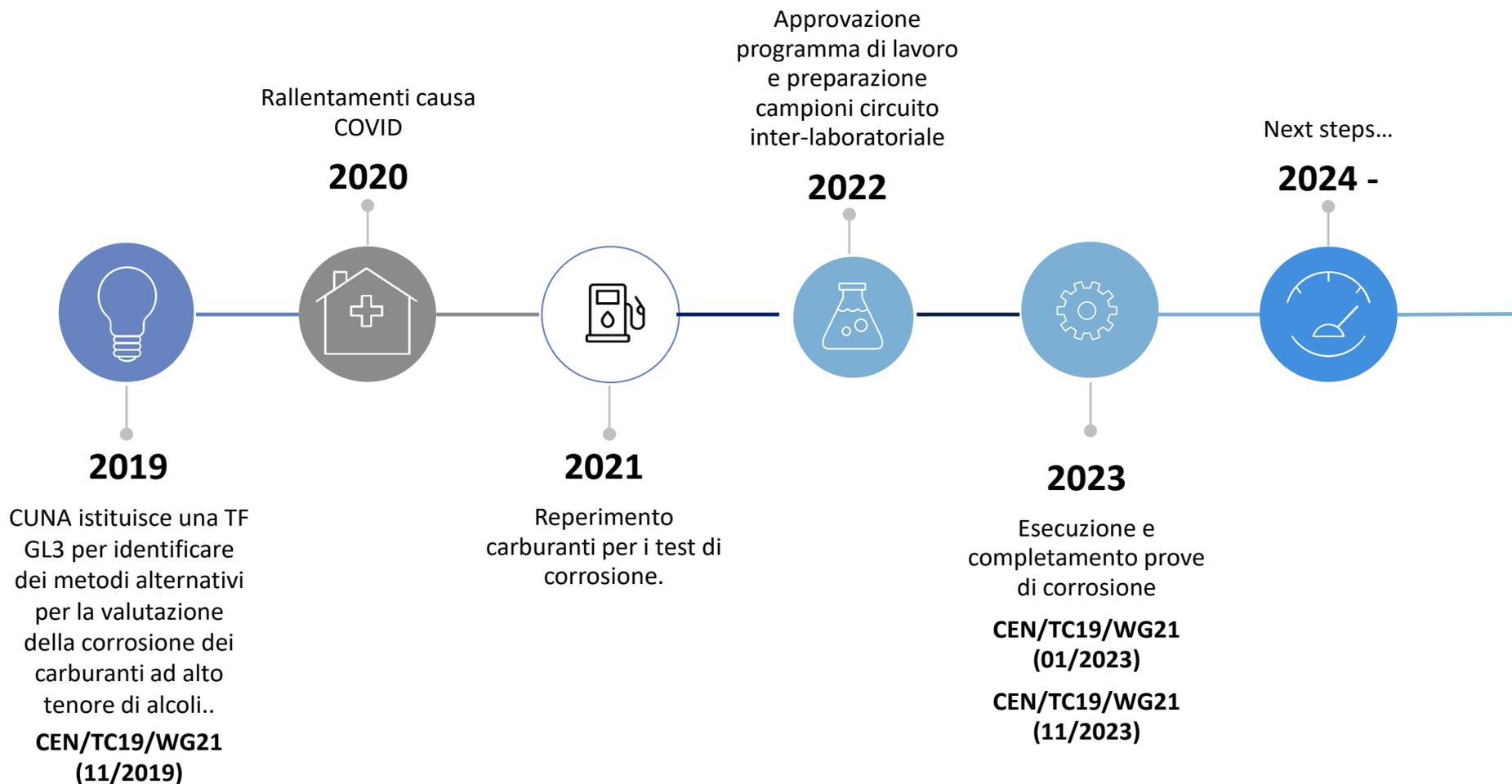
Valutazione della corrosione per benzine ad elevato tenore di alcol

***Viviana Berto
Chimec Spa***

Plenaria Unichim – 11 Aprile 2024

- Le benzine «moderne» includeranno quantità crescenti di alcoli di diversa origine e natura per soddisfare i nuovi requisiti europei.
- A causa della maggior igroscopicità, le benzine contenenti alcoli hanno una maggior propensione ad assorbire acqua che, se libera, porta a ruggine/corrosione.
- La specifica europea per le benzine EN228 prevede solo il test di “Corrosione su lamina di rame” EN ISO 2160 (3h a 50° C).
- Il test è stato sviluppato per rilevare fenomeni corrosivi generati da composti solforati e zolfo.
- Non sono previste altre analisi che valutano l’interazione con altre tipologie di metalli.
(WWFC 2019 (cat.4, 5 e 6)_Silver Corrosion Test (ASTM D7671)

La metodica EN ISO 2160 è in grado di rilevare l’azione di altri potenziali agenti corrosivi?



