

Vurdering af MTBE og alternative additiver

- erfaringer, miljøvurdering og forsyningssikkerhed

Lizzi Andersen og Jette Bjerre Hansen
DHI - Institut for Vand og Miljø

Miljøprojekt **Nr. 1086** 2006
Teknologiudviklingsprogrammet for jord- og
grundvandsforurening

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling.

Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter.

Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Indhold

1	BAGGRUND	5
2	ANVENDELSE AF OKTAN-FREMMENDE ADDITIVER I BENZIN	7
3	INTERNATIONALE ERFARINGER MED FREMSTILLING OG ANVENDELSE AF HØJ OKTAN BENZIN	9
3.1	KRAV TIL BENZINSAMMENSÆTNING I FORSKELLIGE LANDE	9
3.2	TILSÆTNINGER TIL 95 OKTAN BENZIN I EU OG I LANDE OG STATER MED MTBE RESTRIKTIONER ELLER OVERVEJELSER HEROM	13
3.3	KRAV TIL BILERNES EMISSION SAMT BILINDUSTRIENS HOLDNING	17
4	EGENSKABER, MILJØ- OG SUNDHEDSEFFEKTER AF FORSKELLIGE BENZINSAMMENSÆTNINGER	20
4.1	OKTANTAL, AROMATINDHOLD, DAMPTRYK OG SVOVLINDHOLD I TYPISKE BENZINFRAKTIONER, - PRODUKTER OG TILSÆTNINGER	20
4.2	FYSISKE-KEMISKE DATA, TOKSICITET OG TYPISKE NEDBRYDNINGSDATA FOR ALTERNATIVE BENZINTILSÆTNINGER	24
4.2.1	<i>Nedbrydning i luft og vand</i>	26
4.2.2	<i>Toksicitet</i>	28
4.3	LUFT	30
4.3.1	<i>Erfaringer med iltholdige benzintilsætninger (oxygenater) til reduktion af luftforurening</i>	31
4.3.2	<i>Ændringer i udstødningsemissionen ved anvendelse af forskellige additiver</i>	32
4.3.3	<i>Forurening med oxygenater ved benzinpåfyldning</i>	34
4.3.4	<i>Forurening ved produktion af benzinen</i>	35
4.4	GRUNDVAND	35
4.4.1	<i>Udslip fra opgraderede underjordiske tankanlæg</i>	35
4.4.2	<i>Spredning til / i grundvand</i>	38
4.4.3	<i>Oprensning</i>	46
5	FORSYNINGSSIKKERHED OG ØKONOMI	52
5.1	BENZINKOMPONENTER OG ADDITIVER, PRODUKTION OG BEHOV	52
5.1.1	<i>Specifikke vurderinger af mulighederne for at erstatte MTBE med ethanol eller oxygenatfri benzin i forskellige stater i USA</i>	57
5.2	ØKONOMI	65
5.3	TEKNISKE KRAV TIL DISTRIBUTIONSSYSTEMER VED ÆNDRET BENZINSAMMENSÆTNING	67
6	OPSAMLING OG VURDERING	69
7	REFERENCER	77
	BILAG	85
Bilag A	Fysiske / kemiske data, nedbrydningsdata	
Bilag B	Sundhedsdata	

1 Baggrund

I forbrændingsmotorer vil de fleste kvaliteter af råbenzin forårsage ”bankning”, d.v.s. uønskede småeksplosioner under kompression af benzinen i motoren. For at undgå dette skal råbenzinens sammensætning modificeres, og/eller der skal tilsættes særlige stoffer til benzinen. Jo mindre bankning en benzinsammensætning forårsager, jo højere oktantal har den. Traditionelt anvendtes forskellige blyforbindelser som tilsætningsstof for at undgå bankning. Da man i midten af 80’erne ønskede at fjerne bly fra benzinen, blev MTBE (Methyl Tert Butyl Ether) et af de væsentligste erstatningsadditiver. I USA er bl.a. MTBE sammen med andre iltholdige additiver (oxygenater) også tilsat benzinen for at sikre en bedre forbrænding og dermed et lavere udslip til luften af flygtige organiske kulstofforbindelser (VOC), som bl.a. bidrager til ozondannelsen.

MTBE viste sig dog at have andre uheldige miljøegenskaber (høj opløselighed, lav nedbrydelighed og lav smags- og lugtgrænse), og via udvikling af raffinaderiernes processer er det de senere år lykkedes at reducere det nødvendige indhold af MTBE i benzin af forskellig type ganske væsentligt. Gennem frivillige aftaler mellem de selskaber, der er repræsenteret i oliebranchen, har det været aftalt, at der siden 1. januar 2001 ikke skal tilsættes MTBE til 92 og 95 oktan benzin, og at indholdet i 98 oktan benzin er blevet reduceret mest muligt. Samtidigt er antallet af salgssteder for 98 oktan benzin blevet reduceret, idet en undersøgelse (udført for Oliebranchens Fællesrepræsentation af Teknologisk Institut, ikke offentlig) viste, at kun ca. 2 % af den samlede danske bilpark behøvede 98 oktan benzin. I 2004 udgjorde salget af 98 oktan benzin mindre end 2 % af det samlede benzinsalg.

Fra 2005 har implementeringen af et nyt EU direktiv vedr. sammensætningen af motorbrændstoffer krævet en reduktion af en anden komponent i benzinen, nemlig aromaterne, som skal reduceres fra et indhold på max 42 % af benzinen til max. 35 %. En måde at opnå dette på kunne være ved at genindføre tilsætning af MTBE til 95 oktan benzin (som i 2004 udgjorde ca. 80 % af benzinsalget). Samtidigt er det muligt, at andelen af biler, der kræver 98 % benzin, vil stige med udviklingen af nye motortyper, der kører optimalt med høj oktan benzin. Risikoen for grundvandsforurening med MTBE fremover skulle imidlertid i princippet være væsentligt reduceret p.g.a. skrappe krav til udformning af benzintanke og påfyldningssystemer.

For at opnå et bedre vidensgrundlag om benzinadditiver iværksatte Miljøstyrelsen derfor i 2003 nærværende projekt, som blev afsluttet i 2004. Formålet var at indhente, sammenstille og vurdere oplysninger med følgende overordnede indhold:

1. Indsamling af udenlandske erfaringer om fremstillingen af høj oktan benzin og erfaringer om brugen af høj oktan benzin, herunder sammensætningen og valg af tilsætningsstoffer samt forureningssituationen.
2. Miljøvurdering af forskellige benzinsammensætninger.
3. Forsyningssikkerhed og økonomi.

Projektet har taget udgangspunkt i tilgængelige internationale vurderinger af sammenhængen imellem benzin-sammensætning og de tekniske, økonomiske og miljømæssige forhold, særligt som opnået i lande og stater med restriktioner m.h.t. indhold af MTBE i benzin. Udover almindelig informationssøgning har der været taget kontakt til personer hos relevante miljømyndigheder, samt andre personer som informationssøgningen har peget på som havende tidligere udført eller værende i gang med studier af lignende art, ligesom internationale kilder i oliebranchen har været kontaktet vedr. specifikke oplysninger.

Af de oktan-fremmende stoffer samt andre relevante benzinkomponenter er der set på såvel MTBE, ETBE, TAME, DIPE, TMA, ethanol, isopropanol samt alkylater, som f.eks. som iso-oktan, idet der dog er en væsentlig variation i omfanget af foreliggende informationer om de enkelte stoffer eller stofgrupper.

2 Anvendelse af oktan-fremmende additiver i benzin

I 1970'erne var der en stigende opmærksomhed på de miljømæssige problemstillinger, der knyttede sig til anvendelsen af blyholdige oktan-fremmere i benzin. Samtidigt var der et stigende fokus på den øgede luftforurening fra transportsektoren. Første skridt mod at reducere luftforureningerne var at indføre katalysatorer i bilerne, og disse kan ikke fungere, hvis benzinen indeholder bly. Det var derfor nødvendigt at finde nye oktan-fremmende additiver, hvilket førte til udpegning/udvikling af forskellige ætere, alkoholer samt MMT (indeholder mangan) og det jernholdige ferrocen som mulige erstatninger for bly. MTBE blev dog hurtigt et af de generelt mest foretrukne additiver.

Årsagen til brug af oxygenater i benzin er forskellig i USA og Europa. I USA tilsættes oxygenater for at reducere VOC-emissionen fra biler, hvorimod man i Europa tilsætter oxygenater for at forhøje oktantallet i benzin og diesel. Dette betyder at oxygenat-indholdet i Europa generelt er lavere og mere ensartet end i USA (Finland er dog en undtagelse) (Smith et al., 2002).

Oxygenater falder generelt i 2 kategorier: ætere og alkoholer. MTBE er det mest anvendte æterbaserede oxygenat, og ETBE og TAME er andre anvendte ætere. Det mest anvendte alkoholbaserede oxygenat er ethanol, som jo også anvendes i spiritus. Til brændselsbrug denatureres ethanol, så den ikke kan drikkes. Udover ethanol har også methanol, en række propanoler og TBA (tert-butyl alkohol) været under overvejelser som oxygenater.

MTBE er klart det mest almindelige benzin oxygenat i Europa i dag, men også både TAME og ETBE anvendes i betydelige mængder. Brugen af ethanol er endnu ikke særlig udbredt i Europa (Smith et al., 2002).

TAME anvendes en del i USA som supplement til MTBE i "Reformulated Gasoline, RFG" og anvendes også som oktan-fremmer i Europa (Environment Australia, 2000).

ETBE er udbredt som additiv både i USA og Europa (Rusland, Frankrig og ikke mindst Italien). Der er en udbredt anvendelse af ETBE i Italien, hvor indholdet i benzinen ligger på ca. 5 %, hvilket er dobbelt så højt som indholdet af MTBE. Den primære årsag er, at ETBE kan fremstilles ud fra bio-ethanol, er en bedre blande-komponent i benzin end ethanol, og dette også fremmer andelen af biobrændsel i transportsektoren. Sidste punkt har været på EU's dagsorden vedr. fornyelige brændsler. Der er bl.a. kommet et EU direktiv om fremme af en øget andel af biobrændsler i transportsektoren.

Iso-propyl alkohol (isopropanol) er et accepteret additiv til Euro 3 og Euro 4 benziner.

Alkylater er ikke additiver, men en forarbejdet benzinkomponent bestående af forgrenede alkaner, hovedsageligt med 6 til 9 kulstofatomer som f.eks. iso-oktan (2,2,4-trimethylpentan). Alkylat er gennem mange år blevet anvendt som

komponent i benzin og diesel. Afhængigt af produktionsmetoden er det fundet, at typisk alkylat indeholder 26% iso-oktan og ca. 25% andre alkylerede oktaner. Alkylater fremstilles og bruges specifikt med henblik på at producere benzin med et højt oktantal og lav miljøpåvirkning. Alkylering er den raffineringsproces, som fremstiller alkylater ud fra f.eks. iso-butan og forskellige olefiner (f.eks. propylen og butylen) gennem at kontrollere temperaturen og trykket under tilstedeværelse af en katalysator med lavt pH, sædvanligvis svovlsyre eller flussyre. Olefinerne fremstilles ved hjælp af FCC-processen (Fluid Catalytic Cracking) ud fra råolie. Tuningen af FCC-processen er det, der afgør hvor stor en mængde alkylat, der kan fremstilles. Iso-oktan handles særskilt som alkylat og er en central komponent i produktionen af høj oktan benzin med lavt indhold af benzen og svovl.

Af andre traditionelle benzinkomponenter der anvendes specifikt som oktan-fremmere kan nævnes toluen, mens benzen ønskes minimeret p.g.a. sine cancerogene egenskaber og xylen p.g.a. sin reaktive atmosfære kemi.

Tabel 2.1 Liste over de mest almindelige additiver m.m.

Ætere	
MTBE	methyl tert-butyl ether
TAME	Tert-amyl methyl ether
ETBE	ethyl tert-butyl ether
DIPE	Dis iso-propyl ether
Alkoholer	
Methanol	
Ethanol	
Isopropanol	
n-butanol	
iso-butanol	
sec-butanol	
tert-pentanol	tert-amyl alkohol
TBA	tert-butyl alkohol
Alkylat	Forgrenede C6 til C9 forbindelser
Iso-oktan	

MTBE er siden 1979 anvendt i USA som oktan-fremmer. Siden 1992 er MTBE anvendt i højere koncentrationer i benzin for at opfylde den føderale lovgivning om renere luft (1990 Clean Air Act (CAA) Amendments). Heri fastslås, at benzin i visse dele af USA skal indeholde min 2 % ilt for herigennem at sikre en bedre forbrænding og derved et mindre udslip af VOC (og dermed mindre smogdannelse). Oxygen optimerer oxidationen under forbrænding, hvilket giver en mere fuldstændig forbrænding. Derudover vil en tilsætning af ilt fortynde indholdet af skadelige aromater som benzen, men også svovlindholdet kan reduceres.

MTBE er i vid udstrækning blevet anvendt som den foretrukne iltkilde p.g.a. gode blandeegenskaber og en rimelig økonomi.

3 Internationale erfaringer med fremstilling og anvendelse af højt oktan benzin

Ser man på, hvorledes benzin er sammensat i USA og Europa er der som nævnt væsentlige variationer. Dette er betinget af, at kravene til benzinen er fremsat ud fra forskellige udgangspunkter med hensyn til, hvilke dele af miljøet man har ønsket at beskytte (eksempelvis vand eller luft), hvilke forureningskomponenter man har ønsket primært at reducere og med hvilke midler. Dette hænger formentlig også sammen med det historiske tidspunkt en regulering af benzin-sammensætningen og forureningspåvirkningen fra transportsektoren er blevet foretaget på. Selv inden for områder, hvor det overordnede udgangspunkt har været det samme, er der variationer lande/stater i mellem, som således må afspejle vilkårene for benzin- og additivproduktionen og/eller importen heraf, større eller mindre indflydelse fra bilindustrien, andre industrisektors relative betydning m.m.

På baggrund af en række foreliggende studier samt tilgængelige oplysninger fra enkeltlande er der i nærværende kapitel givet information om:

- krav til sammensætning af benzin og emission fra bilmotorer.
- typiske benzinsammensætninger.

Efterfølgende er givet en kort gennemgang af situationen i enkelte lande og stater samt de væsentligste årsager hertil.

3.1 Krav til benzinsammensætning i forskellige lande

I Europa steg transportsektorens bidrag til CO₂ emissionen fra 19% i 1985 til 26 % i 1995. EUs transportrelaterede emission udgør p.t. ca. 3,5 % af verdens samlede CO₂-emission. Heraf står privatbilerne for halvdelen (EU kommissionen, 2004).

