



Biopolttonesteiden turvallinen jakelu: Loppuraportti

Kirjoittajat: Jaakko Paasi, Reima Lahtinen, Tapio Kalliohaka, Matti Kytö

Luottamuksellisuus: Julkinen

Raportin nimi Biopolttonesteiden turvallinen jakelu: Loppuraportti		
Asiakkaan nimi, yhteyshenkilö ja yhteystiedot BioJakelu-yritysryhmä, Tuotekehitys Oy Tamlink, Jari Erkkilä	Asiakkaan viite	
Projektin nimi Biojakelu	Projektin numero/lyhytnimi 18788	
Raportin laatija(t) Jaakko Paasi, Reima Lahtinen, Tapio Kalliohaka, Matti Kytö	Sivujen/liitesivujen lukumäärä 38/-	
Avainsanat biopolttoaineet, polttonesteiden jakelu, etanolibensiini, biodiesel	Raportin numero VTT-R-07049-08	
<p>Tiivistelmä</p> <p>Tämä raportti on yhteenveto Tekesin tukeman yritysryhmähankkeen ”Biopolttonesteiden vaikutukset jakeluasemalaitteiden elinkaareen (BIOJAKELU)” keskeisistä tuloksista. Hankkeen tavoitteena oli kehittää biopolttonesteiden jakeluun liittyvän arvoverkoston eri yritysten valmiuksia toteuttaa biopolttonesteiden jakelu liiketoiminnallisesti kestäväällä ja turvallisella pohjalla. Raportin painopiste on turvallisuuteen liittyvissä kysymyksissä.</p> <p>Hankkeen tutkimuksissa keskityttiin käytännön kokein tarkastelemaan polttonesteiden jakelussa käytettävien materiaalien yhteensopivuutta erilaisten biopolttonesteiden kanssa sekä arvioimaan biopolttonesteiden jakeluun liittyviä syttymisriskejä ja esittämään toimenpiteitä niiden minimoimiseksi. Tulosten perusteella HVO-diesel (kuten NExBTL) ei aiheuta muutoksia nykykäytäntöihin, sama pätee vähäisille etanolisäyksille bensiiniin (10 til-% saakka). Sen sijaan korkeaseosetanolipolttonesteiden (KSEP) sekä RME/FAME-biodieselin turvallinen jakelu edellyttää joitain muutoksia nykykäytäntöihin. Tarvittavat muutokset on esitetty tässä raportissa.</p> <p>Yleisenä johtopäätöksenä voidaan todeta, että biopolttonesteiden käyttöönotto on askel turvallisempaan suuntaan suhteessa bensiinijakeluun. Bensiinin turvallinen jakelu on pitkän ajan myötä syntyneen kokemuksen tulosta. Kun biopolttonesteiden edellyttämät muutokset saadaan vietyä käytäntöön, kaikki edellytykset turvalliselle polttonestejakelulle ovat olemassa.</p>		
Luottamuksellisuus	Julkinen	
Tampere 5.9.2008 Allekirjoitukset		
Jaakko Paasi Johtava tutkija	Arto Säämänen Erikoistutkija, tarkastaja	Timo Määttä Teknologiapäällikkö, hyväksyjä
VTT:n yhteystiedot Jaakko Paasi, VTT, PL 1300, 33101 Tampere		
Jakelu (asiakkaat ja VTT)		
<p style="text-align: center;"><i>VTT:n nimen käyttäminen mainonnassa tai tämän raportin osittainen julkaiseminen on sallittu vain VTT:ltä saadun kirjallisen luvan perusteella.</i></p>		

Alkusanat

Tämä raportti on yhteenveto Tekesin tukeman yritysryhmähankkeen ”Biopolttonesteiden vaikutukset jakeluasemalaitteiden elinkaareen (Biojakelu)” keskeisistä tuloksista. Hankkeen tavoitteena oli kehittää biopolttonesteiden jakeluun liittyvän arvoverkoston eri yritysten valmiuksia toteuttaa biopolttonesteiden jakelu liiketoiminnallisesti kestäväällä ja turvallisella pohjalla. Biojakelu-yritysryhmässä oli mukana niin energia- ja jakeluyhtiöitä, jakeluasemalaitteiden valmistajia ja toimittajia, sekä jakeluasemien ja mittarikenttien suunnittelua ja urakointia harjoittavia yrityksiä. Hankkeen yritysosaajat olivat: Neste Oil Oyj, SOK ABC, St1 Oy, NEOT Oy, Autotank Oy, J K Pajarinen & Co, Labkotec Oy, Oy U-Cont Ltd, Wavin-Labko Oy, Asennusliike Lahtinen Oy, Hartela Oy sekä hankkeen hallinnollisena koordinaattorina Tuotekehitys Oy Tamlink. Yritysryhmä osti Tekes-tuella VTT:ltä asiantuntijatyötä tukemaan yritysten omia Biojakelu-tutkimus- ja kehitystavoitteita. Hankkeen kesto oli 1.3.2007 – 31.8.2008.

Loppuraportin painopiste on hankkeen sisällön mukaisesti biopolttonesteiden jakelun turvallisuuteen liittyvissä kysymyksissä. Aluksi annetaan johdantona kirjallisuuden perusteella saatu yleiskatsaus biopolttonesteisiin, mistä sitten edetään hankkeen tavoitteiden esittelemisen jälkeen varsinaisiin tutkimustuloksiin. Tutkimustuloksissa on tarkasteltu erikseen jakeluasemamateriaalien ja biopolttonesteiden yhteensopivuutta sekä biopolttonesteiden syttymisriskejä. Tutkimustulokset on raportoitu yksityiskohtaisesti ja luottamuksellisesti hankkeen kuluessa Biojakelu-yritysryhmälle. Tässä julkisessa yhteenvetoraportissa keskitytään turvallisuuteen liittyviin näkökulmiin. Tutkimustulosten jälkeen siirrytään toimialaa koskeviin suosituksiin ja johtopäätöksiin.

Tekijät haluavat kiittää BioJakelu-yritysryhmää ja hankkeen johtoryhmän jäseniä – Tuotekehitys Oy Tamlink / Jari Erkkilä, SOK ABC / Tiina Vehmala, ST1 Finland Oy / Mikko Reinekari, Neste Oil Oyj / Martti Mäkelä, NEOT Oy / Elina Leskelä, Heidi Hirvelä, Asennusliike Lahtinen Oy / Eero-Matti Lehtiniemi, Autotank Oy / Risto Viitanen, Hartela Oy / Aimo Valtonen, J K Pajarinen & Co / Vesa Raja-aho, Labkotec Oy / Jarkko Latonen, Oy U-Cont Ltd / Jarmo Hänninen, Wavin-Labko Oy / Teppo Parviainen – saamastaan tuesta. Erityiskiitokset Björn Herlinille, Räddningsverket, liittyen Ruotsissa tehtyihin E85-polttonesteen syttymäriskitarkasteluihin, Martin Glorille, Swiss Institute for Safety and Security, liittyen etanoli-bensiiniseosten syttymäparametrien määrittämiseen, Seppo Enbomille, VTT, työhygieniatarkasteluista, sekä Riku Vuoriselle, Raija Ilménille, Matti Niinistöille ja Seija Kivelle, VTT, avustamisesta kokeellisessa toiminnassa.

Tampereella 5.9.2008

Tekijät

Sisällysluettelo

1	Biopolttonesteet	5
1.1	Lähtökohta	5
1.2	Biopolttoaineiden tuotanto	6
1.2.1	Etanoli	7
1.2.2	Eetterit	7
1.2.3	Kasviöljyjen esterit	7
1.2.4	Hydratut kasviöljyt ja BTL	7
1.3	Biopolttoaineiden ominaisuuksia	8
1.3.1	Etanoli	8
1.3.2	Eetterit	11
1.3.3	Kasviöljyjen esterit (biodieselit)	11
1.4	Hydrattujen dieselien ominaisuudet	13
1.5	Biopolttoaineiden käyttö moottoreissa	13
1.5.1	Etanoli-bensiiniseokset	13
1.5.2	Kasviöljyjen metyyliesterit (FAME) dieselmoottoreissa	13
2	Biojakelu-hankkeen tavoitteet	15
3	Materiaalien ja biopolttonesteiden yhteensopivuus	16
3.1	Peruseriaatteet	16
3.2	Koejärjestelyt	17
3.3	Tulokset	19
3.3.1	Yleistä	19
3.3.2	Metallit	20
3.3.3	Muovit ja elastomeerit (kumit)	20
3.3.4	Maanalaiset polttoaineputkistot	21
3.3.5	Pumppuletkut	22
3.3.6	Venttiilit, liitoskappaleet yms.	22
3.3.7	Säiliöiden pinnoitteet	22
3.4	Keskustelua	22
3.5	Johtopäätökset ja materiaalisuosituks	24
3.5.1	Etanolipitoiset polttoaineet	24
3.5.2	NExBTL-diesel	24
3.5.3	FAME-biodiesel	25
4	Biopolttonesteiden syttymäriskit	26
4.1	Peruseriaatteet	26
4.2	Koejärjestelyt	27
4.3	Tulokset	28
4.3.1	Syttymisparametrit	28
4.3.2	Polttonesteiden sähkönjohtavuus	30
4.3.3	Polttonesteen varautuminen jakelumittarissa	31

4.4 Keskustelua	32
4.5 Johtopäätökset	33
5 Muita turvallisuusnäkökulmia	35
5.1 KSEP-polttonestelaatujen merkintä	35
5.2 Työhygienia	35
5.3 Kokonaisuuden hallinta	35
6 Johtopäätökset	36
Lähdeviitteet	38

1 Biopolttonesteet

1.1 Lähtökohta

EU tasolla on yleisenä tavoitteena vähentää riippuvuutta tuontienergiasta ja hidastaa kasviuoneilmiötä. Lisäksi fossiilisten polttoaineiden hintojen kehitys tukee vaihtoehtojen etsimistä. Näin ollen paineet biopolttoaineiden käytön lisäämiselle sekä energian tuotannossa että liikennesektorilla kasvavat. Euroopan Komission Green Paper “Towards a European Strategy for the Security of Energy Supply” on asettanut tavoitteen nostaa vaihtoehtoisten liikennepolttoaineiden osuus 20 %:iin vuoteen 2020 mennessä. Direktiivi 2003/30/EC asettaa tavoitteeksi 5,75 % tason (energiasisältönä mitattuna) vuoteen 2010 mennessä.

Suomessa Kauppa- ja teollisuusministeriö asetti syksyllä 2005 työryhmän miettimään liikenteen biopolttoaineiden tuotannon ja käytön edistämistä Suomessa. Ryhmä suositteli portaittain nousevaa käyttövelvoitetta ensisijaisena edistämiskeinona. Sittenkin velvoite asetettiin, jopa työryhmän esittämää suuremmin nousuportain. Vuonna 2008 käyttövelvoite on 2 % (energiaekvivalentti), vuonna 2009 4 % ja vuonna 2010 ehdollisena 5,75 %. Velvoite on jakeluyhtiökohtainen mutta joustava siten, että puhdasta biopolttoainetta tai biopolttoaineita sisältäviä polttoaineita voidaan myydä halutulla alueella ja haluttuna aikana, kunhan velvoite vuositasona täyttyy. Esimerkiksi puhtaan biodieselin myynti kesäaikaan pääkaupunkiseudulla voi riittää täyttämään yhtiön vuosittaisen käyttövelvoitteen. Velvoitteilla voidaan myös käydä kauppaa. Yhtiö, joka ylittää vuotuisen velvoitteen, voi myydä yli menevän osuuden jollekin toiselle yhtiölle.

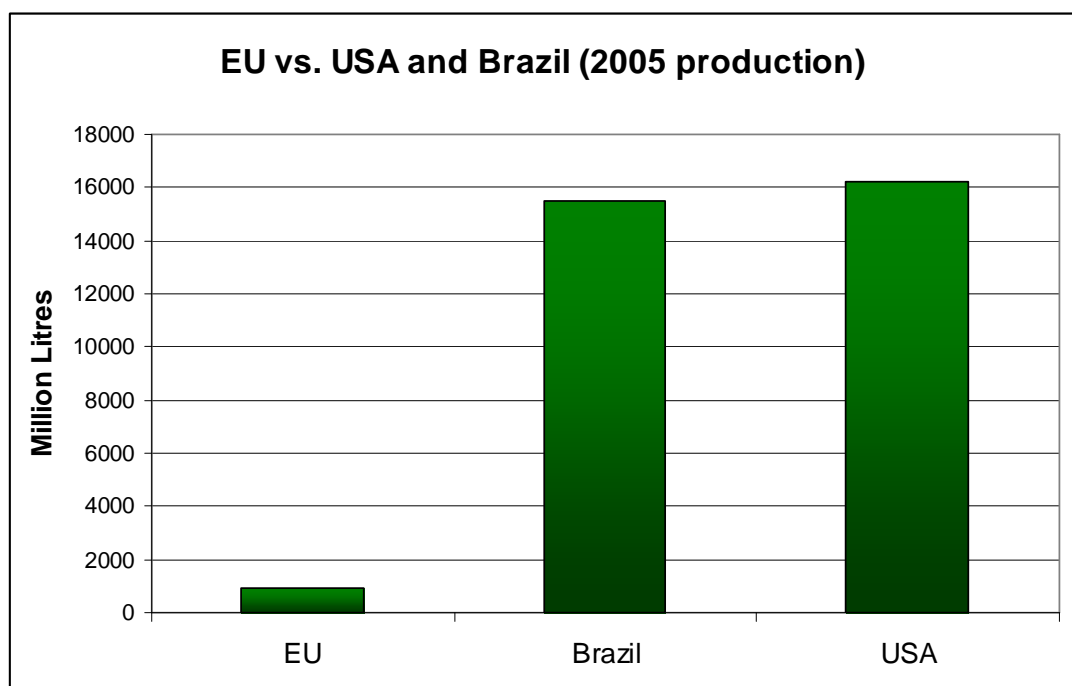
Eurooppalaiset polttoainestandardit EN 228:2004 ja EN 590:2004 sallivat 5 % etanolia bensiinissä ja 5 % kasviöljyn metyyliesteriä (FAME) dieselissä ilman, että niistä tarvitse ilmoittaa polttoainepumpussa. Näiden rajojen puitteissa tiedetään jo käytännön kokemuksen perusteella, että polttonesteiden jakelu voidaan toteuttaa turvallisesti nykyisiä käytäntöjä ja määräyksiä vastuullisesti noudattamalla. Biojakelu-hankkeen tarkastelun kohteena olivatkin polttonesteseokset, joissa biokomponenttien osuus ylittää EN 228:2004 ja EN 590:2004 sallimat rajat.