- 6 campioni preparati a partire da una benzina priva di ossigenati con etanolo e/o metanolo: E0 - E10 - E20 – A20 - E100 - M100

Note: - E10 e E20 contengono solo etanolo, rispettivamente 10% e 20%

- A20 contiene il 15 % di metanolo e 5% di etanolo. Per la preparazione di questa miscela è stata utilizzata una benzina diversa da E0.

Coding:

	E0	E10	E20	A20	E100	M100
1° test	S63	S42	S24	S90	S20	S38
2° test						

- materiali testati

Copper

Carbon steel (metallurgia prevista da ASTM D665)

Stainless steel AISI 304 (suggerito da OEM)

Stainless steel AISI 430 (suggerito da OEM)

- 3 Metodi di valutazione

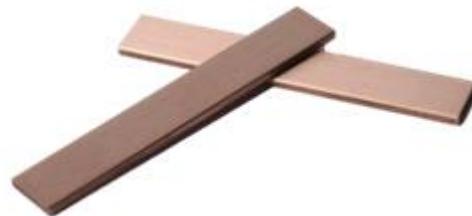
- EN ISO 2160
- ASTM D 665 mod. *“Standard Test Method for Rust-Preventing Characteristics of Inhibited Mineral Oils in the presence of Water”*
- NACE TM 0172-2001 *“Determining Corrosive Properties of Cargoes in Petroleum Product Pipelines”*
- Real time monitoring of the corrosion rate through the measurement of the electrical resistance of different wires

Note: a new ASTM Test Method for the Determination of Wire Corrosion is under development

Partecipazione al circuito inter-laboratoriale di 3 laboratori (LAB1; LAB2; LAB3)

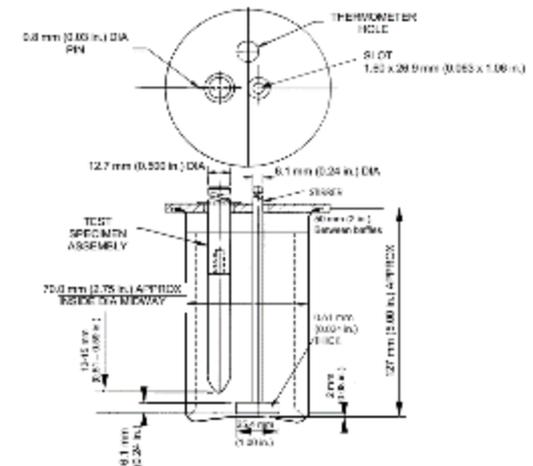
Copper Corrosion Strip TEST EN ISO 2160

Parameters	EN ISO 2160
Volume fuel (ml)	30
Temperature (°C)	50 ± 1
Probe	Copper strip
Demi water volume (ml)	NOT PRESENCE OF WATER
Stirring speed (rpm)	NOT STIRRING
Time of test (h)	3h ± 5min



Steel Pin Corrosion TEST NACE TM 0172-2001 and ASTM D 665-19 mod.

Parameters	NACE TM 0172	ASTM D665 mod.
Volume fuel (ml)	300	300
Temperature (°C)	38 ± 1	Room temperature
Probe	Carbon Steel	Carbon Steel
Demi water volume (ml)	30	30
Stirring speed (rpm)	1000 ± 50	1000 ± 50
Time of test (h)	3,5	4



Steel Pin Corrosion Test rating

ASTM D665-19 mod		
Rating		
PASS		
FAIL	Light Rusting	max. 6 spots di $d < 1\text{mm}$
	Moderate Rusting	<5%
	Severe Rusting	>5%

NACE TM0172-2001	
Rating	
A	0
B++	< 0,1% (2 o 3 spots $d < 1\text{mm}$)
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)*