Emission fra bilmotorer har været reguleret i EU siden Motorkøretøjsdirektivet fra 1970. Reguleringen er sket både via krav til bilernes emissioner og via krav til brændstofferne sammensætning, se tabel 3.1. Kravene medfører udover de direkte krav til brændstofsammensætningen, som vil afspejle sig i bilernes emissioner, både indirekte krav til tekniske begrænsninger af emissionerne (f.eks. v.h.a. katalysatorer og elektronisk styring af forbrændingen) og til forbrændings-effektiviteten (hvor det sidste især har betydning for CO₂ emissionen). Aktuelt er der således indgået aftaler med den europæiske, japanske og koreanske bilindustri om, at det gennemsnitlige udslip af CO₂ fra nye personbiler skal være reduceret til 140 g/km i 2008/2009. Dette svarer til en benzineffektivitet på 17 km/l.

I Sverige skal "bydiesel" allerede nu overholde svovlkravet på 50 ppm svarende til EU-kravet i 2005. I Tyskland, Holland, Belgien og Storbritannien forsøges anvendelse af benzin og diesel med lavt svovlindhold fremmet ved at sænke afgiften på disse typer brændstof.

EU indførte i 2003 krav til indførsel af mulighed for at købe "svovlfri" brændstoffer, d.v.s. benzin og diesel med under 10 ppm svovl fra 1. januar 2005, samt at alt brændstof skal overholde denne grænse fra 1. januar 2009 (svarende til introduktionen af Euro 4 biler på markedet).

I forbindelse med forhandlingerne op til det senest reviderede brændstofdirektiv konkluderede kommissionen, at tilsætning af MTBE kunne være ønskelig ud fra et luftforureningsmæssigt synspunkt. En vurdering af risikoen for grundvand som følge af anvendelsen af MTBE blev anvist med henvisning til en konsulentrapport, hvor det konkluderes, at risikoen for forurening med MTBE er usandsynlig, såfremt reglerne for anlæg og drift af underjordiske tanke håndhæves strengt. På den baggrund vil man ikke ændre specifikationen, som tillader op til 15 % MTBE i benzin (Udenrigsministeriet, 2001). Det er kommissionens opfattelse, at beskyttelse af grundvandet skal ske indenfor rammerne af vandrammedirektivet.

Nedenstående tabel viser krav til kvalitet af benzin i hhv. EU (år 2005) og USA. Kriterierne for USA, som er indeholdt i tabellen er den absolutte grænseværdi (Absolut limit eller cap: Krav som en parameter ikke må overskride i den færdigforarbejdede benzin på noget tidspunkt i distributionssystemet). Herudover er der også ofte fastsat krav til gennemsnitsværdier eller lignende.

Undtaget EU-direktivets krav om maksimalt damptryk på 60 kPa er Sverige, England og Finland, som har arktisk klima. Årsagen til undtagelsen er, at damptrykket skal være på et vist niveau for at undgå motortekniske problemer ved de lave temperaturer. Samtidig kan der opstå eksplosionsfare hvis damptrykket er for lavt ved lave temperaturer.

Tabel 3.1. Krav til kvaliteten af benzin (bl.a. Miljøministeriet, 2003; Svensk författningssamling, 2001))

Parameter	Danmark a) (fra 2005)	USA		
Benzintype	95*	Federal RFG, Phase 2 b)	CaRFG-2 c)	CaRFG-3 d)
Damptryk, kPa (sommer) **	max 60	6,7 PSI, gns.	max 7 psi (max 48 kPa)	6.4 –7.2 psi
Destillation fordampet v. 100 C, % v/v fordampet v. 150 C, % v/v	min 46 min 70		T50 = 220 F (104 C) e) T90 = 330 F (166 C) f)	T50 = 220 F (104 C) e) T90 = 330 F (166 C) f)
Kulbrinter, % v/v: olefiner aromater benzen	max 18 max 35 max 1	max 25 max 1	max 10 max 30 max 1,2	max 10 max 35 max 0,8
Iltindhold, vægt. %	max 2,7	min 2,0 g) max 3,5	max 2,7	0 - max 3,7 for benzin med max 3,5 % ethanol
Oxygenater, % v/v methanol ethanol isopropanol TBA iso-butanol ætere (MTBE) andre oxygenater	max 3 max 5 max 10 max 7 max 10 max 15 max 10			0 ved udgangen af 2002
Svovl, max. ppm	50 h)		max 80	60/30 i)

a) svarer til EU 2005

b) Implementeret fra Januar 2000, udover kravene til brændstoffet skal anvendelsen medføre en reduktion af den samlede emission fra bilerne, der anvender det, på 27,4 % VOC, 6,8 % NOx og 21,5 % Toxics i forhold til emissionen i 1990.

c) Californien April 1996

d) Californien fra 2000. CaRFG 3 er designet til at eliminere brugen af MTBE uden at gå på kompromis med luftkvaliteten opnået i programmet CaRFG2.

e) T50 svarer til den temperatur hvor 50 % v/v er fordampet

f) T90 svarer til den temperatur hvor 90 % v/v er fordampet

g) Kravet om min. 2 % ilt svare til min. 11 % MTBE eller min. 6 % ethanol

h) Fra 2005 skal brændstoffer med max. 10 ppm S være geografisk afbalanceret tilgængeligt. Fra 2009 skal alt brændstof være max. 10 ppm

i) 60 pr 31 dec. 2002 og 30 pr. 31 dec. 2004

* Benzin med højere eller lavere oktantal kan markedsføres, men der skal minimum være 1 stander med 95 oktan på hver station

** Sommerperioden er defineret som 1. juni til 31. august. I lande med arktisk klima (f.eks. Sverige, Finland og England) gælder 70 kPa.

I tabel 3.2 er givet en sammenstilling af svovlgrænser i Europa, USA og Australien.

Tabel 3.2 Fremtidige grænser for svovlindhold i benzin, ppm

USA		E U		Australien	
Grænse-værdi	Dato	Grænse-værdi	Dato	Grænse-værdi	Dato
30	Phase-in 2004- 2006	50 10	1/1/2005 1/1/2009	500 a) 150 b) 150 c)	Nuværende Nuværende 1/1/2005

a) For blyfri benzin.

b) For premium blyfri benzin.

c) For al benzin.

Kilder: **USA:** U.S. Environmental Protection Agency, "Control of Air Pollution from New Motor Vehicles: Tier 2 Motor Vehicle Emission Standards and Gasoline Control Requirements," Federal Register (February 10, 2000).

EU: European Parliament, Directive 98/70/EC, Official Journal L 350 (December 28, 1998); and "EU Slashes Sulphur Content in Road Fuels from 2005," Reuters News Service Planet Ark (February 3, 2003), web site www.planetark.com/dailynewsstory.cfm?newsid=19675&newsdate=03-Feb-2003.

Australien: Attorney General's Department, Office of Legislative Drafting, "Fuel Standards Quality Act of 2000: Fuel Standards (Diesel and Petrol)" (October 8, 2001).

I Sverige er der også opstillet krav til alkylatbenzin, som er en særlig ren benzin uden oxygenater, der anvendes til motorplæneklippere, bådmotorer og lignende, der ikke i samme omfang som biler har emissionsreducerende udstyr se tabel 3.3

Tabel 3.3 Svenske krav til Alkylatbenzin, Miljøklasse 1

Parameter	Sverige
Oktantal	Miljøklasse 1
Damptryk, kPa (sommer)	max 70
Destillation fordampet v. 100 C, % v/v fordampet v. 100 C, % v/v fordampet v. 180 C, % v/v	min 46 max 72 min. 95
Kulbrinter, % v/v: Olefiner Aromater Benzen Cycloalkaner n-hexan	max 0,5 max 0,5 max 0,1 0,5 0,5
Svovl, max. ppm	max 50
Densitet v. 15 C, kg/m ³	680 - 720

I 2003 har EU-kommissionen vedtaget et direktiv vedrørende fremme af anvendelse af biobrændstoffer og andre fornyelige brændstoffer til transport. Dette direktiv kan få indflydelse på den fremtidige tilsætning af ethanol eller f.eks. ETBE til benzin. Direktivet fastslår, at medlemsstaterne pr. 31 december 2005 bør sikre en minimumsandel af biobrændstoffer m.m. med en referenceværdi for dette mål på 2 % beregnet på grundlag af energiindhold af al benzin og diesel, der markedsføres til transport på deres område. Per 31. december 2010 bør denne referenceværdi være på 5,75 %. Biobrændstofferne kan dels foreligge som rene biobrændstoffer eller som iblanding i traditionel benzin og diesel i henhold til de krav, der gælder for disse produkter, eller som ETBE, hvor volumenandelen der beregnes som biobrændstof er 47 %.

Udviklingen med større tilsætning af additiver til benzin blev i USA som sagt sat i gang i 1990 med vedtagelsen af "Clean Air Act Amendments". Heri blev defineret to nye brændstoftyper, som skulle anvendes, hvor luftforureningen var høj: "Oxyfuels" med højt indhold af ilt og "Reformulated Gasoline". Fra 1992 blev "Winter Oxyfuel", en benzin, der indeholder 2,7 w/w % oxygen, anvendt i de kolde måneder i 38 af 41 byer, hvor CO indholdet i luften overskred luftkvalitetskriteriet. Anvendelsen rakte typisk mellem 5 og 7 vintermåneder.

Siden 1995 har Californiens energikommision og miljøstyrelse krævet brug af reformuleret benzin (RFG) året rundt i byer med høje niveauer af smog. RFG indeholder min. 2% oxygen, f.eks. som 11 % MTBE, og er specielt blandet, så det har færre forurenende forbindelser end almindeligt benzin. Dette betyder, at 30 – 35 % af benzinen i USA i slutningen af 90'erne var tilsat oxygenater og heraf indeholder 87% MTBE. Det føderale RFG program indeholder udover krav til benzinen krav til reduktionen af luftforureningen i forhold til niveauet i 1990. Phase 2 af programmet blev igangsat i 2000 med forstærkede krav til forurenings reduktionen.

I USA er der generelt en lempelse af kravet til damptryk, hvis benzinen indeholder ethanol. Dette gælder dog ikke for føderal RFG-benzin, hvorimod en lempelse (fra 6.4 psi til 7,2 psi) er medtaget i kravene til CaRFG –3. Dette giver dog stadig et resulterende damptryk, der er lavere end EUs.

3.2 Tilsætninger til 95 oktan benzin i EU og i lande og stater med MTBE restriktioner eller overvejelser herom

I 1997 anvendtes i **USA** mere end 5 gange så meget MTBE end ethanol, mens de øvrige oxygenater (TAME, ETBE, DIPE, methanol og TBA) kun blev anvendt i meget få % af den samlede benzinmængde (Bauman, 2000). 70 % af al benzin solgt i Californien var RFG benzin i 2000. I nordøststaterne er 75 % af den solgte benzin føderal RFG-benzin, og disse stater anvender i dag 43 % af USA's MTBE-forbrug. De føderale krav til RFG benzin blev strammet i 2000 (Simeroth, 2001), og i 2004 skal svovlindholdet begrænses yderligere til mindst 30 ppm.

US EPA fastslog, at MTBE var det eneste oxygenat, som ikke førte til en stigning i NO_x emissionen, hvilket medførte, at det blev det oxygenat, som blev anvendt i mere end 95 % af tilfældene.

De nærmere krav til sammensætning af californisk RFG2 fremgår af nedenstående tabel 3.4, se også tabel 3.1.

Tabel 3.4 Typisk sammensætning af CaRFG2 (efter Simeroth, 2001)

	Før CaRFG2	Flat Limit	Gennemsnit	Maximum
RVP, psi	7,8	7,0	-	7,0
Svovl, ppm	150	40	20	80
Aromater, %	32	25	22	30
Benzen, %	2,0	1,0	0,8	1,2
Olefiner, %	9,9	6,0	4,0	10,0
Ilt, vægt %	0	1,8 – 2,2	-	1,8** - 2,7
T90, F	330	300	290*	330
T50, F	220	210	200	220

* på raffinaderiet: 310 F

** Kun om vinteren

*** RVP = Reid Vapor Pressure, damptrykket målt i psi (pound per square inch), en betegnelse og en enhed ofte anvendt i forbindelse med oliekomponenter og produkter.

Benzinforbruget i Californien lå i 2003 på mellem 15,6 og 16 milliarder gallons og er steget med 20 % siden 1990. Forbruget forventes fremover at stige med mellem 1,6 og 3 % om året (Simeroth, 2001; Schremp, 2003). Der anvendtes tidligere 1,4 milliarder gallon MTBE i Californien om året. Gennemsnitsindholdet af MTBE i hele benzinmængden lå frem til omkring årtusindskiftet på mere end 9 %. Ethanol anvendes (2002) kun i ca. 100 millioner gallons.

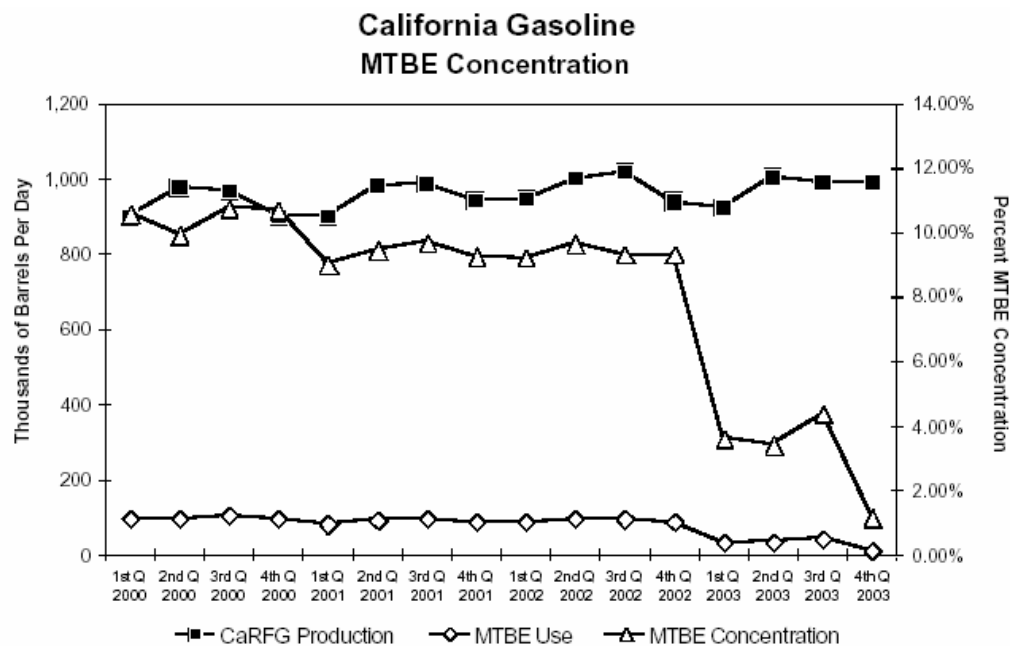
På trods af reduktion i bilernes bidrag til luftforureningen i USA står biltrafikken stadig for 56 % af CO-emissionen, 30 % VOC-emissionen og 32 % af NO_x-emissionen, 1998 – tal. Til gengæld er blybidraget fra bilerne reduceret til mindre end 1 % i forhold til 82 % 1980 (MECA, 2003).