EN590 standardia ollaan päivittämässä niin, että FAMEn sallittu määrä dieselpolttoaineessa nousee 7 tilavuusprosenttiin ja suunnitteilla on edelleen nosto 10 %:iin (lähde CEN/TC 19/WG 24 N269, 15.5.2008). Myös etanolin sallittu määrä bensiinissä nousee suurella todennäköisyydellä 10 tilavuusprosenttiin lähivuosina.

1.2 Biopolttoaineiden tuotanto

Tällä hetkellä biopolttoainevalikoima perustuu pitkälti erikseen viljeltyihin raaka-aineisiin, kuten sokeriruoko-, maissi- tai viljaetanoli sekä kasviöljyihin, kuten rypsi- tai palmuöljyyn pohjautuva biodiesel. Etanoli on eniten käytetty biopolttoaine maailmanlaajuisesti tarkasteltuna. USA ja Brasilia ovat selvästi suurimmat tuottajamaat. EU:n bioetanolin tuotanto on vain murto-osa näiden maiden tuotannosta (kuva 1). Euroopassa biodiesel, jolla tässä tarkoitetaan rypsi- tai rapsiöljyn metyyliesteriä (RME), on yleisin biopolttoaine. USA:ssa soijaöljy on yleisin biodieselin raaka-aine. Soijaöljyn tuotanto on yleistymässä voimakkaasti myös Etelä-Amerikassa. Aasiassa vastaavasti panostetaan palmuöljyn tuotantoon. Palmuöljyn tuotantovolyymi on suuri jo nyt ja öljyn hinta verrattuna muihin kasviöljyihin on alhaisempi. Siksi palmuöljy nähdäänkin useissa maissa potentiaalisena biopolttoaineiden raaka-aineena. Myös eläinrasvat ja käytetyt kasviöljyt ovat olemassa olevia vaihtoehtoja biopolttoaineiden tuotannossa, mutta maailmanlaajuisesti niiden osuus kokonaistuotannosta on toistaiseksi marginaalinen.

Tuotannon laajetessa joudutaan tarkastelemaan entistä tarkemmin kestävän tuotannon periaatteita. Elintarvikkeiden globaali hinnan nousu on myös nostanut voimakasta kritiikkiä viljeltyjen ruokapohjaisten raaka-aineiden käyttöä kohtaan. Siksi onkin odotettavissa, että v. 2020 mennessä biopolttoaineiden raaka-ainepohja laajentuu ei-ruokapohjaisten kasviöljyjen metsäbiomassan ja biojätteiden laajamittaiseen hyväksikäyttöön.



Kuva 1. Etanolin ja biodieselin tuotanto EU:ssa, Brasiliassa ja USA:ssa. (http://www.ebio.org/downloads/publications/060509_eBIO_WBC_Seville_2006_def.pdf)

1.2.1 Etanoli

Etanolia valmistetaan pääasiassa käymistietä. Noin 60 % maailmassa tuotetusta etanolista on valmistettu sokeripitoisista viljelykasveista kuten sokeriruo'osta ja sokerijuurikkaasta, suurin osa lopusta valmistetaan viljasta. Viljan tärkkelys on muutettava ennen käyttämistä (fermentointia) sokereiksi hydrolyysin avulla. Suomessa etanolia valmistetaan pääasiassa ohrasta sekä jonkin verran myös perunasta ja biojätteistä. Ohrasta ja perunasta saatu etanoli käytetään nykyisin kokonaisuudessaan alkoholijuomien ja teollisuustuotteiden raaka-aineeksi.

ST1 Biofuels Oy:n etanolin valmistusprosessi tuottaa biojätteistä käymiseen ja haihdutukseen perustuvalla prosessilla noin 85 %:sta etanoli-vesiseosta tyypillisesti jätteiden syntypaikalle sijoitetussa tehtaassa. Tuote jalostetaan erillisessä absoluointiyksikössä bensiiniin sekoitettavaksi 99,8 %:ksi etanoliksi.

1.2.2 Eetterit

Eettereitä voidaan valmistaa öljynjalostamalla hyödyntäen jalostamon sivuvirtoja. Polttonestekäyttöön valmistetaan seuraavia eettereitä: MTBE (methyl-tert-butyylietteri), ETBE:n (ethyl-tert-butyylietteri) sekä TAMEa (tert-amyl-metyylietteri).

1.2.3 Kasviöljyjen esterit

Puhtaat kasviöljyt sopivat huonosti liikennepolttoaineiksi. Vaihtoesteröinnillä, jossa esteri ja alkoholi muutetaan toiseksi esteriksi ja toiseksi alkoholiksi, kasviöljy saadaan paremmin moottorikäyttöön sopivaan muotoon. Metanolin avulla vaihtoesteröidyn tuotteen yleisnimitys on FAME (Fatty Acid Methyl Ester).

Euroopassa biodieselillä tarkoitetaan rypsi- tai rapsiöljyn metyyliesteriä (RME – rape seed methyl ester). Siinä kasviöljyn triglyseridit on hajotettu yksittäisten rasvahappojen metyyliestereiksi. Eri kasviöljyjen rasvahappokoostumus vaihtelee paljon, siten myös vaihtoesteröinnillä tuotetun polttoaineen ominaisuudet vaihtelevat. Myös raaka-aineiden puhtaus on tärkeitä. Kiinteiden epäpuhtauksien suodatus, veden poisto ja mahdollisesti vapaiden rasvahappojen poisto ovat tavanomaisia raaka-aineen esikäsittelyjä

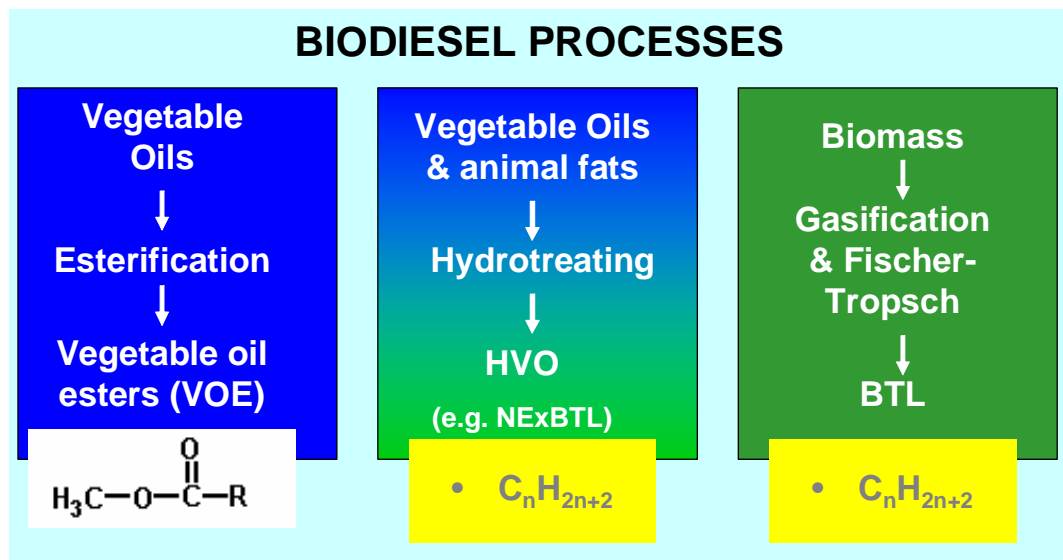
1.2.4 Hydratut kasviöljyt ja BTL

Diesel-polttonestettä voidaan valmistaa teollisuusmittakaavassa myös vetykäsittelemällä kasvi- ja eläinrasvoja. Tulevaisuudessa myös biomassan kaasutus yhdistettynä Fischer-Tropsch nesteytykseen lienee todellisuutta (kuva 2) ja otettaneen käyttöön. Yleisesti optimaalinen prosessikoko kasvaa siirryttäessä hydrauliseen (vetykäsitteilyyn) ja edelleen kaasutukseen, mikä tarkoittaa myös tarvittavien investointien kasvamista. Näistä kasviöljyestereitä pidemmälle jalostetuista tuotteista käytetään yleisesti seuraavia lyhenteitä:

- HVO = hydrattu kasviöljy (hydrated vegetable oil), esim. NExBTL
- BTL = Bio-to-Liquids, biomassan kaasutus ja kaasutustuotteiden nesteytys

Neste Oil Oyj:n kehittämässä prosessissa kasviöljyistä ja eläinrasvoista tuotetaan korkealaatuista HVO-dieseliä, jonka tuotenimi on NExBTL. Ensimmäinen tuotantolaitos käynnistyi Porvoossa kesällä 2007. Samankaltaista teknologiaa hyödyntäviä tuotantolaitoksia on otettu käyttöön mm. Brasiliassa.

Fischer-Tropsch nesteytys on tunnettua tekniikkaa, jolla tuotetaan nestemäisiä polttoaineita maakaasusta (GTL, Gas to Liquid) mm. Malesiassa ja Etelä-Afrikassa. Ensimmäinen kaupallinen BTL laitos on rakennettu Freibergiin Saksaan. Sinänsä tunnetun tekniikan soveltamisessa biomassalle on kuitenkin ilmennyt paljon ongelmia (Blades 2005, Shell information www.shell.com, [AMFI Newsletter 3/2006](http://www.amfi.fi) <http://virtual.vtt.fi/virtual/amf/download.html>), minkä vuoksi mennee vielä vuosia ennen kuin BTL on laajalti käytössä oleva tekniikka biopolttonesteiden tuotannossa.



Kuva 2. Kaaviokuva erilaista biodiesel –prosesseista.

1.3 Biopolttoaineiden ominaisuuksia

1.3.1 Etanoli

EU:ssa hyväksyttiin standardi EN 15376 polttoaineessa käytettävälle etanolille joulukuussa 2007 (taulukko 1). Yksittäisistä maista ainakin Ruotsi ja Puola ovat laatineet omat standardinsa polttoaineeseen sekoitettavalle etanolille. USA:ssa standardi ASTM D 4806 määrittää vaatimukset vedettömälle etanolille, jota sekoitetaan yleisesti 10 % bensiiniin.

Taulukko 1. Eurooppalaisen EN 15376 standardin vaatimukset vedettömälle etanolille sekä Brasilian etanolipolttoaineille asettamia vaatimuksena (Nylund ym.)

	EN 15376:2007 standardin vaatimukset	Brasilia vedetön etanoli
Etanoli + korkeammat alkoholit	>98,7 p-%	> 99.3 t-%
Etanoli		> 99.3 t-%
C3-C5 alkoholit	< 2 p-%	
Metanoli	≤ 1 p-%	
Hiilivetyjä		max 3.0 t-%
vesi	max 0,3 p-%	
tiheys, g/ml		max 0.791
epäorgaaninen kloori, mg/l	max 20,0	
kupari, mg/kg	max 0,100	max 0.07
happopit. (etikkahappona)	max 0,007 p-%	max 30 mg/l
ulkonäkö	kirkas	kirkas, ei sakkaa
väri		väritön tai kellertävä
fosfori	max 0,50 mg/l	
liukenematon aines	max 10 mg/100 ml	
rikki	max 10,0 mg/kg	

Etanoli sopii sellaisenaan ottomoottorin polttoaineeksi, Brasiliassa sitä käytetäänkin laajasti. Euroopassa ja USA:ssa etanolia käytetään bensiinin joukossa pieninä pitoisuuksina tai E85 polttoaineessa. E85 polttoaineessa 85 % on etanolia ja 15 % bensiiniä. Bensiini tarvitaan parantamaan kylmäkäynnistyvyyttä, parantamaan liekin näkyvyyttä (turvallisuustekijä) ja denaturoimaan etanoli. Metanoli palaa näkymättömällä liekillä, etanolin liekki on heikosti näkyvä. E85 polttoainetta käytetään ns. FFV ajoneuvoissa (Flexible Fuel Vehicle), jotka toimivat paitsi bensiinillä ja E85 polttoaineella myös millä tahansa näiden kahden polttoaineen seoksella. Ajoneuvon automatiikka tekee tarvittavat säädöt, kuljettajan ei tarvitse tietää millä polttoaineella ajetaan. Euroopassa CEN workshop on sopinut suosituksesta E85 polttoaineen vaatimuksiksi ja testimenetelmiksi (CWA 15293:2005).

Etanoli on korrodoiva aine. Ongelmallisin tilanne syntyy, jos etanoli ja vesi pääsevät erkanemaan omaksi faasikseen. Alkoholeista metanoli on etanolia korrodoivampi yhdiste, minkä vuoksi etanolin metanolipitoisuus on rajoitettava hyvin alhaiseksi. Erityinen pHe koe paljastaa hyvinkin pienet määrät happamia komponentteja etanolissa. pHe lukema alle 6.5 merkitsee kasvanutta polttoainepumpun ja suuttimen vaurioriskiä, yli 9 arvo taas mahdollisia ongelmia muoviosille (Reynolds).

Etanoli sisältää 35 p-% happea, mikä näkyy alhaisena lämpöarvona ja edelleen korkeana litramääräisenä polttoaineenkulutuksena. Puhtaan etanolin höyrynpaine on selvästi bensiinin höyrynpainetta alhaisempi, mutta silti jo pieni etanolisisäys nostaa bensiinin höyrynpainetta. Etanolia sisältävän polttoaineen

bensiinikomponentin höyrynpaine onkin säädettävä normaalia alhaisemmaksi, jotta lopputuotteen höyrynpaine olisi hyväksyttävällä tasolla. Etanolin höyrystymislämpötila on korkea. Kylmissä lämpötiloissa korkean etanolipitoisuuden polttoaineilla esim. polttoaineen lämmitys on tarpeen kylmäkäynnistyvyyden ja –käytön parantamiseksi.

Etanolin leimahduspiste on korkea verrattuna bensiiniin (taulukko 2). Leimahduspisteellä tarkoitetaan alinta lämpötilaa, jossa polttoainehöyryt syttyvät palavasta liekistä. Leimahduspistettä alemmissa lämpötiloissa höyrystyminen on niin vähäistä, että syttymiskelpoista seosta ei synny.