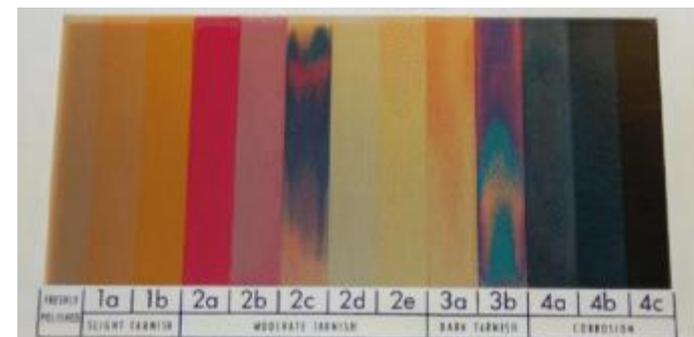


PASS - NACE A



FAIL - NACE E

LAB1	ID	Sample	LAB 2
EN ISO 2160			EN ISO 2160
1 a	S63	E 0	1 a
1 a	S42	E 10	1 a
1 a	S24	E 20	1 a
1 a	S90	A 20	1 a
1 a	S20	E 100	1 a
1 a	S38	M 100	1 a



Il metodo EN ISO 2160 non ha evidenziato fenomeni corrosivi per nessun carburante analizzato.

Risultati: ASTM D665-19 mod vs NACE TM 0172

Criterio di valutazione: Rating ASTM D 665-19

LAB1		ID	Sample	LAB 2	
ASTM D665-19	NACE TM 0172			ASTM D665-19	NACE TM 0172
Severe Rusting	Severe Rusting	S63	E 0	Severe Rusting	Severe Rusting
Severe Rusting	Severe Rusting	S42	E 10	Severe Rusting	Severe Rusting
Severe Rusting	Severe Rusting	S24	E 20	Severe Rusting	Severe Rusting
PASS	PASS	S90	A 20	PASS	PASS
PASS	PASS	S20	E 100	PASS	PASS
PASS	PASS	S38	M 100	PASS	PASS

- I laboratori con entrambi i metodi hanno evidenziato una benzina corrosiva fino al 20% di etanolo con grado «Severo»: >5% della superficie corrosa.
- Gli alcoli puri, E100 e M100 non hanno evidenziato fenomeni corrosivi
- La miscela A20 è risultata non corrosiva.

Risultati: ASTM D665-19 mod vs NACE TM 0172

Criterio di valutazione: Rating NACE TM 0172

LAB1		ID	Sample	LAB 2	
ASTM D665-19	NACE TM 0172			ASTM D665-19	NACE TM 0172
C/C	E/E	S63	E 0	C/D	D/B
B/B	C/C	S42	E 10	D/D	D/C
C/C	D/D	S24	E 20	E/E	C/C
A/A	A/A	S90	A 20	A/A	A/A
A/A	A/A	S20	E 100	A/A	A/A
A/A	A/A	S38	M 100	A/A	A/A

- I laboratori hanno attribuito ai provini diversi rating di corrosione, rilevando difficoltà nella valutazione visiva della percentuale di superficie corrosa >5%, che ha coinvolto i fuel E0, E10 e E20.
- Il rating non ha permesso di discriminare il contributo di altri parametri quali la temperatura, e la % di etanolo in benzina.

Foto rating: NACE TM 0172

LAB 1

E0 (E)



E10 (C)



E20 (D)



A20 E100 M100 (A)



LAB 2

E0 (D)



E10 (D)



E20 (C)



A20 E100 M100 (A)