Der er i Californien udført en række studier vedrørende mulighederne for at udfase MTBE. Studierne har skullet belyse omkostningerne samt risikoen for mennesker og miljø ved fortsat brug af MTBE. Bl.a. på denne baggrund besluttede man i 1999, at MTBE skulle være udfaset med udgangen af 2002, og at ethanol fremover ville være det eneste tilladte oxygenat i benzin. Samtidigt ændrede Californiens Air Resources Board (ARB) benzinspecifikationerne (se tabel 3.1). Det var forventningen, at de nye specifikationer ville medføre øget brug af ethanol og alkylat, men at blandinger i øvrigt ville svare den hidtidige. I øvrigt var formålet at forhindre nye grundvandsforureninger med MTBE, medføre mindre grundvandsforurening med benzen, reducere forureningen med NO_x og toksiske luftforureningskomponenter uden en forøgelse af drivhusgasemissionen (Simeroth, 2001). Se endvidere kapitel 5 for en nærmere beskrivelse af vurderingerne med hensyn til forsyning og økonomi, som er blevet foretaget i Californien.

Forbruget af MTBE i benzin har generelt været faldende i Californien i de senere, hvilket fremgår af nedenstående fig. 3.1 (Schremp, 2003).

US EPA afviste i 2001 Californiens anmodning om at fravige kravet til iltindhold, som lyder: 70 % af statens benzin skal indeholde oxygenat, og det skal stige til 80 % i 2003.

Dette førte til at Californiens Air Resources Board lagde sag an mod EPA. Sagen blev afgjort i juli 2003 ved den føderale appeldomstol, som gav Californien medhold. Delstatsregeringen besluttede i mens sagen kørte at udskyde udfasningen af MTBE til 1. januar 2004, hvor den trådte i kraft.



Figur 3.1 Ændring i koncentration af MTBE i californisk benzin samt samlet MTBE forbrug, Schremp (2003).

I **Sverige** indeholder benzinen i gennemsnit mindre end 1 % MTBE. 98 oktan benzin, som udgør 13 % af benzinsalget (faldende) indeholder 6,4 % MTBE, mens 95 oktan stort set ikke indeholder MTBE. 75 – 80 % af benzinen indeholder op til 5 % ethanol, fortrinsvist 95 oktan benzin (Tamm, 2004).

De er i dag ved at implementere EU's direktiv om non-fosile brændstoffer, hvor målet er at man i år 2005 har erstattet 3% af benzin og dieselforbruget med non-fosilt brændstof, som i Sverige vil være ethanol.

Fra vinteren 2003/2004 blander brændstoffabrikantene 5% ethanol i brændstoffet; dette har været gjort i Østverige siden 2001. Det menes ikke, at Sverige vil få problemer med at overholde kravet til RVP på 60 kPa. (Björnell, 2004).

Det er Naturvårdsverkets holdning, at Sverige har nogle gode foranstaltninger i form af holdbare tanke, og at der kun har været meget få udslip af benzin fra tankene. Der er dog ikke nogen tilgængelige oplysninger herom. Som det er nu, vurderes lugten af grundvandet til at være en form for "warning system". Der har kun været ét tilfælde af forurening af grundvand, som medførte lukning af drikkevandsboringer for 5-6 år siden ved Gøteborg. På baggrund af EUs vurdering af MTBEs potentielle sundhedseffekter (se kapitel 4.4) anses det indtil videre ikke for at være et problem.

På Naturvårdsverkets hjemmeside informeres bilisterne om, at ethanol har gode forbrændingsegenskaber og passer udmærket som komponent i benzinen. Der behøves ikke foretages tilpasning af motoren.

Hvis man hidtil har kørt på 95 oktan benzin, vil der ikke være nogen forandring ved ethanol-indblanding op til 5 %, når benzinen i øvrigt overholder den gæl-

dende benzinstandard. Der vil heller ikke være nogen problemer ved at skifte mellem benzin med og uden ethanol, Statens Naturvårdsverk, (2004). I Sverige er der et stigende salg af "ethanol-benzin", hvor ethanol-andelen udgør 85 %.

I **Tyskland** har UBA (Miljøstyrelsen) i 2003 udarbejdet en evaluering af brugen af MTBE, hvor muligheden for substitution med ethanol eller ETBE også berøres kort. Sammenfattende opfattes MTBE ikke som en luftforureningsrisiko p.g.a. en relativt hurtig nedbrydning. Stoffet opfattes heller ikke som havende human eller økotoksisk effekt. Den væsentligste effekt angives som hudirriterende samt en lav grænse for organoleptisk påvirkning. Der peges på risiko for grund- og overfladevandsforurening ved udsivning fra tankanlæg og ved havarier ved transport af MTBE. Der peges også på nødvendigheden af at foretage yderligere målinger af den mere diffusive belastning med MTBE i f.eks. regnvand. Konklusionen er, at MTBE bør opfattes som en midlertidig løsning, indtil bedre muligheder findes. Anvendelsen af MTBE i Tyskland lå i 1999 på 500.000 t/år. (Sur, Brackermann & Pahlke, 2003)

Med hensyn til ethanol peges der på følgende ulemper: a) Tilsætning af ethanol er via EU-direktivet om sammensætningen af benzin og diesel begrænset til max. 5 % (a.h.t. potentielle skader på polymermaterialer i pakninger og benzin-tilførselssystemet). Med dette indhold vil den ønskede oktanøgning i tysk Super Plus benzin ikke kunne opnås. b) For at sikre stabiliteten af ethanol – benzin blandingen vil det være nødvendigt at tilsætte andre kemikalier, som i sig selv vil kunne udgøre en miljørisiko (ingen specifikke oplysninger). c) Ethanol kan optage fugt fra luften, hvilket kan medføre vandindhold i benzinen, hvilket i ekstreme tilfælde kan medføre driftsforstyrrelser samt korrosion. d) Der henvises til, at amerikanske kilder anfører, at tilsætning af ethanol vil medføre en øget kulbrinte-emission i forhold til MTBE, men at dette bør undersøges nærmere.

I samme evaluering nævnes ETBE også som et muligt alternativ. Det nævnes som en forudsætning, at ETBE har bedre egenskaber en MTBE, hvilket der dog samtidigt stilles spørgsmålstegn ved.

Tabel 3.5. Typisk indhold af MTBE i benzin i dag, alle tal i procent:

	Danmark **		Tyskland ***		Sverige ****	
	Indhold	Andel af benzinsalg	Indhold	Andel af benzinsalg	Indhold	Andel af benzinsalg
92 oktan	0 *****	19	0,43*	32,1	-	-
95 oktan	0 *****	79,5	3,0*	64,1	0,3	73,8
98 oktan	3,5 – 11	1,5	10,2*	3,8	6	26,2

* De tyske benzintyper hedder Normal, Eurosuper, Super Plus-Kraftstoff, oktantal er ikke angivet

** Kilde: (OFR, 2003)

*** Kilde: (Umweltbundesamt, 2002 citeret i: Sur, Brackermann & Pahlke, 2003)

**** Kilde: (Schmidt, et al, 2002), se dog også de indledende paragraffer under Sverige

*****Der kan være op til 0,3 % (v/v) MTBE i dansk 92 og 95 oktan p.g.a. sammenblanding med 98 oktan i distributionssystemet.

I **Finland** har der været anvendt MTBE i blyfri benzin siden 1991 (11%). Fra 1994 har en "reformuleret" benzin været markedsført med et MTBE indhold på 11 – 12 %. I 1995 blev et nyt "reformuleret" produkt sat på markedet indeholdende en blanding af MTBE, TAME og andre alkyl methyl ætere (AMEs). Produktet fremstilles ved "æterificering" af de reaktive C5 – C6 olefiner, der er tilstede lette benzinfraktioner efter "Fluid Catalytic Cracking". "Æterificeringen" udføres med methanol og iso-amylener m.h.p. fremstilling af TAME og med methanol og tertiære C6 olefiner for at producere de tungere ætere (Vainoatalo et al, 1999).

I **Brasilien** er det et krav, at al benzin skal indeholde 24 % ethanol, hvilket anvendes i ca. 7 mio. brasilianske biler, uden at der så vidt vides er foretaget specifikke ændringer på motorerne for at muliggøre dette. Herudover kører ca. 500.000 brasilianske biler på 100 % ethanol (95 % ethanol og 5 % vand).

3.3 Krav til bilernes emission samt bilindustriens holdning

En række af de store bilproducenter er gået sammen i det, de kalder AutoAlliance (The Alliance of Automobile Manufacturers,) og er bl.a. blevet enige om et såkaldt World-Wide Fuel Charter. Den første version blev formuleret i 1998, og det blev revideret i 2003.

Hensigten med charteret er at skabe forståelse for motorteknologiens krav til brændstofferne samt arbejde for en international harmonisering af brændstofkvaliteten. Charteret anbefaler fuldstændig fjernelse af bly fra benzinen, ingen brug af metalbaserede additiver, et maksimalt destillationsindex på 1200, reduktion af svovlindholdet og produktion af en helt svovlfri benzin- og dieselttype. Man peger også på at renere brændstoffer er en forudsætning for indførelse af nye avancerede og brændstoføkonomiske bilteknologier. Charterets krav til benzin kan opstilles tilsvarende som i tabellerne, der angiver de af myndighederne fastsatte krav, se tabel 3.6

De amerikanske olieselskaber producerede i 2004 endnu ikke brændstoffer, der fuldt lever op til WWFC, idet de ikke mener, at det endnu er blevet tilstrækkeligt bevist, at sådanne brændstoffer reelt er nødvendige, så specifikationerne indgår således ikke i de amerikanske ASTM standarder for benzinkvalitet.

Tabel 3.6. Alliance of Automobile Manufacturers for slag til benzinkvalitet som fremsat i 2003-versionen til World-Wide Fuel Charter

Parameter	WWFC – 3
Oktantal, RON MON	95 85
Damptryk, kPa (sommer)	45 – 60
Kulbrinter, % v/v: olefiner aromater benzen	10 35 max 1
Iltindhold, vægt. %	Max 2,7
Svovl, max. Ppm	30

Der er udtrykt bekymring for, at indførelse af et max. destillationsindex (DI) på 1200 for produktet, når det forlader raffinaderiet, i stedet for det gældende på 1250 vil gøre det mere vanskeligt at producere benzin, der kan blandes med ethanol (EIA, 2002).

I USA er Alliancen gået sammen med EPA om at tilbyde nye biltyper (Tier 2). I januar 2004 udtalte Alliancens præsident Fred Webber, at man var foran implementerings planen med 10 %, idet mere end 35 % af alle nye biler, nu levede op til Tier 2. Fra 2009 skal alle nye biler i USA leve op til Tier 2. En af brændstofforudsætningerne for Tier 2 er at svovlindholdet skal reduceres med 90 % (Alliance of Automobile Manufacturers, 2004).

Alliancen udtaler også, at man frem til 2007 vil introducere biler, der lever op til Californiens skrappe emissionsstandarder for biler, Super Ultra Low Emission

Vehicle (SULEV) og Partial Zero Emission Vehicle (PZEV), med forbedret brændstoføkonomi. Den udtaler også, at forbrændingsmotorer, der anvender ethanol, er mere effektive end motorer der anvender benzin. Der findes i dag modeller på markedet, som både kan køre på ethanol og almindelig benzin, og bilisterne vil ikke mærke nogen køretekniske forskelle mellem kørsel med de to typer brændstof (hvoraf det ethanol-holdige brændstof består af 85 % ethanol og 15 % benzin). Nogle af disse motortyper justerer automatisk motoren ind efter den ethanol – benzin blanding , der anvendes.

Der findes som ovenfor nævnt to programmer i USA til begrænsning af emissioner fra biler, et føderalt og et fastsat i Californien, og begge programmer er i deres anden revision. Begge programmer operer med opdelingen i forskellige klasser af biler (personbiler og mindre varebiler, "light-duty trucks", som ofte også anvendes til privatkørsel i USA). I de to nedenstående tabeller er kravene til de forskellige typer angivet.

Tabel 3.7 EPA Tier 2. Udstødningsemissionsgrænser ved 120,000 miles

Certificat Niveau	NMOG (g/mi)*	CO (g/mi)	NOx (g/mi)
Bin 1	0.0	0.0	0.0
Bin 2	0.010	2.1	0.02
Bin 3	0.055	2.1	0.03
Bin 4	0.070	2.1	0.04
Bin 5	0.090	4.2	0.07
Bin 6	0.090	4.2	0.10
Bin 7	0.090	4.2	0.15
Bin 8	0.125	4.2	0.20

* NMOG: smogdannende kemikalier

Tabel 3.8 California LEV II. Udstødningsemissionsgrænser ved 120,000 miles

Certificat Niveau	NMOG (g/mi)*	CO (g/mi)	NOx (g/mi)
LEV-2	0.090	4.2	0.07
LEV-2/LDT2*	0.090	4.2	0.10
ULEV-2	0.055	2.1	0.07
SULEV	0.010	1.0	0.02

* NMOG: smogdannende kemikalier

** LEV-2/LDT2 certifikat kategorien er begrænset til maksimalt at måtte udgøre 4% af LDT2 light-duty truck produktionen for en given fabrikant

I tabel 3.9 er givet en oversigt over kravene til NOx-emissionen fra personbiler i forskellige lande. Udover de nævnte krav til NOx er der i USA også krav til den samlede emission af NOx og kulbrinter. Fra 2004 må den samlede emission af disse to stofgrupper højst udgøre 1 g/mile, og i 2008-2009 nedsættes dette krav til 0,2 g/mile.

Tabel 3.9 Nuværende og fremtidige krav til NOx-emission fra nye benzindrevne personbiler

USA		EU		Australien	
Grænse, g/mile	Dato	Grænse, g/km	Dato	Grænse, g/km	Dato
0.60-1.53	Før 2004	0.15-0.21	Nuværende	0.63-1.40	Før 2003
0.07	2004-2007	0.08 b) 0.1-0.11c)	2005 2006	0.22 0.15-0.21	2003 2005

Kilder: USA: U.S. Environmental Protection Agency, Office of Mobile Sources, Emission Facts, EPA-420-F-99-017 (Washington, DC, May 1999).