Bensiini-ilmaseos on syttymiskelpoinen, kun bensiiniä on seoksessa karkeasti 1 – 7 %. Esimerkiksi säiliöiden ilmatilassa bensiinin osuus on ylempään syttymisrajan yläpuolella. ”Tyhjiissä” säiliöissä pienet bensiinijäämät voivat hyvin muodostaa ilman kanssa helposti syttyvän seoksen. Etanolin syttymisrajat ovat laajemmat. Toisaalta alarajalla etanolia tarvitaan bensiiniä enemmän syttyvän seoksen muodostumiseen, mutta vielä 19 tilavuus-% etanolia sisältävä ilmaseos on syttyvä. Myös liekin nopeus etanoli-ilmaseoksilla on stoikiometrisen seoksen läheisyydessä suurempi kuin bensiini-ilma seoksilla. Yleensä bensiinisäiliön putkissa seos on riittävän rikas estämään liekin etenemisen säiliöön. Etanolin laajemmista palamisrajoista johtuen vaara liekin etenemisestä säiliöön kasvaa. Syttymiskelpoisen seoksen syntymistä polttoainesäiliöön voidaan tarkastella myös lämpötiloina. Höyrystyminen on sidoksissa lämpötilaan ja syttymiskelpoinen ilma-polttoaineseos syntyy vain tietyllä lämpötilavälillä. SAE Technical Paper 950401 (www.srv.se, 29.5.2007) antaa lämpötila-alueeksi bensiinille -41 - -10 °C ja -33 - +11 °C E85 polttoaineelle. Maanalaisiin bensiinisäiliöihin ei tämän perusteella synny syttymiskelpoista seosta bensiinillä, mutta E85 polttoaineella syntyy. Edellä mainitun johdosta etanoli-bensiiniseosten syttymäriskien tarkempi tarkastelu muodosti yhden keskeisen osa-alueen Biojaku-hankkeen tutkimuksista.

Taulukko 2. Bensiinin ja etanolin tyypillisiä ominaisuuksia.

	Etanoli	Bensiini
Tiheys (g/l)	794	n. 740
C/H/O, p-%	52/13/35	85-88/12-15
Kiehumispiste (o)	78	30-190
Höyrystymislämpö (MJ/kg)	0.913	0.304
Tehollinen lämpöarvo (MJ/kg)	26.7	n. 43
Hyörynpaine / 38 °C (kPa)	16.0	45-90
Alempi syttymisraja (t-%)	3.3	1.3
Ylempi syttymisraja (t-%)	19.0	7.1
Stoikiometrinen ilma/polttoaineseos	9	14.7
Leimahduspiste (°C)	13	-43...-39

Polaarisena yhdisteenä alkoholi sekoittuu hyvin veteen, mikä on otettava huomioon mahdollisissa tulipaloissa. Vesisumu, kuivat kemikaalit, CO₂ tai alkoholia kestävä vaahto ovat sopivia aineita sammutukseen. Yli 10 % alkoholia sisältävillä bensiineillä etanolista johtuvat seikat on huomioitava sammutuksessa. http://hazmat.dot.gov/E-85_042606.pdf

E85 säiliöiden, putkien ja antureiden materiaaleilta vaaditaan enemmän kuin tavanomaisien bensiinisäiliöiden vastaavien komponenttien materiaaleilta. Kirjallisuus ei anna selvää kuvaa siitä, mikä määrä etanolia bensiinissä vaikuttaa materiaalien kestävyysasteeseen. 5 % etanolia on jo nykyisin hyväksyttävä osuus. E85 polttoaineen materiaalisuosituksia on listattu mm. E85 Handbook'iin. <http://www.eere.energy.gov/afdc/pdfs/40243.pdf>. Kirjallisuusselvitys jakeluasemilla käytettävien materiaalien yhteensopivuudesta eri biopoltonesteseoksille jätti kuitenkin siksi paljon avoimia kysymyksiä, että Biojakelu-hankkeessa tehtiin laajamittaiset koesarjat lisäymmärryksen saamiseksi.

1.3.2 Eetterit

Eetterit ovat alkoholien tavoin korkeaoktaanisia happea sisältäviä komponentteja. Eettereiden hyviä ominaisuuksia alkoholeihin verrattuna ovat korkeampi lämpöarvo, parempi vesitoleranssi, pienempi korroosiovaikutus sekä pienempi vaikutus bensiinin höyrynpaineeseen. Yleisesti ottaen eettereillä on samat edut kuin alkoholeillakin ilman alkoholien haittapuolia.

MTBE (Metyyli-tert-butyylieetteri) on eettereistä yleisimmin käytetty bensiinin seoskomponentti, ETBE (Etyyli-tert-butyylieetteri) ja TAME (Tert-amyylimetyylieetteri) ovat myös paljon käytettyjä komponentteja. Eetterit ovat polaarisia komponentteja, mutta eivät niin polaarisia kuin alkoholit. Ne sekoittuvat alkoholeja paremmin hiilivetypolttoaineisiin. Eetterit sisältävät vähemmän happea kuin vastaavat alkoholit, yleisimmin käytettyjen eettereiden happipitoisuus on 16...18 %. Kun tavanomaisen bensiinin oksygenaattien määrää rajoitetaan happipitoisuudella, eettereitä voidaan sekoittaa bensiiniin enemmän kuin alkoholeja.

1.3.3 Kasviöljyjen esterit (biodieselit)

Kasviöljyjen esterit sopivat melko hyvin dieselpolttoaineiksi tietyillä edellytyksillä ja varauksilla. Esterien puhtaus on erittäin tärkeää. Estereissä voi olla mukana triglyseridejä, glyserolia tai alkoholia, mahdollisesti myös pieniä määriä valmistuksessa käytetyn katalyytin metalleja. Glyseroli karstoittaa moottoria, samoin triglyseridit. Alkoholit alentavat leimahduspistettä ja ovat siten turvallisuusriski. Metallijäämät voivat vaikuttaa haitallisesti ainakin pakokaasujen jälkikäsitteilyjärjestelmään. Esterit itsessään ovat polaarisia yhdisteitä, jotka liuottavat materiaaleja eri tavalla kuin tavanomaiset dieselpolttoaineet.

Kasviöljyestereiden varastointikestävyys on selvästi huonompi kuin tavanomaisten dieselpolttoaineiden. Säilytyksen aikana esterit voivat polymerisoitua ja hapettua. Vesi, valo ja korkea lämpötila edistävät näitä ei-toivottuja reaktioita. Puoli vuotta on estereiden ohjeellinen varastoinnin maksimiaika.

Estereiden leimahduspiste on korkea, esterit luokitellaan samaan turvallisuusluokkaan kuin tavanomaiset dieselpolttoaineetkin. Pienikin määrä alkoholia epäpuhtautena alentaa leimahduspisteen alle dieselpolttoaineelle sallitun rajan.

Taulukkoon 3 on koottu dieselpolttoaineen laatuvaatimukset (EN 590:2004), standardin EN14214 kasviöljyestereille asettamat vaatimukset sekä rypsiöljyn metyyliesterin (RME) ja hydratun biopolttoaineen (tässä NExBTL) ominaisuudet. RME:n hyviä puolia ovat voitelevuus, aromaattivapaus ja alhainen rikkipitoisuus. Setaaniluku on nykyisten polttoaineiden tasoa. RME on biohajoava tuote. Siten mahdolliset vuodot eivät ole niin haitallisia kuin käytettäessä perinteisiä polttoaineita.

Taulukko 3. Polttoainevaatimuksia ja biodieseileiden ominaisuuksia.

	Diesel, kesälaatu (EN 590:2004)	FAME EN14214:2004	erään RME:n analyysitiedot	HVO (NExBTL)
Esteripitoisuus, t-%	max 5	min 96,5	>98,7	-
Kiehumispiste, °C	...360		347	250...310
Tiheys / 15 °C, kg/l	0.820-0.845	0,860-0,900	0,8835	0.7780
Viskositeetti @ 40 °C, mm ² /s	2.0-4.5	3,50-5,00	4,5	2.9...3.5
Samepiste, °C	max -5		0	-5...-30
Jähmepiste °C			-13	
CFPP, °C	max -15			
Leimahduspiste, °C	>55	min. 120	>178	>60
Hiiltojäännös p-%	<0.30	max. 0,30	<0,1	<0.30
Tuhka, p-%	<0.01	max. 0,02	<0,01	<0.001
Rikki, mg/kg	<50	max. 10,0	<1	0
Setaaniluku	>51	min. 51,0	<51	84...99
Lämpöarvo, gross, MJ/kg	44		40.54	44
Kuparikorroosio	class 1	class 1	1	
Vesipitoisuus, mg/kg	max 200	max. 500	250	
Kontaminaatiot, mg/kg		max 24	7	
Hapetuskestävyys, g/m ³	max 25			
Hapetuskestävyys, 110 °C, h		min. 6	>6,3	
Fosfori, mg/kg		max. 10,0	0,5	
Happoluku, mg KOH/g		max 0,50		
Jodiluku		max. 120	<113	
Happoluku TAN, mg KOH/g		max. 0.50	0,17	
Vapaa glyseroli, p-%		max. 0,02	<0,004	
Glyseroli, p-%		max. 0,25	0,18	
Monoglyseridit, p-%		max. 0,80	<0,01	
Diglyseridit, p-%		max. 0,20	0,16	
Triglyseridit, p-%		max. 0,20	0,07	
Metanoli, p-%		max. 0,20	<0,01	
Na+K, mg/kg		max. 5,0	<2,6	
Ca+Mg, mg/kg		max. 5,0	<0,5	
Linolenihappo ME		max 12,0	<9,5	
>4 kaksoissidosta		max. 1	<1	

1.4 Hydrattujen dieseleiden ominaisuudet

Tässä hydratat biopolttoaineet ovat yhtä kuin NExBTL-diesel. Se on normaali ja isoparafiinien seos vastaten ominaisuuksiltaan parhaita kaupallisia dieselpolttoaineita: GTL (Gas to Liquid) polttoainetta ja ruotsalaista MK1 polttoainetta. NExBTL on rikitön aromaattivapaa tuote, jonka setaaniluku on erittäin korkea (taulukko 3). Tiheys on ainoa suure, joka poikkeaa EN 590 standardin vaatimuksista. NExBTL:ää voidaan sekoittaa tavanomaiseen dieselpolttoaineeseen missä suhteessa tahansa. Jakelujärjestelmiin tai autoihin ei tarvitse tehdä muutoksia. Hydratat biodieselit eivät sisällä happea, kuten kasviöljyjen esterit. Samepiste voidaan säätää tuotannossa alueelle -5 ... -30°C (Rantanen, L. et al.).

1.5 Biopolttoaineiden käyttö moottoreissa

1.5.1 Etanoli-bensiiniseokset

Korkeaseosetanoli-polttonesteitä (KSEP), joilla tarkoitetaan etanoli-bensiiniseos-polttonesteitä joissa seoksen etanolipitoisuus on yli 10 mutta alle 90 tilavuusprosenttia (esimerkkinä E85), ei ole tarkoitettu tavanomaisin autoihin vaan niitä käytetään E85 vaatimukset suunnittelussa huomioon otetuissa FFV (Flexible Fuel Vehicle) autoissa. Tavanomaiset ajoneuvot eivät edes toimi kunnolla paljon etanolia sisältävällä polttoaineella.

Etanolia voidaan sekoittaa tavanomaiseen bensiiniin pieniä määriä ilman, että se vaikuttaa kielteisesti ajoneuvoihin. Nykyisin Euroopassa maksimimäärä on 5 til-%. EU komissio on tehnyt ehdotuksen, jonka mukaan raja kohoaisi 10 %:iin (E10), tarkemmin sanottuna ehdotus on annettu muodossa korkeintaan 3.7 % happea bensiiniin.

Saksalainen Mineralölwirtschaftsverband e.v. (MWV) on ottanut kantaa 20.3.2007 E10 bensiinin käyttöönottoon ilmaisemalla huolensa vanhan ajoneuvokaluston polttoainejärjestelmien korroosiovaurioiden lisääntymisestä. Mikäli alumiinin korroosio pääsee alkuun, sitä on miltei mahdotonta estää. Alumiinia sisältäviä komponentteja on vielä viime vuosina käytetty mm. polttoaineen ruiskutusjärjestelmissä sekä polttoainelinjojen liittimissä.

1.5.2 Kasviöljyjen metyyliesterit (FAME) dieselmoottoreissa

Eurooppalainen dieselpolttoaine saa sisältää korkeintaan 5 % FAMEa. Pitoisuutta tai edes sitä, että polttoaine sisältää FAMEa, ei tarvitse ilmoittaa. Polttoaineen on täytettävä kulloinkin voimassa oleva EN 590 spesifikaatio, samoin FAME:n on täytettävä voimassa oleva EN 14214 spesifikaatio. Periaatteessa eurooppalainen FAME spesifikaatio on tehty RME käyttöä ajatellen, vastaavasti USA:ssa soijaöljyestereiden ominaisuudet ovat olleet lähtökohta.

Moottorinvalmistajat luonnollisesti hyväksyvät kaikissa moottoreissa 5 % FAMEa sisältävän polttoaineen käytön. Mallikohtaisesti saatetaan sallia tiettyjä suurempia pitoisuuksia aina 100 %:iin asti. Näiden taustalla on perusteellisia kokeita mukaan lukien pitkät käyttökokeet. Esimerkiksi Sisu Diesel Oy sallii 100 % FAME:n käytön kaikissa moottoreissaan (lehdistötiedote 8.11.2007). Öljynvaihtoväli sekä öljy- ja polttoainesuodattimen vaihtoväli on kuitenkin puolitettava. Sisu Diesel suosittelee myös erillisen esisuodattimen asentamista polttoainelinjaan. Deutz antaa vastaavan suosituksen öljynvaihtovälistä. Lisäksi kielletään lisäämästä polttoainesyöttöä ja maksimikuormaksi hyväksytään 80 % dieselpolttoaineella hyväksytystä maksimikuormasta. Kumiletkut ja mahdolliset polttoainepumppujen kalvot on vaihdettava vuosittain. Lisäksi polttoainesuodatin pyydetään vaihtamaan 30-50 käyttötunnin kuluttua, jos siirrytään tavanomaisesta dieselpolttoaineesta korkean FAME -pitoisuuden polttoaineeseen. Yli neljän viikon seisokkeja pyydetään välttämään. (Lähde: Deutz at Agritechnica, 7.11.2005)

Yleisesti voidaan todeta, että vanhat moottorit kestävät pääsääntöisesti FAMEa paremmin kuin uusimmat mallit. Uusissa common-rail polttoainejärjestelmän omaavissa moottoreissa on ilmennyt ruiskutuspuuttimen neulan jumiutumista ja tehon alenemista korkean FAME prosenttien polttoaineilla. Ongelmat korostuvat käynnistettäessä moottori pitkän tauon jälkeen. Yleisesti dieselmoottoareiden polttoaineen ruiskutusaine on kohonnut viime vuosina. Korkea paine merkitsee pieniä välyksiä ja toleransseja, mikä merkitsee entistä suurempia vaatimuksia polttoaineen puhtaudelle / puhtaana pitävälle ominaisuuksille.