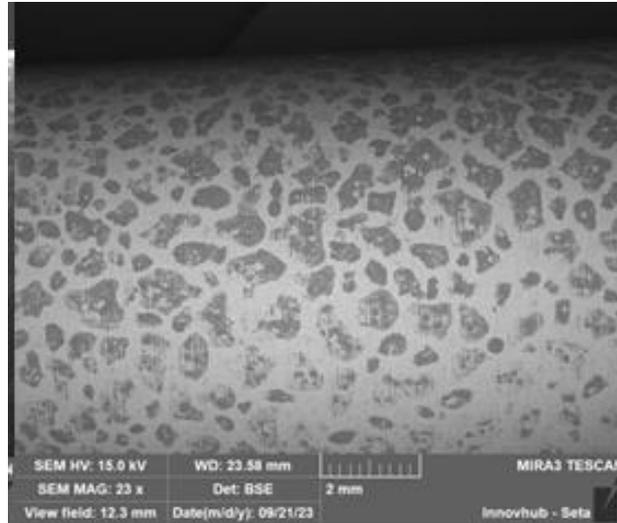
SEM: Rating E vs provino di riferimento

Alcuni provini sono stati testati al SEM

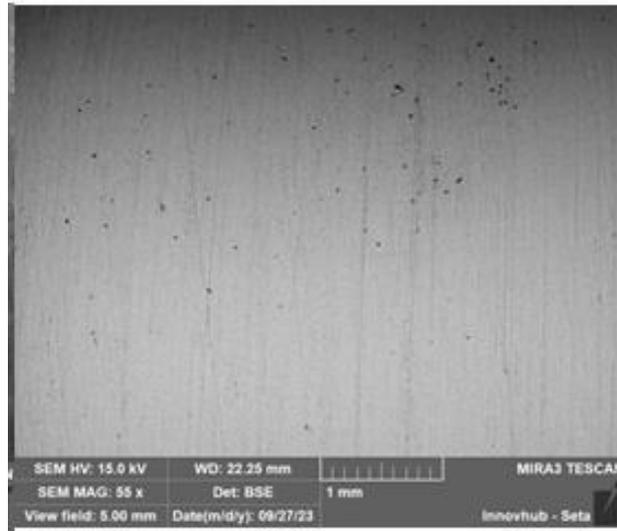
Benzina E0

Rating **E**

NACE TM0172-2001

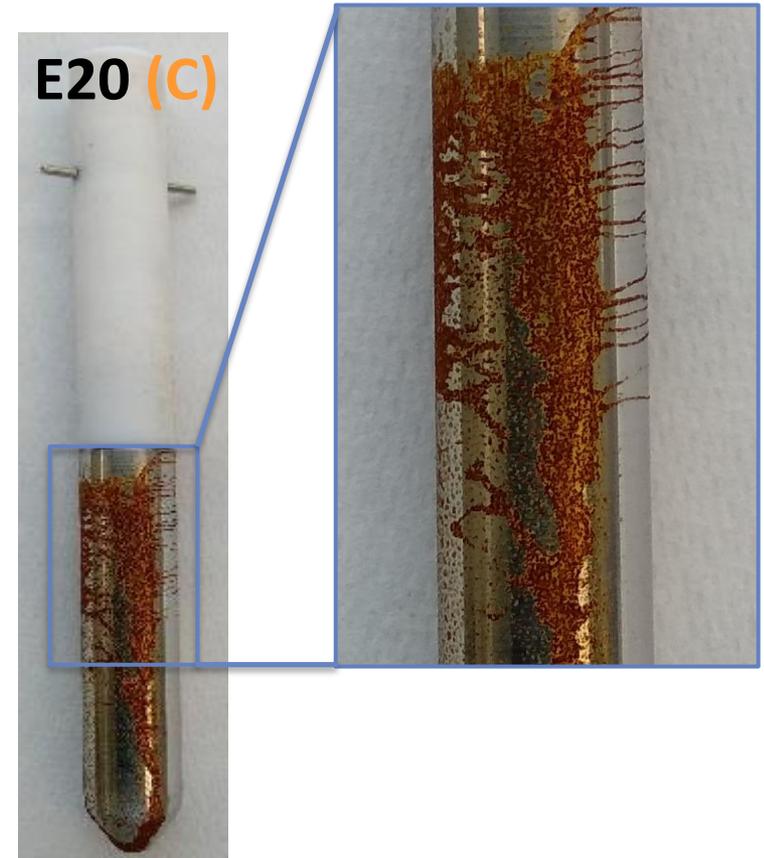
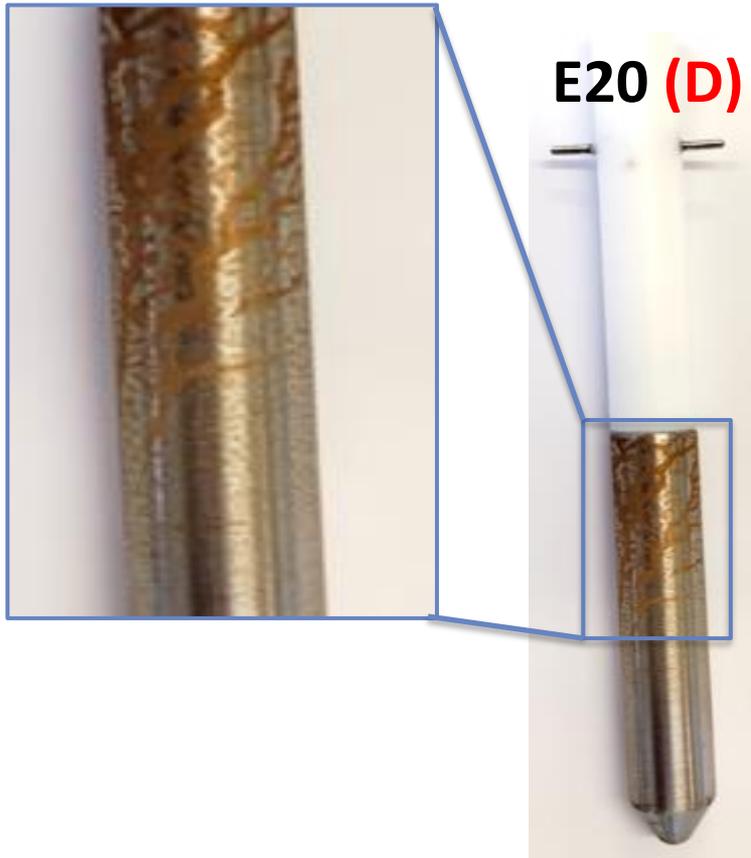