EU: European Parliament, Directive 98/69/EC, Official Journal L 350 (December 28, 1998), and Directive 99/96/EC, Official Journal L 44 (February 16, 2000).

Australien: Department of Transport and Regional Services, "Vehicle Emission Australian Design Rules (ADRs)" (August 7, 2001).

Den mængde oktan 98 benzin der i 2004 sælges i Danmark udgjorde omkring 1% af den samlede mængde benzin. Udviklingen af motorer, der kører kan køre langt på en liter ved at have en meget høj udnyttelse er i dag inde i en hurtig udvikling og efterspørgsel. Sådanne motorer vil kræve benzin med et meget højt oktan tal (98) for at opnå den optimale udnyttelse af benzinen ,og man må derfor fremover forvente at efterspørgslen på højt oktan tal benzin vil stige (95 benzin vil også kunne bruges, men med lavere udnyttelse).

Ifølge MECA (Manufacturers of Emission Controls Association) vil katalysatorer placeret tæt på motoren, katalysatorer med høj materialedensitet (keramisk eller metallisk) og 3-vejs katalysatorer kan Bin 5 og LEV 2 niveauet opnås allerede nu på ældre biler, der opfylder Tier 1 niveauet (MECA, 2003). I dag er der 500 millioner biler i verden, der har installeret katalysator. Fra år 2000 var alle nye biler i USA udstyret med katalysator og 85 % af alle nye biler på verdensplan. (MECA 2000). Fremtidens emissionsbegrænsende metoder vil udover katalysatorer bestå af elektronisk kontrol af forbrændingsprocessen, recirkulation af udstødningsgas, styret brændstofinjektion, kontrol af forholdet mellem luft og brændstof, sensorer, forbedrede responstider (f.eks. i katalysatorsystemerne), yderligere forbedring af katalysatormaterialerne, hybridbiler og brændselsceller.

Ifølge California Environmental Protection Agency's rapport fra 1999 om "Air Quality Impacts of the Use of Ethanol in California Reformulated Gasoline" forringer tilsætningen af oxygenater alt andet lige benzinøkonomien med ca. 2 %, mens et skift fra MTBE til ethanol (samme iltprocent) vil medføre en forbedring på knap 0,6 %.

4 Egenskaber, miljø- og sundhedseffekter af forskellige benzinsammensætninger

4.1 Oktantal, aromatindhold, damptryk og svovlindhold i typiske benzinfraktioner, -produkter og tilsætninger

Benzin har typisk et kogepunktsinterval på imellem 25 – 205 °C og består af kulbrintekæder med mellem 4 og 12 kulstofatomer (C₄ – C₁₂). Fordelingen mellem de forskellige kulbrintetyper ligger typisk på 30 – 60 % parafiner, 0 – 5 % naftener, 0 – 13 % olefiner, 30 – 42 % aromater og 0 – 15 % oxygenater afhængigt af hvilket land det drejer sig om.

Oktan er et mål for et brændstofs tendens til at forårsage bankning i en forbrændingsmotor (en særlig testmotor), jo højere oktan, jo mindre bankning. Iso-oktan har en meget lav tendens til forårsage bankning og har definitions-mæssigt oktantal 100. Heptan har på den anden side en høj tendens til at forårsage bankning og gives definitions-mæssigt oktantal 0. Et brændstofs oktantall er den værdi, som svarer til iso-oktan andelen i den relative blanding af heptan og octan, der vil give den samme bankning i testmotoren.

Tabel 4.1 Typiske oktantal for forskellige benzinkomponenter og -fraktioner (OFR, 2003; Graboski, 2003).

Benzinkomponent –fraktion	Oktantal (RON)
Let nafta	75
Let visbreaker nafta	85
Cat cracker nafta	92
Reformat	99-101
Isomerat	87-88
Butan	96
Iso-pentan	91
Aromater	110-115
Alkylat	90-97
MTBE	113
Ethanol	105

RON (Research Octane Number) bestemmes i testmotoren ved relativt lav hastighed svarende til en simulering af bykørsel med lav hastighed og hyppige accelerationer. MON (Motor Octane Number) bestemmes ved højere hastighed (900rpm, rotationer per minut) svarende til kørsel på motorvej. For de fleste brændstoffer er RON større end MON.

Forskellen mellem RON og MON for et brændstof er et udtryk brændstoffets kvalitet og benævnes sensitiviteten. Sensitiviteten skal typisk være mindre end 10. Oktantallet defineres i Europa som RON, hvorimod oktantal i Nordamerika er defineret som (RON+MON)/2.

Tilsætning af 10 % ethanol til en almindelig benzinblanding vil hæve oktantal med 2 til 3 point (NCGA, 2003).

Ved tilsætning af 2,1 % ilt i form af enten MTBE (11 %), ethanol (5,7 %) eller ETBE (12,9 %) vil tilsætningen af ETBE medføre den største oktanforøgelse (= 3,0; imod MTBE: 2,3 og ethanol: 1,6) (Potter & Argyropoulos, 2001).

Den oktan-fremmende effekt af et oxygenat vil afhænge af sammensætningen af den benzin den iblandes. Det er bl.a. vist i en undersøgelse fra 1982 rapporteret af Braun (citeret i Environment Australia, 2000), se tabel 4.2.

Tabel 4.2 Effekten af tilsætning af forskellige additiver til forskellige basisbenziner (efter Environment Australia, 2000)

Basisbenzin	A	B	C
RON	89.2	88.4	86.1
MON	80.0	82.3	78.3
Alkaner (%)	57.3	68.4	50.7
Olefiner (%)	7.3	0.6	28.3
Aromater (%)	35.5	31.0	21.0
RON efter iblanding af			
MTBE	121	120	120
Methanol	135	140	135
Ethanol	132	138	135
TBA	107	107	114
Toluen	115	113	114
MON efter iblanding af			
MTBE	103	109	102
Methanol	100	111	98
Ethanol	105	115	102
TBA	91	88	93
Toluen	92	96	94

Der er i princippet tre processer som kan forbedre en oliekomponents oktantal: isomerisering, alkylering og reformering.

Isomerisering øger oktanværdien af de lettere kulbrinter (C5 og C6, også kaldet "light straight run", LSR), som kan have en forholdsvis lav oktanværdi på omkring 75 RON. Med isomerisering kan man dog højest opnå et oktantal på ca. 90 oktan. Isomerat indeholder ikke olefiner, benzen eller aromater og meget lidt svovl. Isomerisering er dyrt og for at opnå et højt oktantal skal der udføres "multiple pass operation", hvilket resulterer i tab af produkt og ultimativt til øget emission af drivhusgasser på raffinaderiet.

Produktion af alkylater afhænger af den katalytiske krakningsproces, eksempelvis Fluid Catalytic Cracking, FCC. Ved alkylering af iso-butan kan slutproduktet opnå RON og MON værdier på 100, mens blandede olefiner typisk resulterer i et oktantal på omkring 95. Alkylatbenzin indeholder p.g.a. fremstillingsprocessen mindre benzen, alkylbenzener og olefiner end almindelig benzin og næsten ingen svovl. Sammensætningen af alkanerne i benzinen og de alkener, der formes ved forbrændingen i en motor, er væsensforskellig for alkylatbenzin og almindelig benzin. Alkylatbenzin er højkvalitetsbenzin, bl.a. fordi den har en meget lav sensitivitet, 1,5 til 3 oktan.

Det er bl.a. i et svensk studie vurderet, at den bedste anvendelse af alkylatbenzin er i mindre 2-taktsmotorer, hvor kulbrinte-emissionen er en størrelsesorden større end fra en bilmotor. Produktionen af alkylatbenzin i både Europa og i USA var i 1996 tilstrækkelig stor til, at man dække behovet i sådanne motorer uden at det ville påvirke produktionen af benzin til brug i bilerne. (Östermark, 1996). Såfremt øget oktan fremover skal opnås uden brug af oxygenater, vil der

være et meget stærkt stigende behov for produktion af alkylat som benzinkomponent.

Reformat er et produkt af "reform processen", som køres ved høj temperatur og tilstedeværelse af en katalysator m.h.p. at omdanne parafiner og naphthalener til komponenter med højt oktantal, primært aromater. Reformat har som udgangspunkt til formål at producere BTEX. Benzen-indholdet i reformat kan dog kontrolleres ved at justere kogepunktsintervallet for den anvendte oliefraktion (kaldes HSR, heavy straight run). Som hovedregel kræver en forøgelse af oktantalet med 1 et øget aromatinhold på 2 %. Hvor meget reformat, der kan produceres afhænger af tilgængeligheden af den relevante HSR-fraktion. Reformering er en energikrævende proces og er i sig selv årsag til en høj emission af drivhusgasser.

Shell oplyser på sikkerhedsbladet følgende vedr. sammensætningen af deres "Regular leaded gasoline": Hexan: 0 – 3 %, Benzen: 0 – 5 %, Toluen: 0 – 25 %, Xylener: 0 – 25 %, MTBE: 0 – 11 %, resten udgøres af alkaner, cycloalkaner, alkenier og aromatiske kulbrinter, damptryk: 7 – 14,5 psi, densitet: 0,72 – 0,76 (Shell Oil, 2000). Brown Oil giver tilsvarende oplysninger om mulig variation i indholdsstofferne i deres benzin, gengivet i nedenstående tabel.

Tabel 4.3. Sammensætning af benzin, jvf. sikkerhedsbladet for Brown Oil

Komponent	%
Benzin	90-100
Butan	<9
Pentan	<6
n-Hexan	<4
Hexan (andre isomerer)	<8
Benzen	1.2 - 4.9
n-heptan	<2
Ethylbenzen	<2
Xylener (o,m,p, - isomerer)	<11
Cyclohexan	<2
Trimethylbenzen	<4
Methyl-t-butyl ether (MTBE)	0-15
Toluen	<12
Ethyl-t-butyl ether (ETBE)	0-7
t-amyl-methyl-ether	0-5
Ethanol	0-11

Egenskaberne for de forskellige benzinkomponenter fremgår af tabel 4.4.

Tabel 4.4 Vigtigste egenskaber for alternative blandekomponenter/-fraktioner til MTBE (OFR, 2003)

	MTBE	Alkylat	Iso-oktan	Ethanol	Light Cat Cracked Naphta	Cat Cracked Naphta
RON	115	92,5	100	110	91,8	92,4
MON	103	91,3	93	92,5	79,6	82,2
Densitet t/m ³	0,745	0,693	0,696	0,790	0,695	0,726
Benzen vol. %	0.	0,1	0	0	0,90	0,4
Aromater, vol. %	0.	1,7	0	0	6	21
Olefiner, vol. %	0	0	0	0	30	18
Oxygen, vægt. %	18	0	0	35	0	0
Svovl, ppm	0-1	10	1	5	100-300	10
RVP, kPa	55	66	11	200	79	64

En tilsvarende oversigt for nogle af parametrene er også givet i Environment Australia (2000), California Air Resources Board (2003) og i Graboski, (2003), se tabel 4.5 og 4.6.

Tabel 4.5 Typiske egenskaber af forskellige benzinkomponenter (Environment Australia, 2000 & CAA, 2003)

	RVP, kPa	RVP, psi	Olefiner, % (v/v)	Aromater, % (v/v)	Benzen, % (v/v)	Svovl, ppm	RON
Butan	358		0	0	0	0	94
Light Straight Run	88,2	10	0 - 1,0	0 01 - 3,9	0,01 - 3	0 - 200	75
Isomerat	108,2	12	0 - 0,4	0 - 0,9	0	0	83
FCC benzin	48,9	6 - 7	25 - 40	20 - 30	0,5 - 1	100 - 1500	92
Alkylat	53,8	4 - 6	0,5	0,4	0,1	0	93
Reformat	31,7	4	0 - 0,7	50 - 66,2	0,2 - 3	0 - 25	99

Tabel 4.6 Oxygenat-egenskaber, Graboski (2003)

	Blandings RVP, psi	Iltindhold, vægt. %	RON	MON	Kogepunkt, °F
Ethanol	17	33	130	96	172
Iso-propanol	14	27,6	118	98	180
TBA	9	21,6	105	89	160
MTBE	8	18,2	118	100	132
ETBE	4	15,7	118	102	162
TAME	1,5	15,7	111	98	187
DIPE	5	15,7	105		155

Olefiner er umættede, ligekædede eller forgrenede kulbrinter, også kaldet alkener. At de er umættede betyder, at der er mindst en dobbelt- eller triplebinding mellem to af C-atomerne i stofferne. Ethen (C_2H_4) er det mest simple stof i gruppen, hvor der er en dobbeltbinding mellem de to C-atomer. Andre stoffer, der tilhører olefinerne, er f.eks. octen (C_8H_{18}), som findes i 4 varianter (oct-1-en, oct-2-en, oct-3-en og oct-4-en) afhængigt af, hvor dobbeltbindingen sidder. Olefiner er stærkt reaktive og er derfor typisk ozondannere og relativt toksiske. Olefinerne er et resultat af bl.a. krakningsprocessen.

Både iblanding af MTBE og ethanol har en gunstig effekt på destillationsindekset (DI) (Graboski, 2003).

Blanding af benzinkulbrinter og ethanol giver ikke-ideelle blandinger i fysisk-kemisk forstand, hvilket har som konsekvens, at damptrykket af en sådan blanding bliver større end det skulle forventes ud fra komponenternes damptryk. Ifølge Graboski (2003) forøges benzinens RVP dog ikke yderligere ved at iblande fra 2 til 10 % ethanol.

Dette skyldes, at det observerede blandingsdamptryk inden for dette interval er omvendt proportional med koncentrationen af ethanol.

Environment Australia har udført en række beregninger af det resulterende iltindhold og RVP ved iblanding af en række forskellige oxygenater til en "standard benzin". Resultatet fremgår af tabel 4.7

Tabel 4.7. Resulterende iltindhold og RVP ved iblanding af forskellige oxygenater (efter Environment Australia, 2000)

	Benzin	Ethanol	Ethanol	Iso-propanol	TBA	MTBE	ETBE	TAME
Vol. %	100	5	10	10	7	15	15	15
Ilt, vægt. %	0	1,81	3,61	2,75	1,57	2,68	2,38	2,38
RVP	60,0	67,8	74,6	61,7	60,5	59,1	55,0	51,8

Tilsvarende har man kigget på, hvad iblandingen af 5 % (v/v) ethanol i basisbenziner med forskellige udgangsdamptryk giver i resulterende damtryk, se tabel 4.8.