2 Biojakelu-hankkeen tavoitteet

Uuden teknologian käyttöönottoon liittyy aina riskejä, jotka tulee tunnistaa ja hallita, jotta liiketoiminta voisi muodostua kannattavaksi. Biopoltonesteet eivät muodosta tässä suhteessa mitään poikkeusta. Kun esim. etanolia sekoitetaan bensiiniin nykyistä suurempina pitoisuuksina, aiheuttaa se uudenlaista vanhenemisrasitusta poltonestejakeluketjun laitteistoille ja materiaaleille: säiliöille, imuputkistoille, letkuille, tiivisteille, öljyn erottimille, erilaisille mittareille, jne. Bensiinijakeluun suunnitellut mittalaitteetkaan eivät välttämättä toimi oikein biopoltonesteillä ilman muutoksia. Bensiini-etanoliseoksiin liittyy myös nykyisiä polttoaineita suurempi syttymäriski, joka asettaa omia vaatimuksia laitteistolle ja jakeluketjulle, jotta poltonestejakelu voidaan toteuttaa turvallisesti. Ellei biopoltonesteiden turvalliseen jakeluun liittyviä tekijöitä tunnisteta ja hallita ennalta, riskinä on toimittaa ja hankkia vääränlaisia laitteita, jotka joudutaan vaihtamaan suunniteltua aikaisemmin tuoden mukaan lisäkustannuksia ja katkoksia polttoainejakelussa. Liiketoimintanäkökulmasta keskeinen kysymys onkin:

Miten varmistetaan uusinvestointien käyttökelpoisuus pitkälle tulevaisuuteen?

Toista näkökulmaa edustaa historia. Tätä näkökulmaa vasten toinen liiketoiminnan kannalta keskeinen kysymys on:

Miten varmistetaan tällä hetkellä käytössä olevien jakeluasemien turvallinen toiminta ja toimivuus biopolttoaineilla?

Nämä olivat ne kaksi keskeistä kysymystä, joihin Biojakelu-hankkeessa lähdettiin etsimään vastauksia.

Yleisenä tavoitteena Biojakelu-hankkeessa oli kehittää biopoltonesteiden jakeluun liittyvän arvoverkoston eri yritysten valmiuksia toteuttaa biopoltonesteiden jakelu liiketoiminnallisesti kestäväällä ja turvallisella pohjalla. Tämä työ jatkuu yrityksissä vielä Tekes-hankkeen päätyttyä. Yrityskohtaiset kehitysintressit riippuvat siitä, missä osaa arvoketjua yritys toimii. Energia- ja jakeluyhtiöiden keskeisenä tavoitteena on kehittää ratkaisuja koko prosessin turvalliseen hallintaan terminaalilta asiakkaan tankille saakka läpi jakeluaseman elinkaaren ja täten varmistua, että erilaisia biokomponentteja voidaan tulevaisuudessa käyttää nykyistä suurempina pitoisuuksina. Jakeluaseman laitteiden ja järjestelmien valmistajien ja toimittajien tavoitteena on sellaiset tuotteet, jotka mahdollistavat turvallisen, luotettavan ja tehokkaan polttoainejakelutoiminnan myös tulevaisuuden biopoltonesteillä. Laitteiden ja järjestelmien huollon kannalta huoltotarpeen oikea tunnistaminen on tärkeätä. Jakeluasemien ja mittarikenttien suunnittelua ja urakointia harjoittavien yritysten tavoitteena on kehittää ja löytää koko jakeluaseman elinkaaren kestävät turvalliset, toimivat ja ympäristöystävälliset ratkaisut biopoltonesteiden jakeluun.

3 Materiaalien ja biopolttonesteiden yhteensopivuus

3.1 Perusperiaatteet

Metallien yhteensopivuus hiilivetyseosten kanssa on ongelmatonta, paitsi yhdessä suhteessa. Jos seokseen sitoutuu/pääsee vettä seurauksena on metallin sähkökemiallinen korrosio. Etanolilla on kyky sitoa itseensä vettä ja tämän seurauksena metallien korrosio on otettava huomioon. Delphin lehdistötiedotteessa helmikuulta 2007 asia on ilmaistu näin: "People often say that the biggest problem with high ethanol contents is that it is very corrosive, but this isn't true," said Julie Galante-Fox, a biofuels specialist at Delphi's technical centre in Rochester, N.Y. (USA). "The biggest issue is that ethanol is hygroscopic. It absorbs water easily, which causes the fuel to dissolve corrosive salts from any available source it comes into contact with. It's not the ethanol that is corrosive, it's what it brings with it." (Delphi Corporation, Luxembourg, Press Release: February 15, 2007)

Etanolin ja veden yhteisvaikutus korostuu joidenkin metallien kohdalla. Kemiallisesti etanoli on happo. Metallit, joilla on taipumus muodostaa lievästi happamassa liuoksessa nopeasti liukenevia hydroksideja, ovat alttiita etanolin ja veden yhteisvaikutukselle.

Muovien ja kumien kestävyyttä selvitetessä peruskysymyksen muodostaa, miten paljon ja missä ajassa materiaaliin imeytyy polttoainetta. Tätä säätelee ns. kemiallisen potentiaalin (aktiivisuuden) ero liuoksessa olevan ja materiaalin sisään absorboituneen molekyylin välillä. Kaavana ilmaistuna se on

Kaava 1.
$$\mu = \mu_o + RT \ln(a/a_o) \quad ,$$

missä μ = aineen kemiallinen potentiaali

R = yleinen kaasuvakio 8,314 J/mol K

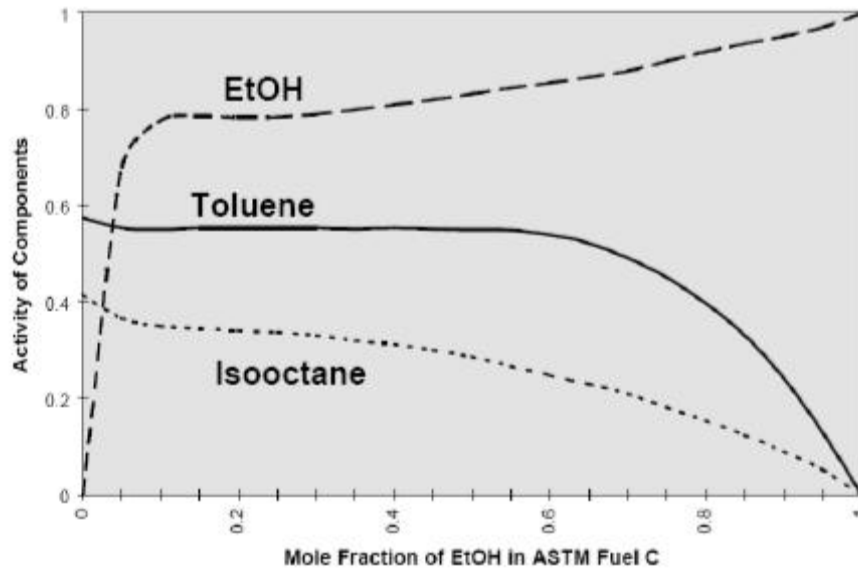
T = lämpötila Kelvin asteissa 273,15 + °C

a = aineen aktiivisuus, joka pienillä pitoisuuksilla on likimain sama kuin liuenneen aineen pitoisuus (mol/dm³) liuoksessa.

alaindeksi o tarkoittaa perustilaa eli 273,15 K, 101,325 kPa, 1 mol/dm³ (tai 0 °C, 1 atm, 1 mol/l)

Kaavassa on lämpötilatekijä eli tapahtumat kiihtyvät lämpötilan noustessa. Aktiivisuuden merkitys näkyy mm. kuvassa 3 olevasta kaaviosta.

Activity of EtOH, Toluene, and Isooctane as a function of ether in ASTM Fuel C



Kuva 3. Etanolin, toluenin ja iso-oktaanin aktiivisuus polttoaineseoksessa (English).

Muoviin/kumiin imeytynyt liuotin saa aikaan erilaisia vaikutuksia, kuten:

- Kemialliset reaktiot polymeerimatriisin kanssa (värjäytyminen, turpoaminen)
- Erilaisten stabilisaattoreiden ja lisäaineiden uuttautuminen pois (antioksidantit, lämpöstabilisaattorit, pehmittimet)
- Imeytyneen liuottimen vaikutukset polymeerin mekaanisiin ominaisuuksiin (pehmeneminen, delaminoituminen, haurastuminen)

3.2 Koejärjestelyt

Biojakelu-hankkeen alussa tehty kirjallisuusselvitys jakeluasemilla käytettävien materiaalien yhteensopivuudesta eri biopolttonesteseoksille jätti paljon avoimia kysymyksiä, minkä johdosta hankkeessa tehtiin laajamittaiset koesarjat tarvittavan ymmärryksen saamiseksi. Kokeiden tavoitteena oli tutkia, mitä vaikutuksia eri polttoaineseoksilla on polttoainejakeluketjussa Suomessa tällä hetkellä käytössä oleviin materiaaleihin. Materiaalit olivat pääasiassa muovi- ja kumimateriaaleja. Metalleista tai metallipinnoitetuista materiaaleista sinkityt osat, alumiini ja messinkiosat olivat testattavana. Ruostumattomasta teräksestä tehtyjä materiaaleja ei ollut testeissä, koska niiden tiedetään kestävän kaikkia polttoaineita.

Projektiin osallistuneet yritykset toimittivat materiaalinäytteitä ja esitietoja siitä, onko materiaali kosketuksissa polttonesteeseen jatkuvasti vai altistuu vain polttoainehöyryille. Polttoainehöyryille altistuvien materiaalien pinnoille voi kondensoitua ajoittain polttoainetta lämpötilan muutosten takia. Kokeissa nämä materiaalit testattiin siten, että purkin pohjalle valutettiin vain tilkka polttoainetta. Pääosa materiaalista oli tällöin polttoainehöyryille altistettuna.

Kokeissa käytetyt polttoaineseokset toimitti Neste Oil Oyj ja ne olivat:

- Tavallinen 95 oktaaninen bensiini (merkitty BE95),
- 10 til-% etanolia sisältävä bensiini (E10),
- 22 til-% eettereitä (MTBE, ETBE) sisältävä bensiini (merkitty BE+EE),
- 85 til-% etanolia sisältävä polttoaine (E85).
- Tavallinen diesel (DIES)
- NExBTL diesel (D100) ja
- FAME (RME) esterityyppinen biodiesel rypsiöljystä

Polttonesteiden tarkemmat koostumukset on esitetty Taulukoissa 4 ja 5.

Taulukko 4 Biojakelu-testeissä käytettyjen bensiiniseosten koostumus
(Lähde: L. Rantanen-Kolehmainen, Neste Oil Oyj)

	Laatu	BE95R	E10	EetteriBE	E85
Tiheys	kg/m³	750	760	752	787
Aromaattit	vol%	34	37	31	5
Alkaanit ja Sykloalkaanit	vol%	45	47	39	7
Olefiinit	vol%	7	5	6	1
Happipitoisuus	m%	2,3	3,8	3,9	30
Etanoli	vol%	0	10	0	81
MTBE, ETBE, TAME-eetterit	vol%	13	1	23	3
Oksygenaattit Yhteensä	vol%	14	11	24	87

BE95R = Markkinalaatuinen 95 bensiini, joka sisältää happiyhdisteinä eettereitä

E10 = Bensiini, joka sisältää 10 til-% etanolia mutta ei sisällä eettereitä

EetteriBE = Markkinalaatuinen bensiini, jonka eetteripitoisuutta on lisätty Hapen määrää vastaa E10 bensiiniä

E85 = Polttoaine, joka sisältää nimellisesti 85 til-% etanolia

Taulukko 5 Biojakelu-testeissä käytettyjen diesel-seosten koostumus
(Lähde: L. Rantanen-Kolehmainen ja Martti Mäkelä, Neste Oil Oy)

	Laatu	DIR0/-10	NExBTL	FAME(RME)
Tiheys	kg/m³	844	780	883
Aromaattit	vol%	20	0	0
Alkaanit ja Sykloalkanit	vol%	80	100	0
Olefiinit	vol%	0	0	0
Happipitoisuus	m%	0	0	11
Oksygenaattit Yhteensä	vol%	0	0	100

DIR 0/-10 = Markkinalaatuinen kesädiesel
 NExBTL = Hydrattu kasviöljy diesel, NExBTL
 FAME (RME) = rypsiöljyn metyyliesteri -biodiesel

Muovi- ja kuminäytteitä testattiin sekä 1000 h että 3000 h altistusajoilla. Metallinäytteet testattiin 3000 h testillä, jotta mahdollinen korroosiovaikutus tulisi riittävästi esille.

Testeihin toimitetut materiaalit testattiin joko upottamalla ne kokonaan polttoaineseokseen tai valuttamalla vain pieni määrä polttoainetta lasipurkin pohjalle, jolloin suurin osa materiaalinäytteestä oli polttoainehöyryssä. Testiajan jälkeen näytteet otettiin pois. Selvästi näkyvät muutokset kuten pehmeneminen ja turpoaminen tutkittiin tällöin. Kokeiden jälkeen näytteiden annettiin kuivua vakiopainoon huoneenlämmössä ja pysyvä painonmuutos määritettiin ennen koetta punnittujen näytteiden osalta.

Pumppuletkut ja maanalaiset putkistomateriaalit testattiin kahdella tavalla: upottamalla pala letkua kokonaan polttonesteseokseen ja täyttämällä molemmista päistään suljettu pala letkua polttonesteellä.

3.3 Tulokset

3.3.1 Yleistä

Tuloksista voidaan yleisesti sanoa, että muovi- ja kumimateriaaleilla 3000 h:n testiaika ei tuonut uutta tai erilaista tulosta verrattuna 1000 h:n testiaikaan. Näiden materiaalien osalta testejä voi tulevaisuudessa tehdä siten 1000 h:n altistusajalla. Metalleilla käytetty 3000 h testiaika oli riittävä tuomaan esiin joitakin muutoksia.