Provino pulito



- Il SEM ha evidenziato una zona estesa di corrosione, >75%, a conferma del rating attribuito visivamente.
- Corrosione localizzata di tipo puntiforme.

Osservazione provini E20



Per il carburante E20 si osserva un meccanismo di corrosione differente da E0 e E10, con macchie estese sulla superficie del provino e principalmente sulla zona alta.

Analisi	Metodo	Unità di misura	S63 (E0)
Densità 15°C	ASTM D4052	kg/m ³	763,6
Nr Acidità	ASTM D664	mgKOH/g	<0,1
Azoto	ASTM D4629	ppm-w	8,9
Zolfo	ISO 20846	mg/kg	6,3
Periodo induzione	ASTM D525	min	>960
Acqua	ISO 12937	%m/m	0,005

La benzina E0, priva di ossigenati, non ha evidenziato parametri critici riconducibili a fenomeni corrosivi.

**La metodica EN ISO 2160 è in grado di rilevare l'azione di altri
potenziali agenti corrosivi?**

NO

- I metodi alternativi proposti permettono di evidenziare la presenza di fenomeni corrosivi e discriminare il livello di corrosione secondo il rating previsto dall'ASTM D665: PASS or FAIL (Light, Moderate and Severe Rusting).
- Tutti i metodi presi in esame sono qualitativi, e dipendono dalla valutazione visiva del provino da parte del valutatore, che rende soggettiva l'attribuzione del rating secondo metodo NACE (>B+).
- Quest'ultimo aspetto, verrà implementato con l'introduzione della telecamera digitale previsto dall'aggiornamento della metodica ASTM D 665 per la valutazione del rating.
- Non sono stati rilevati sulla benzina E0 parametri analitici critici correlabili ai fenomeni corrosivi registrati.
- Il carburante E20 mostra un meccanismo di corrosione diverso da E0 e E10, fenomeno già osservato in studi passati.

- Approfondire il diverso comportamento del E20 rispetto ad E0 ed E10 in termini di “shape” di corrosione.
- Valutare l’influenza dell’acqua sui test di corrosione.
- Ripetere la sperimentazione utilizzando benzina non corrosiva ed ossigenati corrosivi.
- Test di corrosività impiegando altre metallurgie come stainless steel (304/430) per confrontare anche i dati ottenuti al wire test.
- Coinvolgere OEM per valutare ulteriori metallurgie di interesse (Alluminio, Ottone, etc...?)
- Valutare l’azione di differenti chimiche di anticorrosivi in funzione delle miscele di carburante.

Grazie per l'attenzione

Si ringrazia:

- **CHIMEC, ENI e PETRONAS** per l'esecuzione dello studio
- **INNOVHUB** per l'organizzazione dello studio e preparazione dei campioni