Tabel 4.8. Resulterende RVP ved tilsætning af 5 % ethanol til forskellig basisbenzin

RVP i basisbenzinen, kPa	40,0	45,0	50,0	55,0	60,0
Resulterende RVP, kPa	50,0	54,5	58,9	63,4	67,8

Potter & Argyropoulos (2001) har set på den resulterende RVP ved tilsætning af forskellige oxygenater (beregnet som iltprocent). Det resulterende RVP fremgår af fig. 4.1. En af de konklusioner, de drager ud af deres undersøgelse, er, at tilsætning af ETBE ikke vil kræve fjernelse af pentan m.m. for at overholde sommerdamptrykket, da tilsætningen af ETBE sænker det resulterende damptryk i modsætning til f.eks. ethanol.

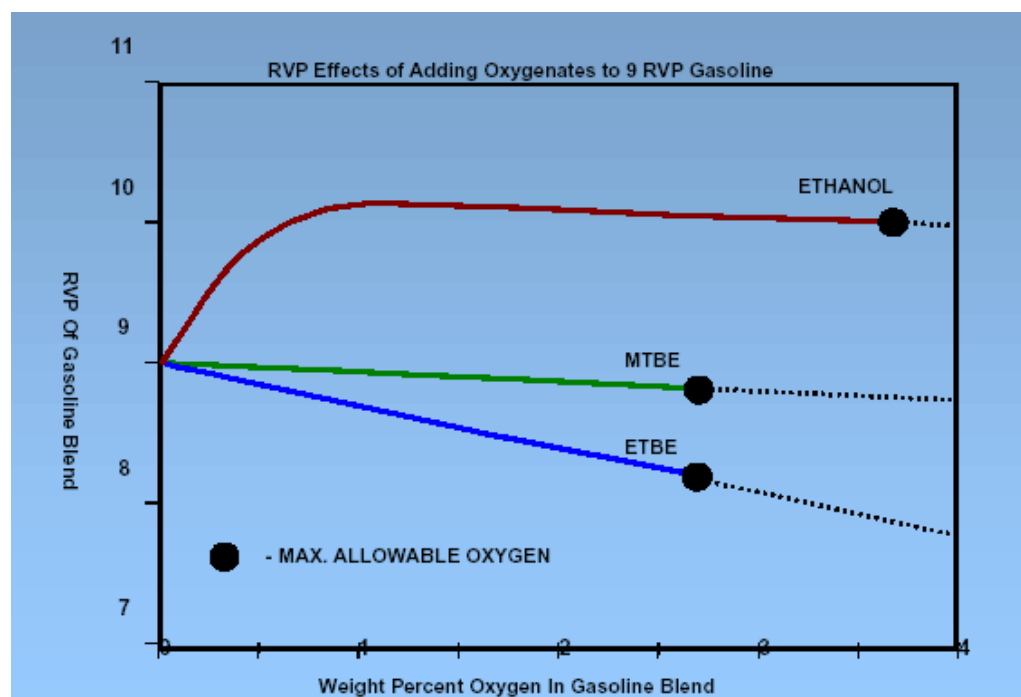


Fig. 4.1 Damptrykkeffekten af iblanding af forskellige oxygenater (Potter & Argyropoulos, 2001).

4.2 Fysiske-kemiske data, toksicitet og typiske nedbrydningsdata for alternative benzintilsætninger

Ud fra de kemiske data, som er givet i tabel 4.9, ses det, at MTBE har en ekstrem høj opløselighed i vand og samtidig er tilbageholdelsen af MTBE ved sorption til

organisk stof ringe. Flygtigheden af MTBE opløst i vand er lille, og nedbrydningen foregår kun langsomt (som omtalt i kap 4.2.1). Disse egenskaber bevirker, at MTBE er meget mobil i jord og grundvand. Sammenlignet med benzen vil MTBE forventeligt være mere mobilt.

Opløseligheden af MTBE fra en benzinblanding indeholdende 10 % MTBE er ved ligevægt på 4000 til 5000 mg MTBE/l ved stuetemperatur. Opløseligheden af benzin med lavt aromatindhold ligger på 90 til 120 mg/l og med højt aromatindhold på 220 til 250 mg/l. Tilsætning af 10 % MTBE vil forhøje opløseligheden af den aromatfattige benzin til 2300 mg/l (MEF, 2001). Derimod synes opløseligheden af BTEX i vand ikke at forøges ved tilsætning af 15% MTBE til benzin, når forholdet mellem vand og benzin er 10:1 (Ulrich, 1999).

De øvrige æter-forbindelsers opløselighed er lavere end MTBEs, men opløseligheden må stadigvæk anses for at være høj. Disse æter-forbindelser har ligeledes en ringe evne til at sorbere til organisk kulstof, og er meget lidt flygtige fra vand. På baggrund af de fysiske og kemiske egenskaber er stofferne forventelig meget mobile i jord og grundvand. I forhold til MTBE har ETBE dog en ca. 4 gange lavere opløselighed, en ca. 4 gange større tilbageholdelse i jorden og en ca. 10 gange større tendens til at fordampe fra vand.

Ethanol har som nævnt et højt blandingsdamptryk og fordamper derfor lettere fra benzin end mange andre benzinkomponenter og additiver. Ethanol's lave Henry's lov konstant bevirker derimod, at fordampning af ethanol fra vand er yderst begrænset. Ethanol har et lavt vand-oktanol forhold, hvorfor det kun i ringe grad tilbageholdes i jord. Et ethanol-indhold på 5 – 10 % i benzin øger ikke opløseligheden af BTEX væsentligt (Baumann, 1999), se kap 4.4.2 for en nærmere beskrivelse af problemstillingen.

Opløseligheden af ethanol og TBA er i princippet ubegrænset da stofferne er blandbare med vand. Ethanol og TBA tilbageholdes kun i ringe grad ved sorption til organisk kulstof. Disse egenskaber gør, at stofferne er meget mobile i jord og grundvand.

Alkylat opfører sig i miljømæssig sammenhæng på samme måde som andre kulbrinter i benzin og diesel. Den gennemsnitlige molvægt af alkylat er ca. 100 g/mol. Alkylat har en høj Henry's konstant som gør dem flygtige fra vand. Opløseligheden af alkylat er lav, og stofferne tilbageholdes også i jorden ved sorption til organisk kulstof i langt højere grad end de øvrige nævnte additiver. Mobiliteten og spredning af alkylat må forventes at være væsentligt mindre end for oxygenaterne.

Tabel 4.9 indeholder data, som er af betydning for stoffernes afdampning samt mobilitet i jord og grundvand.

Tabel 4.9 Fysisk - kemiske data for udvalgte oxygenater og alkylat. Referencer: Drogos and Diaz (2002), Marchetti et al. (1999).

	Opløselighed i vand (mg/l)	Opløselighed fra benzin (mg/l)	log Kow (25 °C)	log Koc (25 °C)	Damptryk, (mm Hg) (25 °C)	Henry's konstant (-)	Henry's konstant (25 °C) (atm m ³ /mol)
Ætere							
MTBE	42.000-54.300	5.500	0,94-1,30	0,55 – 1,91	240 – 256	0,0216 – 0,123	6,59E-04 – 4,3E-03
ETBE	7.650 - 26.000	3.300	1,74	0,75 – 2,2	130 – 180	0,1087 - 0,11	2,64E-03 – 2,7 E-03
TAME	11.500 - 20.000	2.400	1,55	1,27 – 2,2	68,3 –80	0,052 – 0,081	1,27E-03-1,95E-03
DIPE	2.000 – 12.000		1,52 – 2,03	1,13 – 1,82	149,11 – 170	0,195 – 0,4075	1,759E-03 - 9,97E-03
Alkoholer							
Ethanol	Blandbar	57.000	-0,32 – 0,16	-0,14 – 1,77	44 – 56,5	0,00021-0,00026	5,13E-06 – 8,1E-06
TBA	Blandbar	25.000	0,35	0,37 - 1,57	40-42	0,000425 – 0,0005927	1,04E-05 – 1,7279E-05
Alkylat							
Iso-oktan	9,91 2,44	-	4,09	2,44	91,2		3,010
Aromat							
Benzen	1,78 – 1,791	< 1	1,56 – 2,15	1,1 – 2,5	95	0,22	5,43E-03

4.2.1 Nedbrydning i luft og vand

Bionedbrydeligheden af en forbindelse kan i høj grad påvirkes af variable parametre så som pH, temperatur, tilgængelighed af næringsstoffer, ilt-tilgængelighed samt tilstedeværelsen af mikroorganismer, og det kan derfor forekomme store variationer i nedbrydningsraterne for de enkelte additiver (Marchetti et al., 1999). I det følgende opsummeres forhold og observationer, der er relevant i forhold til at vurdere de enkelte additivers opførsel i atmosfæren såvel som i jord- og grundvandsmiljøet.

MTBE

MTBE bliver nedbrudt relativt hurtigt i atmosfæren ved reaktion med hydroxyl-radikaler, mens fotolyse ikke spiller nogen rolle. Halveringstiden vil afhængigt af OH-radikalkoncentrationen være på 3 til 6 dage (Sur, Brackermann & Pahlke, 2003). Det væsentligste nedbrydningsprodukt er tertiær butylformiat, men der opstår også mindre mængder af methylacetat, acetaldehyd og formaldehyd, m.fl.

Nedbrydningen af MTBE i en grundvandsakvifer foregår enten meget langsomt eller forekommer slet ikke (Dakhel et al. 2003). Der er dog observeret nedbrydning af MTBE under både aerobe og anaerobe forhold i laboratorieforsøg, men under anaerobe forhold må nedbrydningen af MTBE anses for at være meget vanskelig (US EPA, 2000). Det væsentligste nedbrydningsprodukt for MTBE i vandige systemer er TBA (tertiær butyl alkohol), men kun få undersøgelser inkluderer nedbrydningsprodukter fra oxygenater (Smith et al. 2002) i en vurdering af stoffernes nedbrydelighed.

TBA

Tert-butyl alkohol (TBA) kan både være et nedbrydningsprodukt fra nedbrydningen af MTBE men kan også i sig selv være en additiv til benzin og diesel. TBA er den dominerende metabolit fra nedbrydning af MTBE uanset nedbrydningsvejen. Generelt anses TBA for at være mere persistent end MTBE p.g.a. den forgrenede struktur og nedbrydes formentlig kun i ringe omfang. TBA er dog rapporteret nedbrydelig under oxiske og næsten alle anoxiske forhold i

laboratorieforsøg. Indtil nu er nedbrydning af TBA ikke påvist under methanogene forhold. Der eksisterer endnu ikke pålidelige nedbrydningsrater for TBA under forskellige geokemiske forhold (Schmidt et al., 2004). Metabolisme af TBA fører til dannelse af 2-methyl-1,2 propandiol som oxideres til 1-hydroxybutyrat eller til formaldehyd og acetone (Clark 2002).

Ethanol

Ethanol må anses for at være et stof med en kort levetid i et naturligt jord- og grundvandsmiljø, idet bionedbrydeligheden af ethanol er stor både under aerobe og anaerobe forhold. Der er fundet halveringstider for ethanol mellem 0,1 til 5 døgn. Afhængigt af nedbrydningsvejen kan der forekomme en række forskellige nedbrydningsprodukter. Disse produkter bliver selv hurtigt nedbrudt og akkumuleres ikke (Ulrich, 1999).

Isopropanol

Der foreligger meget få informationer om iso-propanols miljømæssige egenskaber, men som en sekundær alkohol må isopropanol forventes at nedbrydes langsommere end ethanol men hurtigere end TBA.

ETBE, TAME, DIPE

Nedbrydningen af ETBE i atmosfæren sker v.h.a. hydroxyradikaler, og ETBE's reaktivitet er 3 gange større end MTBE's og ca. 2 gange større end ethanols (Potter & Argyropoulos, 2001).

Der er kun fundet få oplysninger om nedbrydningen af ETBE, TAME og DIPE i vand, men i en opsamlingsrapport fra en workshop omkring bionedbrydeligheden af MTBE er det angivet, at nedbrydningshastigheden for disse forbindelser er i samme størrelsesorden som for MTBE (US EPA, 2000).

Alkylat

Alkylat er en kompleks blanding af forgrenede alifatiske kulbrinter og nedbrydningshastigheden for de enkelte stoffer kan være meget forskellige. Desværre findes der ikke mange undersøgelser, som har belyst nedbrydningen af alkylatforbindelser. Generelt nedbrydes n-alkaner relativt hurtigt i et naturligt miljø, mens stærkt forgrenede alkaner er mere persistente overfor nedbrydning (Marchetti et al., 1999). Marchetti et al. (1999) estimerede en nedbrydningsrate for iso-oktan i vand på $0,007 \text{ dag}^{-1}$ og en halveringstid på omkring 98 dage.

I tabel 4.10 er komponenternes nedbrydelighed i forbindelse med benzinspild i jord- og grundvand opsummeret.

Tabel 4.10 Nedbrydelighed i jord og grundvand i forbindelse med en benzinforurening

	Bionedbrydelighed	
Ætere	aerob	anaerob
MTBE	Vanskelig – påvist nedbrydelig i laboratorie-forsøg	Meget vanskelig
ETBE	Formentlig som MTBE	Formentlig som MTBE
TAME	Formentlig som MTBE	Formentlig som MTBE
DIPE	Formentlig som MTBE	Formentlig som MTBE
Alkoholer		
Ethanol	Meget nedbrydelig, mere nedbrydeligt end BTEX	
TBA	Der eksisterer ikke pålidelige nedbrydningsrater (Schmidt et al. 2004). Undersøgelser tyder på at TBA er mere vanskeligt nedbrydelig end MTBE	
Alkylat		
Iso-oktan	Langsommere end ethanol men hurtigere end MTBE	?

4.2.2 Toksicitet

MTBE

MTBEs sundhedseffekter blev først vurderet i forhold til påvirkning via inhalation. Indledende undersøgelser med henblik på vurdering af arbejdsmiljø konkluderede, at det ikke var muligt at påvise en kausal mekanisme for akutte symptomer, men at det ikke kunne udelukkes, at sensitive personer kunne blive udsat for akutte effekter.

Senere undersøgelser konkluderede, at MTBE relativt til f.eks. benzen udgjorde en langt mindre akut risiko. Med hensyn til cancerogenitet viser forsøg med mus og rotter, at MTBE kan forårsage cancer, dog igen uden at en kausal sammenhæng kan påvises. For mennesker foreligger der ikke en endelig konklusion, men risikoen anses dog for begrænset (Franklin et al, 2000; Graboski, 2003).

European Chemicals Bureau har undersøgt toksiciteten af MTBE og der er fastsat en PNEC (predicted no effect concentration) for det akvatiske miljø på 2,6 mg/l. For pattedyr er der fastsat NOAEL (no observed adverse effect level) på 800 ppm ved indånding og 300 mg/kg/d ved oralt indtag. MTBE opfattes ikke som at være mutagent eller at give anledning til reproduktionsskader. MTBE ligger på grænsen mellem ikke at blive registreret som cancerogent og at blive registreret i klasse 3. Der er fastlagt NOAEL for mennesker på 400 ppm ved indånding og 250 mg/kg/d ved oralt indtag.