Muutokset olivat kuitenkin niin vähäisiä, että vastaisuudessa kokeissa on suositeltavampaa käyttää jopa 5000 h testiaikaa.

Tulokset on seuraavassa eritelty materiaaliryhmittäin. Testien tuloksia tarkastellaan myös verrattuna kirjallisuuden antamiin tietoihin. Yksityiskohtaiset painonmuutokset ja kokeen jälkeen tehdyt visuaaliset havainnot on raportoitu aiemmin luottamuksellisessa tutkimusraportissa VTT-R-03571-08.

Testien antaman yleiskuvan mukaan vain E85 vaatii muutoksia materiaaleihin. Tavallinen bensiini (BE95R), eetteripitoinen koebensiini (BE+EE) ja etanolibensiini (E10) ovat materiaalien suhteen samanveroisia. Näillä bensiiniseoksilla kaikki nykyiset materiaalit ovat käytettävissä muutoksitta.

NExBTL diesel ei vaadi muutoksia tavalliseen dieseliin verrattuna. FAME vaikuttaa elastomeereihin (kumeihin) pehmittimien lailla. Tämä on otettava huomioon erityisesti tasotiivisteillä ja tankkausletkuilla.

3.3.2 Metallit

Metalleista vain sähkösinkitty pinta ja seostamaton alumiini olivat kehittäneet alustavia pistesyöpymiä E85 seoksessa. Kirjallisuuden mukaan sinkkiosia ei suositella etanolin kanssa käytettäväksi ja alumiini pitäisi aina suojapinnoittaa. Suojapinnoitteeksi suositellaan anodisointia (kestää kulutusta, mutta on sähköisesti eriste) tai kemiallista nikkeliä (kestää kulutusta ja on sähköä johtava).

Testissä mukana olleet seostetut alumiinit olivat selvinneet hyvin. Kirjallisuudesta ei näille seoksille löydy selviä ohjeita käytettävyydestä. Alumiinin anodisointi tarjoaa epäsuoran tavan tarkastella materiaalin sopivuutta etanolipitoisille polttonesteille. Etanolin kyky imeä seokseen vettä lisää seoksen korrodoivia ominaisuuksia. Anodisointi on periaatteessa alumiinin korroosio-ominaisuuden hyväksikäyttöä. Jos alumiini on helposti anodisoitavissa - kuten puhdas seostamaton alumiini on - on se myös helposti syöpyvä. Runsasseosteiset alumiinit ovat hankalia anodisoida, joten tätä taustaa vasten näiden alumiinilaatujen kestävyys testissä vastaa niiden anodisointiominaisuuksia.

Myös messinkiosissa todettiin koneistettujen kiiltävien pintojen tummentumista. Tällaista tapahtuu normaalistikin esim. kaupunki-ilmassa. Messinki sisältää sinkkiä, joten sen pitäisi syöpyä etanolipitoisissa polttonesteseoksissa. Kirjallisuuden mukaan messinkiosia ei saa enää käyttää E85 seoksissa. Tässäkin suhteessa tulos ja kirjallisuustiedot eivät vastanneet toisiaan. Messinkiseoksia käytetään vesikalusteissa ja tällainen messinkiseos todennäköisesti kestää myös etanolin vaikutuksen. Näissä messinkiseoksissa sinkin pitoisuus on selvästi alle 40% ja niihin on lisätty sopivia seosaineita inhiboimaan sinkinkatoa.

Muilla polttoaineilla ei ollut vaikutusta metallinäytteisiin.

Ruostumaton teräs kestää kaikkia polttoaineita.

3.3.3 Muovit ja elastomeerit (kumit)

Muoviin imeytyvät hiilivedyt kellastuttivat. Poikkeuksena NExBTL diesel, jolla ei ollut tätä vaikutusta

Polyolefiinit (polypropeeni ja polyeteeni) eivät lienneet mihinkään polttonesteseokseen. Samoin fluorimuovit eivät liukene mihinkään polttonesteseokseen.

Täyteainepitoinen polypropeeni menetti vähäisesti jäykkyyttään muissa paitsi E85 seoksessa. Jäykkyys vähenee, koska täyteaineena käytetyn talkin ja polypropeenimatriisin väliin imeytyy hiilivetyjä, jotka ikään kuin voitelevat rakennetta.

Pehmeneminen täyteaineen kautta materiaaliin imeytyvän liuottimen vaikutuksesta on sitä voimakkaampaa, mitä enemmän täyteainetta (muovi)materiaali sisältää.

PVC on käytössä sekä putkina (kova PVC) että kaapelien vaippana (pehmeä PVC). Pehmeästä PVC materiaalista liukenevat pehmittimet pois ja seurauksena on kovettuminen. Materiaali muuttuu hauraaksi ja halkeilee ja murtuu palasiksi ajan mittaan. Testin 3000 h aikana haurastuminen oli edennyt niin pitkälle, että kaapelien vaippa jo halkeili taivutettaessa. Kova PVC putki ei ollut muuttunut miksikään kokeessa.

Polyesteri-tyypin polyuretaani (jäykkä PUR) kesti hyvin 3000h testin. Etanoliseoksilla kiilto oli kuitenkin osin hävinnyt, joten pientä reagointia oli tapahtunut.

Kloorikautsu ja ntriili säilyttivät elastisuutensa. Samoin SBR-kumi, vaikka se liukeni ja turposi paljon. Tavallinen vulkanoitu musta kumi, jota käytetään esim. kiilahihnoissa, ei kestä mitään polttonestettä.

Kumien kestävyys vaikuttaa niiden täyteaineiden laatu ja seoksen koostumus. Tämä tuli esille ntriilikumisten näytteiden testeissä. Osa ntriilikumisista näytteistä menetti joustavuutta, osa ei. Yhdellä ntriilikumilla tapahtui karkeiden täyteaineiden kohdilla turpoamista. Todennäköistä on, että tähän vaikuttaa joko se, että ntriilikumiksi on merkitty seos, jonka pääosa on ntriiliä ja osa jotain muuta tai täyteaineen karkeus on näytteissä eri. Täyteaineiden karkeudella tiedetään olevan vaikutusta elastisuuteen.

Kumien ja muovien nimeäminen tapahtuu seoksen pääkomponentin mukaan. Siten komponenttien seossuhteet, täyteaineet ja prosessointiapuaineet voivat vaihdella eri valmistajien kesken hyvin suuresti. Yksinkertaista suositusta jonkin materiaalin kestävydestä on tästä syystä vaikea antaa. Vain materiaalin testauksella voi siihen saada selvyden.

3.3.4 Maanalaiset polttoaineputkistot

Testissä ei ollut mukana ruostumattomasta teräksestä valmistettuja putkistonäytteitä, koska niiden tiedetään kestävän. Polyeteenivaippaisia putkistomateriaaleja oli kolme. Kaikki kolme ovat käyttökelpoisia. Valkoinen korrugoitu putkimateriaali vain kellastui.

Suljetuista putkinäytteistä ei ollut haihtunut polttonestettä seinämien läpi. Niissä ei todettu mitään muutoksia. Korrugoidun putkinäytteen tulppauksessa käytetty

sinkitty tulppa oli selvästi reagoinut E85 seoksessa. Tämä tulos edelleen vahvistaa sitä, että sinkki ei sovi käytettäväksi mikäli seoksessa on runsaasti etanolia.

On huomautettava, että nykyisin käytössä olevat ns. kaksoiskerrosputket ovat erinomaisia ja niillä tulisi korvata vanhemmat yksivaippaiset PE-putket, mikäli jakeluasemalla tehdään etanoliseksiin liittyviä muutostöitä.

3.3.5 Pumppuletkut

Nykyiset diesel-letkut soveltuvat hyvin myös NExBTL polttonesteelle. FAME:lla on kumimateriaaleihin pehmittävä vaikutus, mikä tulee ottaa huomioon käytännössä. E85 seokselle soveltuu vain polyesteripohjainen polyuretaani. Muilla polttonesteillä (BE95R, E10 ja BE+EE) voidaan käyttää tavalliselle bensiinille sopivaa letkua, kuten tähänkin asti. Suljettujen letkujen testin kesto oli 3500 h.

3.3.6 Venttiilit, liitoskappaleet yms.

Perinteisistä putkiliitoksista liima + pellava - putkiliitos on suositeltavampi kuin pelkkä liima. Liima liukenee, jolloin pelkkään liimaan perustuva liitos voi alkaa vuotaa ajan mittaan. Pellava toimii liukenemisen hidasteena ja on siten parempi ratkaisu.

Testeissä olleen 1¼” palloventtiilin avaamisessa oli testin jälkeen jäykkyyttä E10 ja BE+EE poltonesteseoksilla. Kun venttiili saatiin kääntymään, ei tällaista ollut enää todettavissa. Kyseessä lienee muovin ja teräksen ”jumiutuminen” kiinni toisiinsa, jota tapahtuu, jos venttiili on pitkään samassa asennossa. NExBTL oli tiikhunut pallon ja tiivisteiden väliin. Käytännössä tällainen voi merkitä sitä, että venttiili tiikuu, vaikka sen pitäisi olla kiinni.

3.3.7 Säiliöiden pinnoitteet

Jotkut testatuista säiliöiden pinnoitteista (epoksimaaleista) himmenivät selvästi E85 seoksen vaikutuksesta. Muilla polttonesteillä ei tätä vaikutusta esiintynyt. Pinnoitteilla ei 3000 h testiaikana todettu muita muutoksia. Himmeneminen johtuu sideaineen hitaasta liukenemisestä, mutta epoksilla se kohdistuu pintaan, joten pinnoitteen suojausominaisuudet eivät ilmiön vaikutuksesta muutu. Kun tiedetään, että himmeys johtuu alle 2 µm suuruisista ”korkeuseroista” pinnoitteessa, ilmiö ei ole vakava etenkin, kun säiliöpinnoitteiden suosituspaksuudet ovat yli 200 µm.

3.4 Keskustelua

Kumit olivat testeissä kaikkein eniten reagoivia materiaaleja. Biopoltonesteet lukuun ottamatta NExBTL-dieseliä liuottivat kumista ainetta. Osalla kumeista tämä johti materiaalin kovettumiseen. Liuotusvaikutuksesta huolimatta useimmat olivat kuitenkin säilyttäneet elastisuutensa, mutta turvonneet voimakkaasti. NExBTL aiheutti yleensä vain turpoamista ja pehmenemistä kumeissa. Liuottava vaikutus, silloin kun sitä esiintyi, oli vähäistä. Tavallinen diesel ei eronnut NExBTL polttonesteestä. FAME vaikutti selvästi kumien elastisuuteen. Tämä aine toimii pehmittimen tavoin imeytyessään elastomeereihin (kumeihin).

Tasotiivisteissä tämä voi ajan mittaan johtaa tiivisteiden luistamiseen pois paikaltaan. Muunlaista vaikutusta ei voinut todeta

Tavanomainen BE95R vaikutti sekin moniin materiaaleihin. E10 ei eroa paljoakaan tavanomaisesta 95 oktaanisesta bensiinistä. Eetteripitoinen bensiini näyttäisi tulosten perusteella olevan joillekin kumimateriaaleille aggressiivisempi kuin muut polttonesteseokset. Mitään suurta eroa tavalliseen bensiiniin nähden ei kuitenkaan ole.

Testipolttoaineissa ei ollut vettä mukana. Veden tiedetään vaikuttavan voimakkaasti metallien korroosiota kiihdyttävästi. Jos veden pääsy säiliöihin ja polttoainelinjoihin saadaan estettyä, vältetään monelta ongelmalta. Vettä voi kirjallisuuden mukaan olla E85 polttoaineessa enimmillään noin 5 p-%. Tilavuusosuutena se on n. 4,5 %. Veden vaikutus kohdistuu metalleiden lisääntyneenä korroosiona ja pinnoitteiden (maalien) kuplimisena. Maalien kupliminen on vältettävissä, valitsemalla upotusrasitukseen soveltuvat maaliyhdistelmät, jotka kestävät myös hiilivetyjen vaikutusta. Kyseiset maalit ovat yleensä kaksikomponenttisia epokseja.

Veden mukaantulo muuttaa suosituksia metallien osalta seuraavasti. Hiiliteräs syöpyy veden tullessa mukaan ja se täytyy suojata kokonaan esim. pinnoittamalla upotusrasitukseen soveltuvalla epoksilla. Alumiini- ja sinkkiosien osalta aiemmin raportissa ilmoitetut suositukset eivät muutu. Messingissä voi tapahtua sinkinkatoa veden tullessa mukaan. On siksi suositeltavaa käyttää sinkinkatoa kestäviä messinkiosia polttoainelinjoilla.

Muovi- ja kumimateriaaleista vain nailoniin imeytyy vettä enemmän. Nailonissa vedellä on materiaalia lujittava ja sitkistävä vaikutus, joten veden imeytyminen tähän materiaaliin itse asiassa parantaa materiaalin ominaisuuksia. Muovi- ja kumimateriaaleille ei siten veden läsnäolosta voi katsoa olevan haittaa.

Hankkeessa tehtyjen kokeiden perusteella vesi erottuu E10 seoksesta yhdessä etanolin kanssa etanoli-vesi seokseksi. Sen sijaan E85 sitoo vettä itseensä enemmän ja veden määrän tullessa liian suureksi erottuvat vesi ja etanoli omaksi faasikseen.

Kondenssiveden ongelmaa ei kentältä saatujen tietojen mukaan ole juurikaan esiintynyt nykyisillä bensiinilaaduilla. Bensiinit sisältävät eettereitä, jotka kuten etanolikin ovat polaarisia yhdisteitä. Tällaiset yhdisteet vievät mukanaan kondenssivettä pois lähes sitä mukaan, kun sitä säiliöön normaalitilanteessa syntyy. On siten todennäköistä, että E10 laadulla kondenssivesi-ongelmaa ei esiinny sen enempää kuin nykyisillä bensiinilaaduillakaan.

Dieselpolttoaineen kyky sitoa vettä on bensiiniä heikompi. Vanhasta puretusta jakeluasemasta otetut putkinäytteet paljastivat tämän. Bensiiniputkistot olivat puhtaita, mutta dieselputki oli ohuen ruostekerroksen peitossa. Varastosäiliössä oli todennäköisesti kondenssiveden vaikutuksesta tapahtunut korroosiota ja ruoste oli vähitellen kulkeutunut ja peittänyt putken sisäpinnan. Todennäköisesti nämä seikat pitävät paikkansa myös NExBTL tuotteellekin.