WHO (1998) har lavet en vurdering af MTBE, hvori det konkluderes, at MTBE med den eksisterende belastningssituation højst sandsynligt ikke udgør en akut sundhedsrisiko.

Der er udført en lang række studier af den mulige påvirkning af arbejde med og anvendelse af benzin tilsat MTBE, men ingen af studierne viser symptomer, der kan henføres til MTBE (Ahmed, 2001).

MTBE anses for potentielt cancerogent ved høje doser (US EPA, 2000).

I følge Scorecards, som en web-baseret database udarbejdet af Environmental Defense Fund på basis af data fra relevante US ministerier, har MTBE følgende sundhedsmæssige egenskaber:

MTBE er mistænkt for at være cancerogent, se ovenfor, samt for at kunne påvirke nyrefunktionen, mave-tarmsystemet eller leveren, nervesystemet samt være hud- og øjenirriterende og endelig for at kunne forårsage fosterpåvirkninger.

MTBE har en grim smag og lugt allerede ved meget lave koncentrationer (helt ned til under 2 ppb i vand). Det er dette, der ligger til grund for de fastsatte grænseværdier, se tabel 4.11.

Grænseværdierne for MTBE i luft ligger for arbejdsmiljøet i USA og Europa på mellem 90 og 180 mg/m³ for en 8-timers arbejdsdag. I Sverige og Holland findes korttids-grænseværdier (15 minutter) for arbejdsmiljøet på henholdsvis 250 og 360 mg/m³. I USA har EPA fastsat en reference koncentration for langtidspåvirkning i miljøet på 3 mg/m³. Grænseværdier i luft, jord og vand i Danmark og i USA fremgår af tabel 4.11.

Tabel 4.11. Grænseværdier for MTBE i luft, jord og vand i DK og USA (efter Schmidt, et al, 2002).

	Luft, mg/m ³	Jord, mg/kg	Vand, µg/l
Danmark	0,26 (tox) 0,03 (lugt)	500 (tox) 0,3 (lugt)	350 (tox) 30 (lugt)*
USA	-	0,2 – 3300 a)	20 – 510 a) 20 – 40 b) 5, 13 c)

a) værdier fra forskellige stater

b) US EPA

c) Californien

* Det danske kriterie er senere ændret til 5 µg/l.

TBA

Ifølge Scorecards har TBA følgende egenskaber:

Cancerrisiko ved inhalation: nej
 Cancerrisiko ved inhalation: nej
 No Risc grænse ved inhalation: utilstrækkelige data
 Cancerrisiko ved oralt indtag: nej
 No Risc grænse ved oralt indtag: 0,1 mg/kg/d
 Ingen kvalitetsgrænser for luft eller vand

TBA er endvidere mistænkt for at kunne påvirke nyrefunktionen og nervesystemet samt for at kunne give anledning til fosterpåvirkning. Det er endvidere rapporteret til at være hud- og øjenirriterende (Caprino & Togna, 1997).

ETBE, TAME, DIPE

Der er kun meget lidt information tilgængeligt omkring sundhedseffekter for ETBE, TAME og DIPE. Kendskabet til stoffernes toksicitet er for begrænset til at kunne vurdere deres potentielle sundhedseffekt (Health Effects Institute, USA, 1996).

Der er ingen informationer om ETBE og TAME i Scorecards. DIPE er mistænkt for at være neurotoksisk.

Der er udført forsøg på rotter med inhalation af ETBE i høje doser. Ud fra disse blev en NOAEL på 500 ppm fastsat for inhalation (Ahmed, 2001). I et sub-kronisk forsøg med mus og rotter gave ETBE anledning til tilsvarende symptomer som MTBE. ETBE er ud fra vurderinger baseret på den kemiske struktur vurderet til hverken at være genotoksisk eller cancerogen.

Der er kun udført få forsøg med TAME, men virkningerne synes at svare til MTBE og ETBE, dog i kraftigere omfang (baseret på Ahmed, 2001 og Caprino & Togna, 1997). TAME synes ikke at være genotoksisk.

Der findes ikke grænseværdier for TAME og C₆AMES (Vainoatalo et al, 1999).

Ethanol

Ethanol anses ikke for at have cancerogene egenskaber, og der findes ingen data, som antyder hverken akutte eller kroniske skader grundet eksponering til ethanol i lave koncentrationer. I moderat til høje koncentrationer påvirker ethanol nervesystemet og kan forårsage fosterskader. Indtagelse over lang tid af høje koncentrationer kan forårsage visse former for kræft.

Isopropanol

Følgende oplysninger er givet i Scorecard:

Cancerrisiko ved inhalation: nej
No Risc grænse ved inhalation: 7 mg/m³
Cancerrisiko ved oralt indtage: nej
No Risc grænse ved oralt indtag: utilstrækkelige data
Ingen kvalitetsgrænser for luft eller vand.

Isopropanol er tillige mistænkt for at kunne påvirke nyrefunktionen, luftvejene, mave-tarmsystemet eller leveren, blodforsyningen, nervesystemet samt være hudirriterende og kunne påvirke sanseorganerne.

Alkylat

Fra Marchetti et al. (1999): Der findes tilsyneladende ikke data for kroniske effekter af eksponering af iso-oktan for mennesker. Ligeledes er cancerrisikoen og reproducerbarhedseffekter ikke blevet belyst. Der er observeret lever og nyre effekter i rotter, som har været eksponeret for iso-oktan (US EPA 1991).

Iso-oktan er ikke genotoksisk eller cancerogent og har heller ingen østrogeneffekt. Den kroniske giftighed overfor vandorganismer er skønnet til 0,1 mg/l (Copino & Togna, 1997).

De forskellige komponenters grænser for smag og lugt i vand er gengivet i tabel 4.12

Tabel 4.12. Grænser for smag og lugt i vand (efter Environment Australia, 2000)

	Benzen	MTBE	Ethanol	ETBE	TAME	TBA	Iso-oktan
Smag i vand, µg/l	500	20 – 40	-	47	128	-	-
Lugt, ppm	0,5	0,053	49	0,013	0,027	21	-

4.3 Luft

Når man skal vurdere betydningen på luftforureningen fra anvendelsen af forskellige benzintyper, er der en række forskellige emissioner, der skal betragtes: udstødningsgassen, fordampning fra benzinpåfyldning, tab ved stilstand (primært udsivning fra bilens benzinsystem), andre kørselsemissioner end udstødning, dampafgivelse p.g.a. de daglige temperaturforandringer (åndingstab) og dampafgivelse fra bilen lige efter kørsel. Nogle af disse emissioner som f.eks. spild ved påfyldning og udsivning fra benzinsystemet er kun minimalt påvirket af damptrykket.

US EPA og Californiens EPA har hver sin model til at beregne tabet fra de forskellige typer af kilder, og den californiske model opdeler også tabet efter, om det sker ved start eller ved kørsel. Hver af de involverede processer vil afhænge forskelligt af variationer i iltindholdet og i damptrykket. Endvidere varierer sammensætningen af de emitterede VOC'er både af emissionstypen og af additivtilsætningen. Endelig afhænger emissioner selvfølgelig også af faktorer som katalysatortype eller andre kontrolteknologier, vedligeholdelse af bilen, tuning, temperaturen og den kørte hastighed.

Følgende forhold har betydning for vurderingen af emissionerne fra forskellige biltyper:

- Oxidationskatalysatorer begrænser kun kulbrinter og CO
- 3-vejskatalysatorer begrænser også NO_x
- Begge typer katalysatorer begrænser emissionens indhold af to toksiske komponenter som f.eks. benzen, 1,3 - butadien, formaldehyd og PAH'er.
- Udstødningsemissionen fra biler uden katalysator eller ikke-fungerende katalysatorer er 10 gange større end for biler med fungerende katalysatorer.
- Udstødningsemissionen af kulbrinter og CO vil være flere størrelsesordener større for biler, hvor kontrollen af brændstofblandingen ikke fungerer.
- Emissionen af NO_x m.m. vil afhænge af om bilens kontrolsystem er kalibreret til den anvendte benzintype eller ej.
- Fordampningsemissionen varierer meget afhængigt af tætheden af brændstoffiltørselsystemet og tilstedeværelsen af specifikke dampbegrænsende funktioner på den enkelte biltype.

Damptrykket af en benzinblanding er vigtigt, fordi bilerne emitterer VOC'er, som medvirker til ozondannelsen, både via udstødningen og via fordampning. Benzin fordamper lettere, når den har et højt damptryk, og når det er varmt. Derfor fastsættes der ofte særlige krav til damptrykket i sommermånederne. Kravene til vinterdamptrykket afhænger snarere af hensynet til de køretekniske egenskaber i koldt vejr.

Et højere damptryk som følge af iblanding af ethanol vil medføre negative effekter for luftforureningen. Højere damptryk medfører øget fordampning af VOC til atmosfæren (reduktion af VOC emissionen på 20% ved reduktion af ændring fra 70 kPa til 60 kPa – beregnet under det europæiske auto/olie-program). Dette afhænger dog af om det er fra biler med eller uden katalysator, idet katalysatorer har til formål at reducere fordampningen (kulfilter) og udledningen fra biler med katalysatorer er på et væsentligt lavere niveau (Miljøstyrelsen, 2003).

4.3.1 Erfaringer med iltholdige benzintilsætninger (oxygenater) til reduktion af luftforurening

Brugen af RFG har siden 1995 reduceret luftforureningen (smog) væsentligt (VOC, NO_x og aromater e.g. benzen). Med den anden fase af det føderale RFG-program (start februar 2000) estimerer EPA en yderligere væsentlig reduktion i smogdannende forureningskomponenter.

Under anden fase skal producenterne yderligere reducere emissioner af VOC, Tox og NO_x med hhv. 27, 22 og 7 % i forhold til den traditionelle benzin de producerede i 1990.

Californiens Air Resources Board har i 2001 opgjort de reduktioner i luftforureningen, som deres politik vedr. krævede brændselsændringer har medført, se tabel 4.13. (ARB, 2001).

Tabel 4.13. Sammenfatning af reduktionen i luftforurening i Californien p.g.a. stigende krav til brændstofkvalitet, tons per dag.

Program	Kulbrinter	NOx	Partikler	SOx	CO	"Toxics"*
CaRFG1 (1992)	210	-	-	-	-	-
CaRFG2 (1996)	190	110	-	30	1300	40 %
CaRFG3 (2003)	0,5	19	-	4	-	7 %
I alt, ton per dag	400	190	20	114	1.300	-

* Toxics dækker som oftest i denne sammenhæng en række cancerogene luftemissioner: benzen, formaldehyd, acetaldehyd, 1,3 –butadien.

4.3.2 Ændringer i udstødningsmissionen ved anvendelse af forskellige additiver

Resulterende emissioner fra biler vil ikke alene afhænge af benzinblandingen, men også af hvorvidt bilen har monteret katalysator eller ej og af hvilken katalysator. I 1995 gennemførte Californiens Air Resources Board et forsøg med måling af udstødnings- og fordampningsemission fra 13 biler forsynet med henholdsvis ingen katalysator, oxidationskatalysator, og 3-vejs katalysator med og uden elektronisk kompensation for benzinsammensætning og terrænhøjde. Der blev afprøvet 4 forskellige benzintyper i både sommer- og vintersammensætning. Benzintyperne indeholdt MTBE, ETBE og ethanol, hvor sidstnævnte blev iblandet på to forskellige måder med hensyn til det resulterende Ried damptryk (RVP). Iltindholdet var 2,0 % om sommeren og 2,7 % om vinteren. Der blev testet ved 3 forskellige temperaturer og ved hjælp af 3 forskellige amerikanske kørselstests.

For bilerne uden katalysator og med ikke justerbar 3-vejs katalysator blev opnået væsentlige CO reduktioner for alle fire benzintyper (8 – 43%). Kulbrinte-emissionen fra udstødningsgassen blev også reduceret (2 – 15 %), mens der var en mindre stigning i NOx-emissionen (3 – 10%). CO-emissionen blev også reduceret for oxidationskatalysatoren undtagen ved anvendelse af ”splash blended” ethanol (højest RVP). For denne type katalysator steg kulbrinte- og NOx-emissionen for alle benzintyper tilsat oxygenater i forhold til anvendelsen af benzin uden oxygenater. For biler med elektronisk styring af benzin/-luftblandingen gav tilsætningen af oxygenater næsten ingen ændring i emissionen.

Med hensyn til dannelse af stoffer, der påvirker ozondannelsen (ikke specificeret i artiklen) reduceres emissionen for alle nyere katalysatortyper ved anvendelse af alle fire oxygenerede benzintyper, mens fordampningsemissionen faldt ved MTBE, steg ved tilsætningen af ethanol, og både steg og faldt ved tilsætning af ETBE afhængigt af, hvilken type test, der blev anvendt (ARB, 1995).

Sur, Backeman & Pahlke (2003) citerer Gebhardt (2002) for, at tilsætning af MTBE (10 – 15%) til benzinen reducerer kulbrinte-emissionen fra udstødningen med mellem 12 og 27% og kulilte-emissionen med mellem 21 og 28% i biler både med og uden katalysator. NOx emission reduceres med 7 til 16% og benzen-emissionen med 34 til 47%. Det nævnes, at de tilsætninger af MTBE, der typisk foretages i Europa er for små til at bevirke sådanne reduktioner.

Emissionsmålinger udført af Braun (1982) (citeret i Environment Australia, 2000) viste, emissioner fra både én-cylinder testmotoren og flercylinder motorer afhænger mere af brændstoffets blanding med luft ved forbrændingen end af, om der tilsættes ethanol eller MTBE. Begge additiver havde en gunstig virkning på kulbrinte- og CO-emissionen ved højt luft/brændselsforhold (luft/brændsel = 16, imod lavt forhold = 13,5). Kulbrinte-emissionen afhang derimod af aromatindholdet, og NO_x-emissionen af luft/brændselsforholdet. Én motor havde problemer med den MTBE-holdige benzin, men dette mentes at skyldes en særlig udformning af karburatoren.

Der er foretaget en beregning ved hjælp af en kombination af Californiens EPAs model for beregning af emissioner fra biler og en model for beregning af ozondannelsen ud fra kombinerede emissioner af VOC, CO. Beregninger med denne model viser, at selvom fordampningsemissionen af VOC'er stiger p.g.a. det højere damptryk, tilsætningen af ethanol medfører, vil ozondannelsen ikke nødvendigvis stige p.g.a. emissionens øgede iltindhold og mindre reaktivitet (Whitten, 1999).

En tilsvarende nyere beregning er udført i forbindelse med en vurdering foretaget vedr. valg af additiv alternativer til blyfri benzin i Sydafrika (Graboski, 2003). Her er den californiske model anvendt på en varieret bilpark (m.h.t. installeret emissionskontrol m.m.) og til at sammenligne emissionen fra henholdsvis 11 % MTBE og 10 % ethanol. Egenskaberne for den grundbenzin der blev anvendt til iblandingen samt for de resulterende produkter fremgår af tabel 4.13. Da en "splash blended" ethanol-holdig benzin får et for højt resulterende damptryk, er der tillige set på en blanding med en reguleret grundbenzin med et mindre indhold af butan (-1,4 %), hvor kravet om max. damptryk vil kunne overholdes (for denne blanding er der ikke givet detaljerede oplysninger).

Tabel 4.13. Egenskaber ved benzin før og efter iblanding af MTBE eller ethanol, (Graboski, 2003)

	Grundbenzin	+ 11 % MTBE	+ 10 % ethanol
RVP, psi	9	9	9,8
Aromater, %	34	30,5	31,3
Benzen, %	1,5	1,34	1,35
Olefiner, %	13,6	12,3	12,7
Svovl, ppm	200	178	180
E-200, %	45	49,4	51,2
E-300, %	82	84,3	84

Modelberegningerne viser at 69 % af kulbrinte-emissionen fra bilen skyldes fordampningsbidraget. Tilsætningen af MTBE vil kun reducere NO_x og kulbrinte-emissionen meget lidt, mens emissionen af benzen, 1,3-butadiene og aldehyder, bortset fra formaldehyd, reduceres. Endvidere vil der også ske en luftformig emission af MTBE på 3,5 % af kulbrinte-emissionen i udstødningen. Tilsætningen af ethanol til en reguleret grundbenzin medfører tilsvarende emissionsreduktioner, at benzen- og 1,3-butadiene bidraget reduceres yderligere, og acetaldehyd-bidraget stiger til det dobbelte.

Californiens EPA har ved hjælp af deres bilemissionsmodel beregnet, at en udskiftning af MTBE med ethanol (samme iltprocent) vil reducere CO- og formaldehyd-emissionen med 3 – 6 %, øge acetaldehyd emissionen med 4 %, mens de øvrige emissioner forbliver stort set uændrede (Ca EPA, 1999).

Potter & Argyropoulos (2001) skønner, at emissionen af VOC'er, NO_x og CO reduceres dobbelt så meget ved anvendelse af ETBE i forhold til ethanol (vurderet ved et iltindhold på 2,1 vægt % for begge additiver). Dette er dog baseret på teoretiske overvejelser og ikke på afprøvning i testmotorer eller lignende.

Betydningen af tilsætning af MTBE på bilernes emission af forskellige toksiske komponenter er bl.a. vurderet af Spitzer (1997). I en sommerbenzin reducerede tilsætning af MTBE (som i Federal RFG) benzen-emissionen med 34 %, mens formaldehyd-emissionen steg med 10 % og acetaldehyd-emissionen faldt med 7 %. I vinterbenzin var de tilsvarende procenter 37 %, 16 % og 7 %.

Det skal bemærkes, at "cancerpotentialet" er meget forskelligt for de forskellige emissioner. Sættes benzens potentiale til 1 fremgår de andre komponenters potentiale af nedenstående tabel 4.14. NESCAUM vurderede på dette grundlag, at en erstatning af MTBE med ethanol vil øge den samlede Tox-emission med 9 %, men at cancerpotentialet reduceres med ca. 2 % (uden at inkludere MTBE-emissionen i regnestykket).

Forbrænding af alkylat i en motor leder ikke til emission af "Toxics".

Tabel 4.14. Diverse toksiske emissioners cancerpotentiale relativt til benzen, (NESCAUM, 2001)

	Potentiale
Benzen	1
1,3- butadien	3,58
Formaldehyd	0,004
Acetaldehyd	0,07
PAH	7,1

4.3.3 Forurening med oxygenater ved benzinpåfyldning

Det finske arbejdsmiljøinstitut har i 1996 foretaget en undersøgelse af kundernes eksponering til dampe af forskellige benzinkomponenter og additiver ved benzin-påfyldning ved en tank med "stage I" dampopsamlingsystem. Der blev målt både individuel eksponering i indåndingszonen for enkeltpåfyldninger og integrerede eksponeringer (også i indåndingszonen) for en hel dag (20-21 påfyldninger).

Den påfyldte 95 oktan benzin indeholdt 2,7 % MTBE, 8,5 % TAME, 3,2 % C₆ alkyl methyl ætere (C₆ AMEs) og 0,75 % benzen. I 90 % af tilfældene var MTBE koncentrationen højere end TAME koncentrationen og væsentligt højere end koncentrationen af C₆ AMEs. Den gennemsnitlige koncentration lå på 3,3 mg/m³ MTBE og 1,9 mg/m³ TAME. Gennemsnitskoncentrationen i de integrerede dagsprøver lå på 0,9 mg/m³ benzen og 0,56 mg/m³ C₆ AMEs. Koncentrationerne i luften på benzintanken lå gennemsnitligt på 0,16 mg/m³ MTBE, 0,031 mg/m³ TAME, 0,005 mg/m³ C₆ AMEs og 0,01 mg/m³ benzen (Vainiotalo, 1999).

Koncentrationen af MTBE ved benzinpåfyldning er af Hartle (1993) bestemt til 1 – 4 ppm i indåndingszonen og 0,01 – 0,1 ppm inde i bilen (1 ppm = 3,57 mg/m³).

The Health Effects Institute i USA foretog i 1995-1996 en undersøgelse af de potentielle sundhedseffekter af at tilsætte oxygenater til benzin. I denne sammenhæng summerede de oplysninger om oxygenat-koncentrationer målt ved bl.a. påfyldningen af benzin. Indholdet i indåndingszonen ved benzinpåfyldning

lå for MTBE-holdig benzin typisk på 0,2 til 1,5 ppm med enkelte værdier over 10 ppm. For ethanol-holdig benzin lå indholdet typisk under 1 ppm med enkelte usædvanlige spidsværdier på så højt som 46 ppm.

4.3.4 Forurening ved produktion af benzinen

Udover som emission fra køretøjerne giver selve produktionen af benzin-komponenterne inklusive oxygenaterne også anledning til luftforurening. I modsætning til hvad indførelse af højoktan benzin i bilerne vil betyde med hensyn til reduktion af bilernes emission, så vil produktionen af høj oktan benzin på raffinaderierne være mere energikrævende og dermed mere forurenende. Råolie indeholder også relativt mere kulstof end det færdige benzinprodukt, og denne kulstofreduktion på raffinaderiet sker i form af emission af CO₂. Der kan således forventes at være et optimum for CO₂-emission med hensyn til, hvorledes emissionen fordeles i mellem raffinaderierne og bilerne. Dette optimum er så vidt vides ikke kendt.

En fordel for CO₂-emissionen opnås ved tilsætning af ethanol eller ETBE, da disse oxygenater produceres ud fra biomasse.

4.4 Grundvand

De finske miljømyndigheder har for EU udført en miljø og sundhedsvurdering af MTBE. Det er heri estimeret, at op til 50 % af Europas befolkning er udsat for lave koncentrationer af MTBE i drikkevandet (op til 0,1 µg/l) fra diffuse kilder og ca. 0,1 til 1 % er udsat for høje koncentrationer (> 15 µg/l) p.g.a. forurening fra punktkilder (MEF, 2001).

Det hollandske nationale Institut for Sundhed og Miljø (RIVM) udførte i 2001 en undersøgelse af indholdet af MTBE i råvand til drikkevandsforsyning. her var den gennemsnitlige koncentration på 0,07 – 0,09 µg/l, mens den højeste koncentration i overfladevand lå på 3,2 µg/l og i grundvand på 11,9 µg/l.

EU kommissionen har på grundlag af de registrerede grundvandsforureninger med MTBE samt (det på det tidspunkt forventede) resultat af den europæiske risikovurdering af MTBE (ECR, 2002) i 2001 fremlagt en anbefaling med hensyn til begrænsning af den potentielle risiko for forurening af grund- og overfladevand med MTBE. Det anbefales, at der igangsættes overvågningsprogramer til tidlig registrering af eventuelle forureninger, at der anvendes bedst tænkelig teknologi ved etablering og drift af underjordiske tankanlæg, at der udarbejdes europæiske normer (CEN) for etablering og drift af underjordiske tankanlæg, og at steder der tidligere er blevet forurenede undersøges og oprensnes i nødvendigt omfang. Endvidere anbefales, at afledning af bundvand fra overjordiske tankanlæg overvåges (EU, 2001).

4.4.1 Udslip fra opgraderede underjordiske tankanlæg

Udsivning eller spild fra rør og nedgravede tanke (USTs = underground storage tanks) er den væsentligste kilde til forurening af grundvand med benzin og diesel, men også emissioner under transport og opbevaring af benzin og diesel (e.g. pumpning i rørsystemer, opfyldning af tanke og påfyldning af biler) kan udgøre en potentiel kilde til forurening af grundvand (Davidson and Creek, 1999).

I det følgende dækker ordet udslip over spild af benzin, udsivning af benzin, overfyldning af tanksystemer og udslip af uønskede stoffer i form af dampudslip.

Fra 2005 vil alle stationer i Danmark, som har et salg over 500 m³ benzin leve op til kravene i Benzinstationsbekendtgørelsen (Oliebranchens Fællesråd). Det vil betyde, at sikkerheden mod udslip af benzin til det omkringliggende miljø fra disse tanke formentlig vil være væsentligt forbedret i form af dobbelt skrog tanke og rørsystemer, indbygget alarmsystemer osv. Der er derimod ikke umiddelbart klart hvor mange tanke, der efter 2005 ikke vil leve op til kravene i Benzinstationsbekendtgørelsen. Disse tanke vil også efter 2005 i princippet udgøre en væsentlig trussel mod grundvandet, idet grundvandsforurening forårsaget af udslip fra disse tanke er velkendt.

Der findes i USA adskillige undersøgelser, som har haft til formål at undersøge om eventuelle udslip af benzin fra opgraderede UST systemer (Tulloch et al., 2000, SWRCB, 1999, Young 2002 og GAO, 2001). I det følgende beskrives hovedkonklusionerne af disse undersøgelser.

Tulloch et al. (2000) udførte et studie, hvor formålet blandt andet var at vurdere, om der kunne forekomme forurening med MTBE fra nye eller opgraderede UST systemer. Undersøgelsen var et "case study", hvor 16 LUST-sites (leaking underground storage tank sites) blev udvalgt og undersøgt nærmere. Der viste sig at være flere tilfælde af uopdagede udslip af benzin og dermed MTBE fra nye og opgraderede systemer, som gav høje koncentrationer af MTBE i grundvandet. Det mest bemærkelsesværdige i denne sammenhæng var, at disse udslip ikke var blevet opdaget af overvågningssystemet, og hvis der ikke havde været opsat et monitoringsprogram i forbindelse med tidligere undersøgelser og oprydning af tidligere forurening, var udslip fra de opgraderede systemer ikke blevet opdaget.

Ligeledes blev der i en undersøgelse fra Californien observeret spild fra et 1998-opgraderet UST-system (Tulloch and Matthews, 2000).

I en rapport fra The State Water Resources Control Board's (SWRCB) advisory panel (SWRCB, 1999), hvor tre hold af eksperter gennemgik historier om udslip fra nye eller opgraderede underjordiske tanksystemer, blev det konkluderet, at der var beviser på udslip fra nye og opgraderede underjordiske tanksystemer. Disse udslip var blevet opdaget under inspektion og var ofte forbundet med fejl ved installering, dårlig vedligeholdelse og ukvalificeret betjening af systemerne.

I 2001 blev der af United States General Accounting Office (GAO, 2001) gennemført en undersøgelse, som skulle vurdere effekten af EPAs krav til opgradering af tanksystemer, som skulle være gennemført ved udgangen af 2000 (GAO-01-464). I undersøgelsen blev det bl.a. estimeret, at omkring 29 % af de opgraderede tankanlæg ikke blev betjent korrekt eller vedligeholdt ordentligt. Dette tilskrives primært dårlig uddannelse af tankejerne, personale og installatører. I rapporten blev det også understreget, at de fleste stater ikke kunne overholde den pålagte tilsynspligt af tankanlæggene.

Undersøgelsen viste, at der stadigvæk sker udslip fra opgraderede systemer på trods af de tekniske foranstaltninger og omfanget af problemet er ukendt. 14 stater rapporterede, at der sker udslip fra nogle af deres opgraderede tanksystemer, 17 stater sagde, at der aldrig eller kun sjældent sker udslip, og 20 stater vidste ikke.

En væsentlig konklusionen fra de nævnte undersøgelser er, at en opgradering af UST systemer ikke er en garanti for at der ikke sker udslip af benzin fra systemerne, selv for de systemer som er vedligeholdt og betjent af kvalificeret personale. Årsagerne til udslip fra nye eller opgraderede systemer er tilsyneladende forbundet med:

- at alarmsystemer ikke er istand til at detektere små udslip af benzin,
- fejl under installering af systemet,
- dårlig vedligeholdelse af systemerne
- ukvalificeret betjening af systemerne.

Det fremgår endvidere af undersøgelserne at krav til tekniske foranstaltninger i forbindelse med UST systemer ikke alene er tilstrækkeligt til at forbedre kvaliteten af systemerne da både installation og operation er af stor betydning.

I flere lande, f.eks. Tyskland, eksisterer der strenge krav til uddannelse af personale, som installerer og vedligeholder UST – systemer (Smith et al. 2002). En af anbefalingerne fra The Blue Ribbon Panel on Oxygenates in Gasoline går også på at opsætte uddannelsesprogrammer og licenssystemer til UST installatører og tankpersonale (vedligeholdelse). Der er i den danske Bekendtgørelse om forebyggelse af jord- og grundvandsforurening fra benzin- og dieselsalgsanlæg (BEK nr. 555 af 9. juni 2001) ikke stillet krav til uddannelse af hverken installatører eller operatører, der foretager drift og vedligeholdelse af benzin- og dieselsalgsanlæg.

Udslip af additiver via dampe

Der er fra flere sider gjort opmærksom på, at for benzin med MTBE tilsat kan der ske udslip af dampe i utætte underjordiske tanksystemer. Dampene består næsten udelukkende af MTBE. MTBE kan derefter genopløses i porevandet og bevæge sig ned mod grundvandet. På samme måde kan BTEX forekomme i porevandet pga. dampudslip. BTEX bliver dog i højere grad end MTBE tilbageholdt i jorden ved sorption (White 2002, Crowley et al. 2000).