FAME on rasvahappojen metyyliesteri. Luonteensa takia se on altis pilaantumislle (biofouling), etenkin jos siihen pääsee sitoutumaan vettä. Se on

muita polttonesteitä huonommin varastointia kestävä. Koostumuksensa takia se voi myös muodostaa lakkamaisia kalvoja joillekin metalleille. Mikäli se hajoaa, syntyy hyvin heikkoja rasvahappoja, jotka kykenevät reagoimaan ja siis syövyttämään metallia. Tosin koko tuote on jo tällöin pilaantunut ja käyttökelvoton.

3.5 Johtopäätökset ja materiaalisuositukset

3.5.1 Etanolipitoiset polttoaineet

Etanolin lisääminen aina 10 til-% asti ei aiheuta muutoksia materiaaleihin. Jotkut mittarivalmistajat takaavat nykyisten materiaalien kestävyuden aina 15 til-% etanolipitoisuuteen asti. Tätä asiaa ei kuitenkaan Biojaku-hankkeen puitteissa testattu. Etanolin määrän lisääntyessä (korkeaseosetanolipolttonesteet, KSEP) astuvat seuraavat rajoitukset voimaan.

Metallit

Seuraavia metalleja ei tule käyttää suuren etanolipitoisuuden polttoaineissa jatkuvassa kosketuksessa polttoaineeseen.

- sinkityt osat
- pinnoittamaton, seostamaton alumiini
- messinki, mitä ei ole inhiboitu sinkinkatoa vastaan

HUOM1! Höyry/täyttöputkissa seostetun/pinnoitetun alumiinin ja messinkiosien käyttö on mahdollista, mutta on suositeltavampaa käyttää tällöinkin kestävämpiä materiaaleja, esim. ruostumatonta terästä (304-tyyppiä).

HUOM2! Alumiinin anodisointi (eloksointi) antaa suojaavan pintakerroksen. Anodisointikerros on kuitenkin eriste, joten sitä käytettäessä on maadoitusten toimivuuteen kiinnitettävä erityistä huomiota.

Muovit ja kumit (elastomeerit)

Seuraavia muoveja/kumeja ei tule käyttää suuren etanolipitoisuuden polttoaineissa jatkuvassa kosketuksessa polttoaineeseen.

- ulkoisesti pehmitetty PVC (sähkökaapelit)
- polyeetteripohjainen polyuretaani
- polyamidi (nailon), ellei sitä ole luokiteltu polttoainekäyttöön
- musta tavallinen kumi

HUOM! Kestävienkin muovi- ja kumilaatujen kestävyudessa on eroja eri valmistajien tuotteiden kesken.

3.5.2 NExBTL-diesel

Materiaaleja, joita käytetään nykyisellään dieselpolttoaineen kanssa, voidaan käyttää myös NExBTL polttoaineen kanssa.

3.5.3 FAME-biodiesel

Varsinaisia materiaalimuutoksia ei välttämättä tarvitse tehdä. Elastomeeri/kumi-osissa ja erityisesti tasotiivisteissä on aineen voimakas pehmitinvaikutus kuitenkin otettava huomioon. Tämä edellyttäneee joko lyhyempää huoltoväliä suhteessa tavallista dieseliä käyttävien järjestelmien huoltoväleihin tai erilaisen materiaalin käyttöä.

FAME:n osalta on myös otettava huomioon seuraavat seikat:
-se voi muodostaa lakkamaisen kalvon joillekin metalleille (Cu, Fe)
-jos siihen pääsee sitoutumaan vettä, se voi tarjota suotuisat elinolosuhteet bakteerikasvustolle (biofouling).

4 Biopolttonesteiden syttymäriskit

4.1 Peruseriaatteen

Jotta polttoneste voi syttyä, tulee suhteellisen suuri energiamäärän olla varastoituneena ja purkautua pienellä syttymisvyöhykkeellä syttyvässä ilmapolttonesteseoksessa. Eli samanaikaisesti tulee olla läsnä polttoainetta ja happea (ilmaa) syttyvänä polttoneste-ilmaseoksena sekä seoksen sytyttävä energialähde. Tämä syttymislähde voi olla joko kuumuus (tuli) tai sähköstaattinen kipinä, jossa energia purkautuu lämpönä. Pienin mahdollinen energia, jonka täytyy purkautua, jotta syttyminen tapahtuu on polttoneste-ilma –seoksen minimisyttymisenergia, Minimum Ignition Energy (MIE).

Kun syttyvän aineen (polttonesteen) osuus ilmassa tulee riittävän pieneksi, seoksen syttymiseen tarvittava energia tulee niin suureksi, että se ei käytännössä ole realistinen. Tätä rajaa kutsutaan alemmaksi syttymisrajaksi. Vastaavalla tavalla voidaan määrittää ylempi syttymisraja, mitä suuremmalla syttyvän aineen pitoisuudella polttoneste-ilma seos on liian rikas syttyäkseen. Alue näiden rajojen välillä on syttymisalue, joka voidaan ilmoittaa syttyvän aineen pitoisuuksina (til-%) ilmassa. Koska höyryn pitoisuus nestemäisen pinnan yläpuolella riippuu nesteen lämpötilasta, syttymisrajoja voidaan myös käsitellä lämpötiloina, joilla kyllästetyn höyryn pitoisuus saavuttaa alemman ja ylempään syttymisrajan. Näin saadaan alempi ja ylempi syttymislämpötila. Alempana syttymisrajana voidaan pitää leimahduspistettä. Alemman syttymislämpötilan alapuolella seos on liian laiha syttyäkseen, kun taas ylempään syttymislämpötilan yläpuolella seos on liian rikas syttyäkseen.

Avotulen teko on ehdottomasti kiellettyä jakeluasemalla, terminaaleissa sekä niiden läheisyydessä. Siksi Biojakelu-hankkeessa keskityttiin tarkastelemaan sähköstaattista kipinää sytyttävänä energialähteenä. Kipinä voi lähteä viallisesta sähkölaitteesta tai paikallisen varausyliäämän äkillisestä purkauksesta (staattisen sähköpurkaus). Sähkövarausta syntyy aina kun kaksi eri väliainetta on toisiinsa nähden liikkeessä. Ellei syntynyt varaus pääse siirtymään maihin, varausta alkaa kerääntymään ja mahdollisuus sen hallitsemattomaan purkaukseen on olemassa. Varausta pääsee kerääntymään, mikäli maadoitukset eivät ole asianmukaisessa kunnossa. Maadoittamaton metallikappale on erityisen potentiaalinen sytyttävän sähköstaattisen kipinän lähde.

Bensiini on helposti syttyvä palava neste, joka syttymisherkkyyden osalta luokitellaan luokkaan IIA. Bensiinin turvallinen jakelu pohjautuu kokemuksen kautta kehittyneisiin määräyksiin ja suosituksiin. Etanoli luokitellaan syttymisriskien suhteen bensiiniä herkemäksi aineeksi luokkaan IIB, mikä tuo mukanaan joitain muutoksia nesteen käsittelyyn ja jakeluun suhteessa bensiinin jakeluun. Etanolibensiiniseos, jossa etanolin osuus on korkeintaan 90%, luokitellaan herkkyyden suhteen luokkaan IIA, mutta etanolin bensiiniä laajemman syttymisalueen vuoksi olosuhteet, joissa etanolibensiini voi syttyä, ovat laajemmat kuin bensiinillä (kts. taulukko 2).

Eetterien (MTBE, ETBE, TAME) syttymisrajat ovat varsin lähellä bensiinin vastaavia arvoja. Tästä syystä voidaan olettaa, että eetteribensiini (missä eetterikomponenttien osuus nesteen kokonaistilavuudesta on merkittävästi pienempi kuin bensiinin osuus) vastaa syttymisherkkyytensä suhteen ”puhdasta” bensiiniä käytännön kannalta riittävällä tarkkuudella.

Puhtaat biodieselit tai hydratut dieselit eivät syttymisherkkyyden suhteen eroa juurikaan tavanomaisesta dieselpolttonesteestä. Puhtaan dieselin leimahduspiste on korkea (>55 C) ja näin ollen syttymisriskit ovat bensiiniin verrattuna vähäiset. Tilanne kuitenkin muuttuu, jos dieselin seassa on alkoholia epäpuhtautena tai tietoisesti sekoitettuna merkittäviä määriä. Tällöin leimahduspiste laskee alkoholin johdosta voimakkaasti ja seoksesta tulee normaaliolosuhteissa helposti syttyvää. Tätä tilannetta ei Biojaku-hankkeessa tarkasteltu.

4.2 Koejärjestelyt

Hankkeen alussa tehty kirjallisuusselvitys biopolttonesteiden syttymisriskeistä antoi jonkin verran hyödyllistä tietoa, erityisesti E85 seokseen liittyen. Hankkeen kuluessa tämä tieto vielä lisääntyi, kun Ruotsissa tehty laaja tutkimus E85:n syttymisriskeistä valmistui ja tulokset saatiin hankkeen käyttöön (Persson et al.). Kirjallisuusselvitys kuitenkin jätti vielä paljon avoimia kysymyksiä, joihin haettiin vastausta käytännön kokein. Kokeiden suurin mielenkiinto oli kysymyksissä:

- Millä etanoli-bensiini seossuhteella tilanne muuttuu nykyisestä siten, että on tarvetta tehdä muutoksia nykykäytäntöihin?
- Mitä nämä muutokset ovat?

Kokeiden suurin mielenkiinto oli E10 ja E85 polttonesteseoksissa. Kirjallisuus ei antanut E10:n syttymisriskeistä juuri mitään tietoja. E85:n osalta kirjallisuuden antama tieto taasen ei ollut riittävän yksiselitteistä, joten asia oli syytä tutkia omin kokein. Tavallinen 95-oktaaninen bensiini oli testeissä mukana referenssinä. Osa kokeista tehtiin myös 22 til-% eettereitä sisältävälle bensiiniseokselle (BE+EE). Käytetyt seokset olivat Neste Oil Oyj:n toimittamia ja koostumukseltaan vastaavia kuin mitä käytettiin hankkeen materiaalitesteissä (Taulukko 4).

Biojaku-hankkeen syttymisriski-kokeet kohdistuivat kahteen osa-alueeseen: Polttonesteiden syttymisparametrien määrittämiseen, mitkä kokeet tehtiin SWISSI:n (Swiss Institute for Safety and Security) laboratoriossa, Sveitsissä, ja osin PTB:n (Physikalisch-Technische Bundesanstalt) laboratoriossa, Saksassa, sekä polttonesteen varautumiskokeisiin, mitkä tehtiin Autotankin jakelumittaritestipenkissä Tampereella. Syttymisparametrien määrittämiseksi mitattiin testattujen polttonesteiden höyrynpaine, minimisyttymisenergia sekä syttymisalue.

Polttonesteen varautumiskokeissa tutkittiin jakelumittarin eri komponenttien, suodattimien, imuputkien, letkujen sekä pumppausnopeuden vaikutusta polttonesteen varautumiseen. Lisäksi mitattiin polttonesteen sähkönjohtavuus. Polttonesteen varautuvuusmittaukset toteutettiin mittaamalla polttonesteen mukana siirtyvä sähkövaraus, kun polttoneste laskettiin jakelumittarista mittausastiaan, joka oli sähköstaattisessa mielessä tarkan varausmittauksen

mahdollistava ns. Faradayn kuppi ja joka simuloi henkilöauton polttoainetankkia. Tankkaaja oli maadoitettu samoin kuin mittausastia. Mittauksissa polttonesteet otettiin 50 l maadoitetuista tynnyreistä. Mittaussarjassa tehtiin n. 20 varausmittausta kullekin polttonesteelle. Siirryttäessä seoksesta toiseen, järjestelmä pumpattiin tyhjäksi edellisestä nesteestä ja huuhdeltiin uudella mitattavalla polttonesteellä.

Varautumismittausten tulostulkintaa varten mitatut varausarvot muutettiin laskennallisesti ekvivalenttiseksi energiaksi, joka olisi varastoitunut tyypilliseen henkilöautoon 50 l tankkausmäärällä tilanteessa, jossa auton maadoitus toimii puutteellisesti. Varastoitunutta energiaa verrattiin polttonesteen minimisyttymisenergiaan ja näin arvioitiin mahdollista syttymisriskiä.

Koejärjestelyt, samoin kuin tulokset, on raportoitu yksityiskohtaisemmin luottamuksellisissa tutkimusraporteissa VTT-R-00799-08 ja SWISSI 07.GL.021.307740.

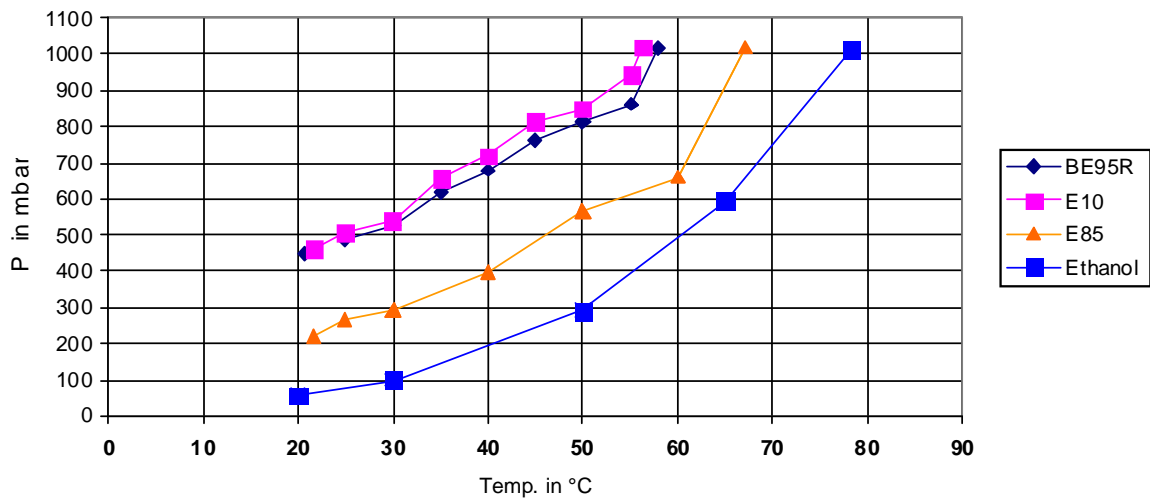
4.3 Tulokset

4.3.1 Syttymisparametrit

Syttymisparametrit (leimahduspiste, syttymisalue, MIE) sekä höyrynpaine määritettiin E10 ja E85 etanoli-bensiiniseoksille sekä 95-oktaaniselle bensiinille (BE95R), jotta nähtäisiin hyvin erot BE95R:n ja E10:n välillä. Eetteri-bensiiniseokselle ei syttymisparametrejä määritetty, koska tiedettiin ennalta, että ne ovat kohtuullisen lähellä bensiinin arvoja. Saadut tulokset on esitetty syttymisparametrien osalta taulukossa 6 ja höyrynpaineen osalta kuvassa 4. Tuloksiin on lisätty kirjallisuudesta saadut vastaavat arvot puhtaalle etanolille (Lähde: Nabert *et al.*).

Taulukko 6 BE95R:n, E10:n, E85:n ja puhtaan etanolin keskeiset syttymisparametrit

	BE95R	E10	E85	Etanoli
Leimahduspiste	< -30 °C	< -30 °C	< -30 °C	+12 °C
Alempi syttymisraja	1.0 til-%	1.3 til-%	3.0 til-%	3.1 til-%
Ylempi syttymisraja	5.8 til-%	6.8 til-%	11.5 til-%	27.7 til-%
Minimisyttymisenergia [mJ]	0.31 < MIE < 0.38	0.27 < MIE < 0.30	0.30 < MIE < 0.33	



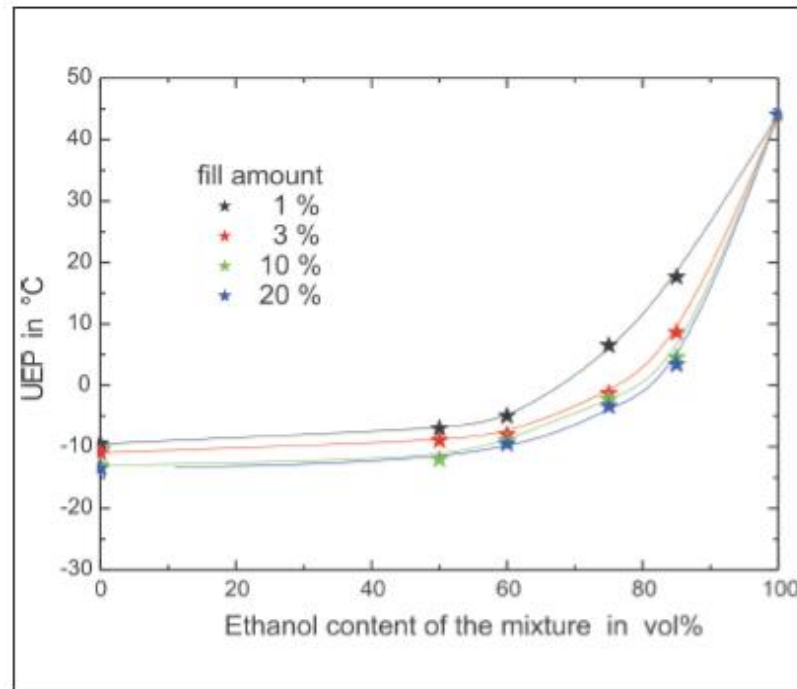
Kuva 4 BE95R:n, E10:n, E85:n ja etanolin höyrynpaine eri lämpötiloissa

Tuloksista nähdään, että etanolibensiinien E10 ja E85 minimisyttymisenergia on samaa tasoa kuin bensiinillä: kaikki ovat syttymisherkkiä palavia nesteitä, joita tulee käsitellä varovaisesti.

E10:n syttymisparametrit ovat lähellä bensiinin arvoja. Tämä merkitsee sitä, että E10:llä ei säiliön sisälle muodostu syttyvää polttoaine-ilmaseosta normaaliolosuhteissa, koska seos on liian rikas syttyäkseen. Sama pätee eetteribensiinille.

E85:n syttymisalue on laajempi kuin bensiinillä, muttei läheskään niin laaja, mitä voisi ajatella, jos katsoo pelkästään bensiinin ja 100% etanolin arvoja. Bensiinin höyrynpaine on siksi paljon korkeampi kuin etanolin, että valtaosa E85 höyrystä koostuu bensiinikomponenteista. Ruotsissa tehdyt tutkimustulokset tukevat tulosta (Persson *et al.*). Näin ollen bensiini – eikä etanoli – hallitsee ”tuoreen” E85:n syttymisominaisuuksia (”tuoreella” tarkoitetaan tässä vähän aikaa täysinäisessä säiliössä varastoituneena ollutta polttonesteseosta), eikä tilanne muutu syttymisriskien suhteen verrattuna bensiiniin: E85:n säiliön sisälle ei muodostu syttyvää polttoneste-ilmaseosta silloin, kun säiliössä on huomattava määrä nestettä jäljellä (yli 10-20 %, määrä riippuu seoksen höyrynpaineesta ja lämpötilasta).

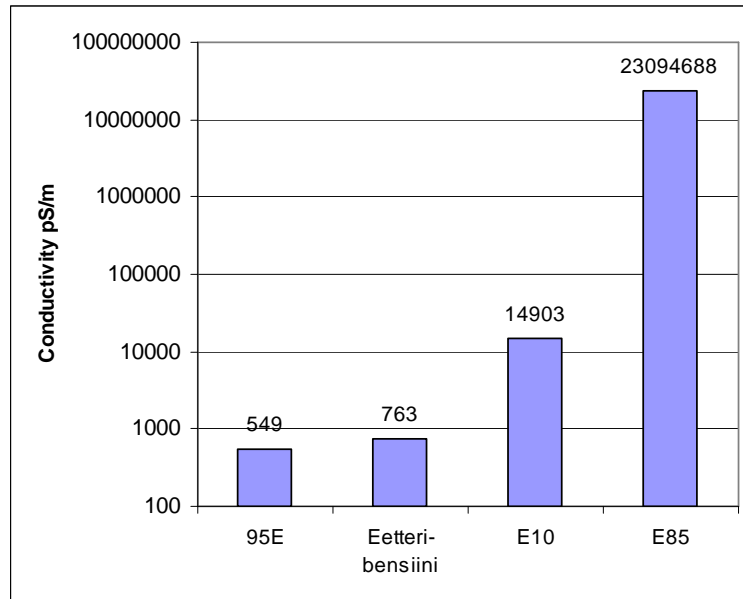
E85:n syttymisriskien suhteen tilanne kuitenkin muuttuu olennaisesti, jos säiliö on lähes tyhjä tai jos se on välillä ollut lämpimänä (esim. maan päällinen säiliö auringossa). Tällöin etanolin osuus E85:n höyryssä kasvaa ja seoksen syttymisparametrit lähestyvät etanolin arvoja. PTB:llä tehtyjen kokeiden mukaan, E85 säiliön sisällä on mahdollista olla syttyvä polttoneste-ilma seos silloin kun säiliön täyttöaste on alle 10-20 %. 1%:n täyttöasteella syttyvä seos voi olla mahdollinen vielä n. 20 °C lämpötilassa, kuva 5 (Brandes *et al.*). Kuvasta myös nähdään se, että ilmiö tulee esille vasta, kun polttonesteen etanolipitoisuus ylittää noin 60 til-%. Sitä alhaisemmilla etanolipitoisuuksilla etanolibensiiniseos on käytännön olosuhteissa liian rikas syttyäkseen.



Kuva 5 Ylemmän syttymispisteen riippuvuus etanoli-bensiiniseoksen etanolipitoisuudesta tankin eri täyttöasteilla (Lähde: Brandes et al.)

4.3.2 Polttonesteiden sähkönjohtavuus

Polttonesteiden sähkönjohtavuus on merkittävä tekijä polttonesteen varautumisessa silloin, kun järjestelmän maadoitukset ovat kunnossa. Varautuvuusmittauksissa olleiden polttonesteiden johtavuudet mitattiin standardin DIN 51412 mukaisella laitteistolla 21 °C:n lämpötilassa. Tulokset on esitetty kuvassa 6. Kokeissa olleen eetteribensiinin johtavuus ei juurikaan poikennut BE95R:n johtavuudesta. Sen sijaan 10 til-% etanolilisäys sai aikaan polttonesteseoksen sähkönjohtavuuden merkittävän kasvun. Kirjallisuudessa pidetään 1000 pS/m johtavuutta rajana, jonka ylitse mentäessä staattisen sähkön aiheuttamat riskit vähenevät merkittävästi lyhentyneen relaksaatioajan johdosta (Smallwood). E10:n johtavuus oli jo kertaluokan verran ylitse tämän raja-arvon – puhumattakaan E85:n hyvästä sähkönjohtokyvystä.



Kuva 6 BE95R:n, eetteribensiinin, E10:n ja E85:n sähkönjohtavuus

4.3.3 Polttonesteen varautuminen jakelumittarissa

Tavallisella BE95R bensiinillä suoritettu tankkaus synnytti suurimmillaan laskennallisesti henkilöauton koriin varastoituneen 2,5 mJ energian, joka verrattuna bensiinin 0,3 mJ:n minimisyttymisenergiaan on n. 8-kertainen. Eetteribensiiniseos varautui bensiiniä voimakkaammin, maksimiarvon ollessa n. 50-kertainen minimisyttymisenergiaan nähden. Tulokset ovat hyvin samankaltaisia saksalaisten tekemän tutkimuksen kanssa (Von Pidoll), jossa vastaavan tilanteen energiaksi saatiin bensiinillä 17 mJ. Näin ollen voidaan todeta, että vaikka eetteribensiini varautui merkittävästi enemmän kuin muut testissä olleet seokset sen varautuminen ei kuitenkaan ollut poikkeuksellisen voimakasta vaan vastaavia arvoja on todettu kaupallisilla bensiineillä.

Mitattaessa etanoli-bensiiniseoksia polttonesteen varautuminen aleni merkittävästi. E10:n kohdalla maksimienergia oli 0,016 mJ joka jää kauas polttonesteen minimisyttymisenergiasta. E85 ei varautunut kyseisellä jakelumittarilla (eli syntynyt varaus siirtyi järjestelmän maadoitusreittejä pitkin välittömästi maahan eikä kulkeutunut polttonesteen mukana mittaustastiaan).

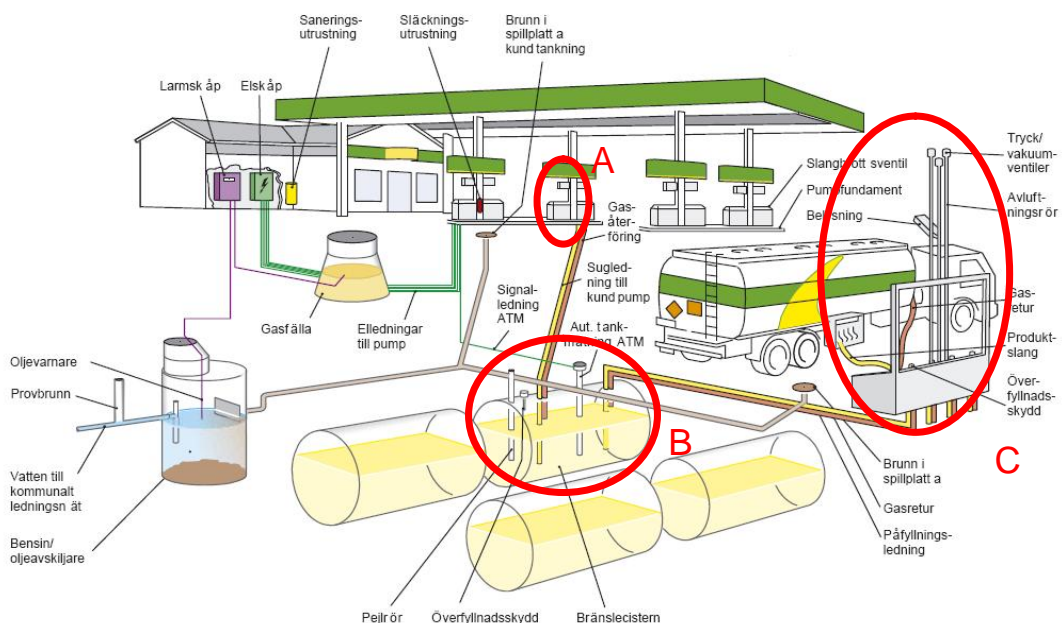
Jakelumittarin eri osista mittariletkun ja tankkauspistoolin muodostamalla kokonaisuudella oli hallitseva vaikutus tankkiin (mittauksissa astiaan) päätyvän polttonesteen varautumisessa (jos ei oteta lukuun itse polttonesteen ominaisuuksia). Kokeissa käytetty tankkausletku oli uusi. Vanhalla kuluneella letkulla, jonka sähkönjohtokyky on heikentynyt, varautuminen olisi todennäköisesti ollut voimakkaampaa. Tämän vuoksi tankkauspistoolin maadoituksen toimivuuteen tulee kiinnittää huomiota myös etanoli-bensiinijakelussa. Nykyiset, bensiinijakeluun tarkoitetut, maadoitusohjeet ovat näin ollen suositeltavia myös E10 ja KSEP-jakeluun.

Polttonesteen varautuminen imuputkessa ei ollut erityisen voimakasta millään tutkituista polttonesteistä. Tähän lienee pääsyyinä polttonesteen pieni virtausnopeus jakeluasemalla. Terminaaliympäristössä tilanne saattaa olla toinen.

4.4 Keskustelua

Syttymäriskien kannalta palavien polttonesteiden jakeluasemalta löytyy kolme aluetta, jotka ovat erityisen tarkastelun alla, kuva 7:

- Tankkauspistoolin ja tankin suuaukon muodostama vyöhyke
- Varastosäiliöt
- Säiliön täyttö- ja hengityspotkien suuaukkoja ympäröivä vyöhyke.



Kuva 7 Jakeluaseman rakenne ja syttymäriskien kannalta kriittiset alueet

Tankkauspistoolin ja tankin suuaukon muodostamalla vyöhykkeellä syttyvän polttoneste-ilma –pitoisuuden esiintyminen on todennäköistä normaalissa tankkaustoiminnassa. Etanolibensiiniseoksilla syttyvän vyöhykkeen tilavuus on suurempi kuin tavanomaisella bensiinillä. Syttyvän vyöhykkeen tilavuutta voidaan kuitenkin tehokkaasti pienentää ottamalla käyttöön II-vaiheen kaasujen talteenotto, mikä olisi suositeltava toimenpide KSEP-jakelumittareissa. BE95R ja eetteribensiini voivat varautua vaarallisen korkeasti muttei E10 eikä E85, mikäli järjestelmän maadoitukset ovat kunnossa.

Polttonesteen varastosäiliön osalta merkittävät syttymisriskit liittyvät E85 jakeluun ja tilanteisiin, joissa säiliö on lähes tyhjä täyttöasteen ollessa alle 10-20 %. Tällöin säiliön sisällä voi esiintyä syttyvä polttoneste-ilmaseos. Tällöin tulee kiinnittää erityinen huomio mahdollisten syttymälähteiden poistamiseen:

- sähköisten kipinälähteiden poistaminen panostamalla staattisen sähkön hallintaan ja sähkölaitteiden kunnan valvontaan

-ehkäistä ulkopuolisen syttymän leviäminen säiliön sisälle liekinpysäytin – elementin avulla sekä sijoittamalla säiliö maan alle.

Turvallisuutta voidaan myös lisätä pitämällä säiliö aina riittävän täynnä KSEP-polttonestettä. Tämä vaihtoehto edellyttää polttonesteen pinnan korkeuden aktiivista valvontaa.

Säiliön täyttö- ja ilmaputkien suuaukkoja ympäröivällä vyöhykkeellä syttyvän pitoisuuden esiintyminen on myös todennäköistä normaalissa säiliön täyttötoiminnessa. Tilanne on monessa suhteessa vastaava kuin kuvan 7 vyöhykkeellä A.

Biojakelu-hankkeen varautumiskokeiden tulosten tulkinnassa käytettiin apuna tavanomaisen henkilöauton laskennallista varautumista tankkaustilanteessa. Vastaavanlainen tarkastelu voidaan tehdä myös muille kohteille. Esimerkkinä metalliset polttoainekanisterit, joihin voi varastoitua huomattavan suuria energioita, jos niiden maadoitus ei toimi, koska niiden kapasitanssi on huomattavasti pienempi kuin auton tapauksessa. Pieni kapasitanssi mahdollistaa korkean potentiaalin ja sitä kautta suuren varastoituneen energian. Esimerkiksi 20 l maadoittamattomalle Jerry-kannulle saatiin laskennalliseksi maksimienergiaksi BE95R-polttonesteen tapauksessa 6,5 mJ. Tämä energia on korkeampi kuin henkilöauton koriin maksimissaan varastoitunut 2,5 mJ. E10 polttonesteellä Jerry-kannuun saatiin laskennallisesti maksimissaan vain 0,04 mJ, mikä on edelleen selvästi alle seoksen minimisyttymisenergian. Tämä seikka korostaa sitä, että syttymisriskien suhteen etanolibensiini on pieni askel turvallisempaan suuntaan silloin kun polttonesteen jakelu on muutoin hoidettu vastuullista toimintatapaa noudattaen.

4.5 Johtopäätökset

Biojakelu-hankeessa tehtyjen tulosten perusteella etanolibensiinin käyttöönotto on turvallisuuden suhteen askel turvallisempaan suuntaan suhteessa tavallisen bensiinin jakeluun silloin, kun polttonesteen jakelu toteutetaan vastuullista toimintatapaa ja ohjeita noudattaen.

KSEP-jakelussa tulee kuitenkin huomioida seuraavat turvallisuusnäkökulmat, jotta tämä askel turvallisempaan suuntaan toteutuisi:

- II-vaiheen kaasujen talteenottojärjestelmä tulisi ottaa käyttöön jakelumittareissa. Tällä tavalla saadaan tankin suualueella olevan syttyvän alueen tilavuus olennaisesti pienemmäksi. Kaasut suositellaan palautettavaksi KSEP-säiliöön, millä tavalla saadaan nostettua bensiinihöyryjen osuutta säiliön ilmatilassa. Jakelumittarin varustaminen liekinpysäytin-elementillä omalta osaltaan parantaisi turvallisuutta mahdollisessa vaaratilanteessa.
- Syttyvän polttoneste-ilma pitoisuuden esiintyminen KSEP-säiliössä tulee ehkäistä tai, vaihtoehtoisesti, ulkopuolisen syttymän tai kipinän eteneminen säiliöön tulee ehkäistä liekinpysäytin-elementin avulla. Syttyvän seoksen esiintyminen voidaan ehkäistä siten, että sijoitetaan KSEP-säiliö maan alle tasalämpöiseen paikkaan ja pidetään säiliön täyttöaste yli 10 % (sekä ohjataan bensiinihöyryt KSEP-säiliöön). Ellei syttyvän pitoisuuden esiintymistä säiliössä voida varmuudella eliminoida,

tulee syttymisriskien minimoimiseksi ilmaputki varustaa asianmukaisella liekinpysäytin-elementillä. Tässä tapauksessa myös I-vaiheen kaasun talteenoton kaasuputki olisi suositeltavaa varustaa liekinpysäytin-elementillä.

5 Muita turvallisuusnäkökulmia

5.1 KSEP-polttonestelaatujen merkintä

Korkeaseosetanolipolttonesteet on tarkoitettu käytettäväksi ajoneuvoissa, joiden materiaalit ja moottorin polttoainejärjestelmä on suunniteltu KSEP-käyttöä ajatellen (ns. FFV-autot). KSEP-polttonestettä ei suositella käytettäväksi tavanomaisissa autossa. Tästä syystä KSEP tulee merkitä selvästi (omalla värillä) mittariketillä ja täyttöpaikalla sekä pistoolijärjestys tulee vakioida jakelumittarissa.

5.2 Työhygieniä

Etanolin lisääminen bensiiniin lisää hieman eräiden bensiinin aineosien, kuten bentseenin, haihtuvuutta. Muutos ei kuitenkaan ole työhygieenisessä mielessä merkittävä. Etanoli itsessään on bensiiniin verrattuna ihmiselle vähemmän haitallinen. Näin ollen voidaan arvioida, että etanolibensiinijakelussa jakeluautojen kuljettajien ja huoltohenkilöiden altistuminen jää edelleen selvästi alle työhygieenisten viite- ja raja-arvojen. Tästä syystä etanolin lisääminen bensiiniin sekaan ei edellytä muutoksia nykyisiin bensiinihuurujen altistumisen torjuntatapoihin. Häiriötapausten varalle työntekijöillä tulisi olla käytettävissään tarkoituksenmukainen hengityksen suojain ja tarvittaessa suoja-asu.

5.3 Kokonaisuuden hallinta

Biojakelu-hanke antoi vastauksen kysymykseen, mitä muutoksia nykykäytäntöihin tulee tehdä, jotta biopolttonesteiden jakelu voidaan toteuttaa turvallisesti. Keskeisimmät muutokset tullaan julkaisemaan palavien nesteiden jakeluasemastandardin SFS 3352 liitteenä D: Erityisvaatimukset biopolttonesteiden jakeluasemalla. Jotta biopolttonesteiden turvallinen jakelu voidaan aidosti ja kattavasti toteuttaa, tieto muutoksista on saatava kaikille polttonestejakelun turvallisuuteen ja toimivuuteen vaikuttaville henkilöille kautta liiketoiminta-arvoketjun ja viranomaistahojen, käsittäen jakeluasemahenkilöstön, kuljetushenkilöstön, tuotevarastojen henkilöstön, viranomaiset, jakelu aseman asennus- ja huoltohenkilöstön. Tämä edellyttää koulutusta sekä yhteisistä pelisäännöistä sopimista. Hankkeen tuotokset toiminevat hyvänä avauksena tähän suuntaan.

6 Johtopäätökset

Tämä raportti on yhteenveto Tekesin tukeman yritysryhmähankkeen ”Biopolttonesteiden vaikutukset jakeluasemalaitteiden elinkaareen” keskeisistä tuloksista. Raportin painopiste on biopolttonesteiden jakelun turvallisuuteen liittyvissä kysymyksissä. Hankkeen kokeellisissa tutkimuksissa keskityttiin erityisesti tarkastelemaan polttonesteiden jakelussa käytettävien materiaalien yhteensopivuutta erilaisten biopolttonesteiden kanssa sekä arvioimaan biopolttonesteiden jakeluun liittyviä syttymisriskejä ja esittämään toimenpiteitä niiden minimoimiseksi.

Työ antoi varsin paljon suoria tai epäsuoria vastauksia liittyen hankkeen kannalta keskeisiin kysymyksiin:

- *Miten varmistetaan uusinvestointien käyttökelpoisuus pitkälle tulevaisuuteen?*
- *Miten varmistetaan tällä hetkellä käytössä olevien jakeluasemien turvallinen toiminta ja toimivuus biopolttoaineilla?*

Materiaalitestien johtopäätöksenä voidaan todeta, että etanolin lisääminen bensiiniin aina 10 til-% asti ei aiheuta muutoksia materiaaleihin. Etanolin määrän lisääntyessä (korkeaseospolttonesteet, KSEP) tilanne muuttuu. Seuraavia materiaaleja ei tule käyttää suuren etanolipitoisuuden polttonesteissä jatkuvassa kosketuksessa polttonesteeseen:

- sinkityt osat
- pinnoittamaton, seostamaton alumiini
- messinki, jota ei ole inhiboitu sinkinkatkoa vastaan
- ulkoisesti pehmitetty PVC (sähkökaapelit)
- polyeetteripohjainen polyuretaani
- polyamidi (nailon), ellei sitä ole luokiteltu polttoainekäyttöön
- musta tavallinen kumi

KSEP:tä kestävienkin muovi- ja kumilaatujen kestävyudessa on eroja eri valmistajien tuotteiden kesken.

Dieselpolttonesteiden osalta voidaan todeta, että materiaaleja, joita käytetään nykyisellään dieselpolttoaineen kanssa, voidaan käyttää myös NExBTL polttoaineen kanssa. FAME-biodieselillä sen sijaan on elastomeereihin (kumeihin) voimakkaasti pehmittävä vaikutus, mikä edellyttäne joko lyhyempää huoltoväliä suhteessa tavallista dieseliä käyttävien järjestelmien huoltoväleihin tai erilaisen materiaalin käyttöä. FAME voi lisäksi muodostaa lakkamaisen kalvon joillekin metalleille (Cu, Fe) ja, jos siihen pääsee sitoutumaan vettä, se voi tarjota suotuisat elinolosuhteet bakteerikasvustolle (biofouling).

Syttymäriskitarkastelujen perusteella etanolibensiinin käyttöönotto on turvallisuuden suhteen askel turvallisempaan suuntaan suhteessa tavallisen bensiinin jakeluun silloin, kun polttonesteen jakelu toteutetaan vastuullista toimintatapaa ja ohjeita noudattaen. KSEP-jakelussa tulee kuitenkin huomioida seuraavat turvallisuuskäsitteet, jotta tämä askel turvallisempaan suuntaan toteutuisi:

- II-vaiheen kaasujen talteenottojärjestelmä tulisi ottaa käyttöön jakelumittareissa
- KSEP-jakelumittari suositellaan varustettavaksi asianmukaisella liekinpysäytin-elementillä
- Syttyvän polttoneste-ilma pitoisuuden esiintyminen KSEP-säiliössä tulee ehkäistä sijoittamalla KSEP-säiliö tasalämpöiseen paikkaan maan alle ja pitämällä säiliön täyttöaste aina yli 10 %.
- Ellei KSEP-säiliön yli 10 % täyttöastetta voida luotettavasti taata, tulee säiliön ilmaputki varustaa asianmukaisella liekinpysäytin-elementillä.

Loppuyhteenvetona voidaan todeta, että Biojakelu-hankkeen antamien tulosten perusteella biopoltonesteiden käyttöönotto on kokonaisuutena nähtävä askeleena turvallisempaan suuntaan verrattaessa bensiinijakeluun. Bensiinin turvallinen jakelu on pitkän ajan myötä syntyneen kokemuksen tulosta. Biopoltonesteet tuovat näihin vakiintuneisiin käytäntöihin joitain muutoksia. Kun nämä muutokset saadaan vietyä käytäntöön, kaikki edellytykset biopoltonesteiden turvalliselle jakelulle ovat olemassa.

Lähdeviitteet

(Muut kuin internetviittaukset ja lehdistötiedotteet)

Blades, T. et al. Sustainable SunFuel from CHOREN's Carbo-V® Process. ISAF XV, September 2005, San Diego, California.

Brandes E, Frobese, D.H. and Mitu, M., Safety Characteristics of Ethanol / Automotive Petrol Mixtures, *Oil GAS European Magazine* 4/2006, pp. 199-202

English, E.W. EPA Region 3, Primer Ethanol, Material Compatibility, 2006 Ethanol Workshop, Oct. 3-4, 2006, Hagerstown, Maryland.

Nabert, K, Schön, G, Redeker, T, Sicherheitstechnische Kenngrößen brennbarer Gase und Dämpfe, Deutsche Eichverlag, 2004.

Nylynd, N._O. ym. Alcohols/ethers as oxygenates in diesel fuel: Properties of blended fuels and evaluation of practical experiences. IEA Advanced Motor Fuels. Annex XXVI. Final Report

Persson, H, Bremer P. Rosell, L, Arrhenius, K, Lindström K, Sammansättning och antändningsegenskaper hos bränsleångor i tankar innehållande E85, SP Rapport 2007:39, 2007.

Rantanen, L., Linnaila, R., Aakko, P. & Harju, T. NExBTL - Biodiesel fuel of the second generation. SAE Technical Paper 2005-01-3771

Rantanen-Kolehmainen, L. esitys Biojakelu-johtoryhmässä 8.11.2007; täydennys Mäkelä, M. 15.8.2008

Reynolds, R., Fuel specifications and fuel property issues and their potential impacts on the use of ethanol as a transportation fuel. Oak Ridge National Laboratory 2002.

Smallwood, Jeremy, Report on the risk of static ignition during vehicle refueling: A study of the available relevant research, The Institute of Petroleum, London, 2001.

von Pidoll, U., Kramer H., Bothe H., Avoidance of ignition of gasoline/air-mixtures during refueling of motor cars at filling station. Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft fuer Erdoel, Erdgas und Kohle, e.V., Hamburg, Germany, 1996.

von Pidoll, U., Kramer H., Bothe H., Avoidance of electrostatic hazards during refuelling of motorcars, *J. Electrostatics* 40&41, 1997, pp. 523-528