Young (2002) har udført et feltforsøg, hvor et sporstof, som ikke forekommer i benzin eller i omgivelserne, blev tilsat til benzin på i alt 182 stationer med opgraderede UST –systemer. Efter 7-10 dage blev der taget prøver af poreluften, som blev analyseret for sporstoffet samt benzinkomponenter. Udslip af sporstoffet blev påvist i 61% af de 182 systemer, som blev testet, mens der for 39% ikke kunne påvises udslip. Alle udslip med undtagelse af ét kunne påvises at finde sted i form af dampudslip. Hvorvidt disse mange relative små udslip påvirker grundvandskvaliteten, var ikke inkluderet i denne undersøgelse, men er senere blevet undersøgt (se kap 4.4.2).

Risikoen for udslip af additiver via dampe fra utætte underjordiske tanksystemer vurderes at være tilstede for MTBE på grund af stoffets høje damptryk. For additiver som ETBE og DIPE, der har et lavere damptryk vil risikoen være mindre end for MTBE. Ud fra damptrykket for additiver som ethanol og TBA vurderes risikoen for udslip af disse stoffer via dampe at være uden betydning for det omkringliggende miljø (se tabel 4.9).

Udover udslip af benzin/diesel fra underjordiske tanksystemer er der en række andre kilder som potentielt kan udgøre en risiko for grundvandsforureningen: Udslip af uforbrændt brændstof, benzin fra bil- og lastbiluheld, benzinspild og tab i forbindelse med tankning af biler, plæneklippere, traktorer og andre maskiner. Dertil kommer udslip fra anlæg og rør der er placeret over jorden.

4.4.2 Spredning til / i grundvand

Ved udslip af benzin til det omkringliggende miljø vil spredningen af de miljøfremmede stoffer i benzinen og diesel, herunder additiver, i jord og grundvand i høj grad afhænge af de enkelte stoffers fysiske og kemiske egenskaber.

Ved søgning dels på Internettet og i peer-reviewed litteratur fremkommer der store mængder information og litteratur omhandlende påvirkning af grundvandskvaliteten ved udslip af hhv. MTBE- og ethanol-holdig benzin. Derimod er der kun få undersøgelser, som omhandler påvirkning af grundvandskvaliteten ved udslip af andre benzinadditiver så som TAME, ETBE, DIPE, TBA samt alkylat. I det følgende fremdrages interessante undersøgelser, som kan medvirke til at vurdere, i hvor høj grad det omkringliggende miljø påvirkes, hvis der sker et udslip af benzin indeholdende hhv. MTBE, ethanol, TAME, ETBE, DIPE, TBA eller alkylat.

MTBE

Det er velkendt både i Danmark og i udlandet, at MTBE er fundet i jord og grundvand som følge af udslip af benzin enten fra lækager i underjordiske tanksystemer eller overfladespild. Tabel 4.15 viser en opgørelse fra Oliebranchens Miljøpulje over MTBE fund i OM-sager i 2002. På 76 grunde blev der analyseret for MTBE i vandprøver.

Tabel 4.15 Opgørelse over MTBE fund i 76 OM-sager i 2002.

MTBE koncentrationsniveau i vandprøver	Antal vandprøver
< 5 µg/l	46 sager
> 5 µg/l	12 sager
< 30 µg/l	18 sager
1 – 5 mg/l	5 sager

I en opgørelse fra Happel et al. (1998) blev data fra 236 LUFT sites i Californien evalueret. I 1995/96 blev MTBE påvist ved 78% af disse sites, og koncentrationsniveauet varierede fra få µg/l til 100 mg/l. Det blev konkluderet, at MTBE er en hyppigt forekommende forureningskomponent i forbindelse med forurening fra benzin, som let spredes i akviferen.

Ved et udslip af MTBE vil stoffet relativt hurtigt transporteres ned til grundvandet på grund af stoffets høje opløselighed og ringe evne til at sorbere til jordens organiske stof. Samtidig fordamper MTBE kun i ringe omfang fra vandfasen, når først det er opløst, og nedbrydningen foregår kun langsomt. MTBE anses for at være mere mobilt end BTEX og det har været rapporteret, at MTBE bevæger sig med samme hastighed som grundvandet (Ulrich 1999, Hubbard et al., 1994). Undersøgelser af en foruren akvifer i Florida har vist at MTBE-fanen var både længere og bredere end benzen-fanen, men dette vil dog ikke altid være tilfældet, men i høj grad afhænge af de geokemiske forhold i akviferen. Happel et al. (1998) konkluderede i deres undersøgelse, at MTBE-faner er mere mobile end BTEX-faner og den dominerende proces for reduktion i MTBE-koncentrationen i grundvandet er dispersion.

Ved kortlægning af en MTBE-fanes udbredelse er det fra flere sider i litteraturen påpeget, at der er nødvendig at foretage en 3 dimensional karakterisering, idet MTBE-fanen kan dykke/synke (Ellis, 2001, White, 2002 og Berndt & Mundell, 2001), hvilket kan vanskeliggøre og fordyre kortlægningsarbejdet væsentligt.

I forhold til anvendelse af MTBE i benzin efter 1 januar 2005 vil det være relevant at fokusere på udslip af små mængder MTBE og effekten heraf på grundvandskvaliteten. Dette skal ses i lyset af, at det må forventes, at størrelsen af benzinudslip fra opgraderede underjordiske tanksystemer vil være reduceret væsentligt i forhold til udslip fra ikke-opgraderede systemer. Dog vil der også stadigvæk efter 1. januar 2005 kunne forekomme udslip af store volumener fra ikke opgraderede tanke samt spild af større eller mindre art. Konsekvensen af de sidstnævnte udslip er velkendt, idet erfaringer viser, at MTBE her udgør en trussel mod grundvandet. Konsekvensen af de små udslip, som kan forekomme selv fra opgraderede underjordiske tanksystemer, er derimod forholdsvis ukendt.

Med hensyn til at belyse effekten af små udslip af benzin indeholdende MTBE og effekten heraf på det omkringliggende miljø er der specielt 2 undersøgelser, som har haft hver sin tilgang til at belyse problemstillingen.

Dakhel et al. (2003) gennemførte feltundersøgelser, der simulerede et mindre udslip af MTBE-holdig benzin (5% w/w). Undersøgelsen viste, at MTBE via gasfasen overførtes til porevandet og derefter diffunderede ned til grundvandet, selv når der ikke forekom nedbør. Efter en initial periode uden nedbør blev forsøgsopstillingen påført 5 mm regn pr. dag. Koncentrationen af MTBE blev målt i grundvandet, og der blev påvist MTBE i koncentrationer op til ca. 250 mg/l. Undersøgelsen konkluderede, at selv ved små udslip af MTBE-holdig benzin vil grundvandskvaliteten kunne påvirkes. Undersøgelsen viste også, at en væsentlig spredningsvej for MTBE til grundvandszonen er transport via gasfasen. Tilsvarende undersøgelse er udført for ethanol og benzen, som er omtalt under afsnittet om ethanol.

Lahvis and Rehmann (2000) gennemførte modelberegninger af transport af MTBE og benzen gennem den umættede zone til grundvandet. De tog udgangspunkt i et kontinuert udslip af en lille mængde benzin indeholdende MTBE, som svarede til de udslip som Young (2002) konstaterede fra opgraderede underjordiske tanksystemer. Beregningerne viste, at stedsspecifikke faktorer som nettonedbør, jordtype, dybde til grundvandet har betydning for transporten af MTBE og benzen. Nettonedbøren var den afgørende parameter. Beregningerne viste også, at benzen i højere grad end MTBE tilbageholdes og nedbrydes i den umættede zone. Det regnvand, der siver gennem et udslip af MTBE-holdig benzin og transporteres gennem den umættede zone, vil derfor i højere grad indeholde MTBE end benzen, når vandet når ned til grundvandet.

I en rapport til Miljøstyrelsen (2004) vedrørende opstilling af et måleprogram til påvisning af MTBE-faner, blev der blandt andet gennemført modelberegninger af hvor stor en påvirkning af grundvandet et lille spild af MTBE vil kunne forårsage. I beregningerne blev følgende scenario benyttet. Kildestyrken var på 2 kg MTBE pr. år i 15 år svarende til et årligt udslip af ca. 45 l benzin med et MTBE indhold på 6 % w/w. Beregningerne blev gennemført for varierende grundvandshastighed, og akviferen var en siltet sandakvifer. Beregningerne viste, at MTBE vil kunne påvirke grundvandskvaliteten (højere MTBE indhold end 5µg/l) i en afstand af mere end 100 m fra udslippet afhængig af grundvandshastigheden. Den anvendte størrelse på udslippet var realistisk også i relation til udslip fra opgraderede underjordiske tanksystemer.

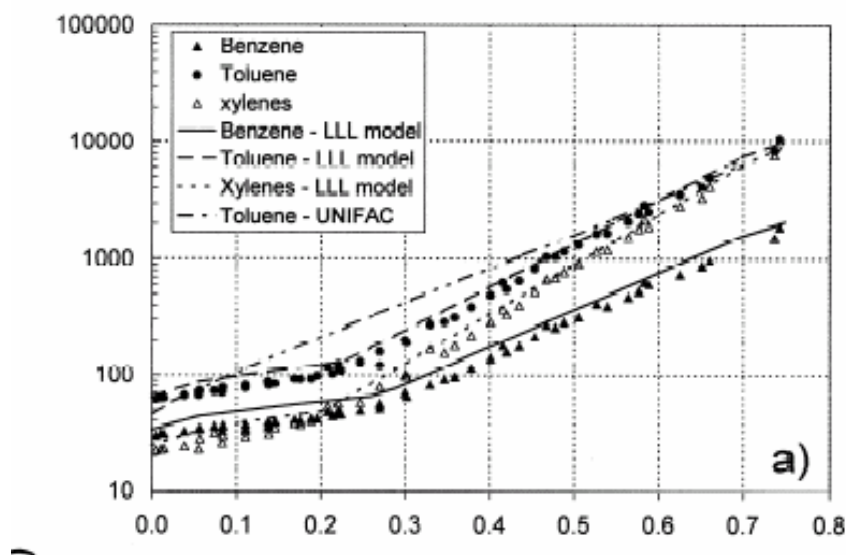
Young (2002) påviste ved sporstof-forsøg, at der i 61% af de undersøgte tilfælde sker udslip fra opgraderede underjordiske tanksystemer i størrelsesorden op til ca. 0,04 gallon/ dag (svarende til ca. 60 l benzin/år).

Lahvis (2003) påpegede, at udslip af denne størrelse er en del lavere end hvad de nuværende amerikanske alarmsystemer kan registrere (detektionsgrænsen på 2,4 gallon / dag svarende til ca. 9 l/dag).

Ethanol

Problemstillingen omkring anvendelsen af ethanol i benzin er i høj grad forbundet med den uønskede effekt, som ethanol kan have, på de øvrige benzin-komponenters egenskaber i jord- og grundvandsmiljøet. I litteraturen refereres der til to mekanismer som er væsentlige i forhold til udbredelsen af en BTEX fane, når ethanol er tilstede i benzinen (Powers et al., 2001):

- Ethanol kan potentielt forøge opløseligheden af BTEX forbindelserne (co-solvency). Opløseligheden af ethanol i vand er i princippet ubegrænset, og en meget stor koncentration af en organisk komponent i den vandige fase kan bevirke, at polariteten af den vandige fase reduceres, hvilket bevirker at aktivitets-koefficienten i den vandige fase reduceres, og dermed tillader en højere koncentration af hydrofobe organiske stoffer i den vandige fase (Powers et al., 2001b), se figur 4.2.
- Ethanol kan forsinke nedbrydningen af BTEX ved at forbruge elektron-acceptorer og næringsstoffer til nedbrydning af ethanol.



Figur 4.2 Koncentrationen af BTEX i vand som funktion af indholdet af ethanol (v/v), efter Powers et al (2001).

I litteraturen findes adskillige undersøgelser, som har haft til formål at belyse de miljømæssige konsekvenser af at bruge ethanol i benzin (f.eks. Riuz-Aguilar et al., 2003, Dakhel et al., 2003, McDowell and Powers, 2003, Molson et al., 2002, Powers et al., 2001a og Powers et al., 2001 b). Der skelnes generelt mellem 3 situationer, når effekten af ethanolens tilstedeværelse i benzin skal vurderes i forhold til grundvandskvaliteten:

- Udslip af denatureret ethanol
- Udslip af benzin der er tilsat ethanol
- Udslip af små mængder benzin, der er tilsat ethanol.

Udslip af rent ethanol: I marts 1999 skete der et spild af 19.000 gallon denatureret ethanol fra et tank over jorden på Northwest Terminal. Dette udslip skete over en allerede eksisterende kulbrinte-fane (Buscheck et al., 2001). Et udslip af denne størrelse kan give meget høje koncentrationer af ethanol i grundvandet (målt op til 16.700 ppm ved Northwest Terminal), som kan øge mobiliteten dels af non-aqueous phase liquid (NAPL) kulbrinter dels af BTEX. Koncentrationen af BTEX øges væsentligt ved meget høje koncentrationer af ethanol, idet opløseligheden er højere i en blanding af alkohol og vand end i rent vand (se figur 4.2). Ved Northwest Terminalen blev der 5 måneder efter udslippet målt benzen i koncentrationer op til 15 gange højere end før spildet i en nedstrøms monitoringsboring (Buscheck et al., 2001). Udbredelsen af BTEX-forureningsfanen vil øges, både fordi koncentrationen af BTEX øges, og fordi nedbrydningen af BTEX vil forsinkes, idet der er præference for ethanolnedbrydning.

Molson et al., (2002) viste ved modelberegninger, at benzenfanens længde under specifikke forhold (primært lav tilgang af oxygen) kunne forøges med 150% og i nogle tilfælde formentligt mere.

Dannelse af methan kan ligeledes udgøre et problem ved store udslip af denatureret ethanol. Ved Northwest Terminalen blev der 2 år efter udslippet af ethanol målt høje koncentrationer af methan i poreluften. Der blev målt methankoncentrationer, som oversteg eksplosionsgrænsen på 19% (w/w) (Buscheck et al., 2001).

Udslip af ethanol-holdigt benzin: Ved udslip af benzin, der er tilsat ethanol vil koncentrationen af ethanol i grundvandet i høj grad afhænge dels af afstand mellem udslip og grundvandszonen, dels af udslippets størrelse (Powers et al., 2001b). I et kritisk review af eksisterende undersøgelser konkluderede Powers et al., (2001b), at effekten af "co-solvency" kun er af mindre betydning ved de ethanol-koncentrationer, der kan forekomme i forbindelse med et spild af ethanol-beriget benzin (10% w/w).

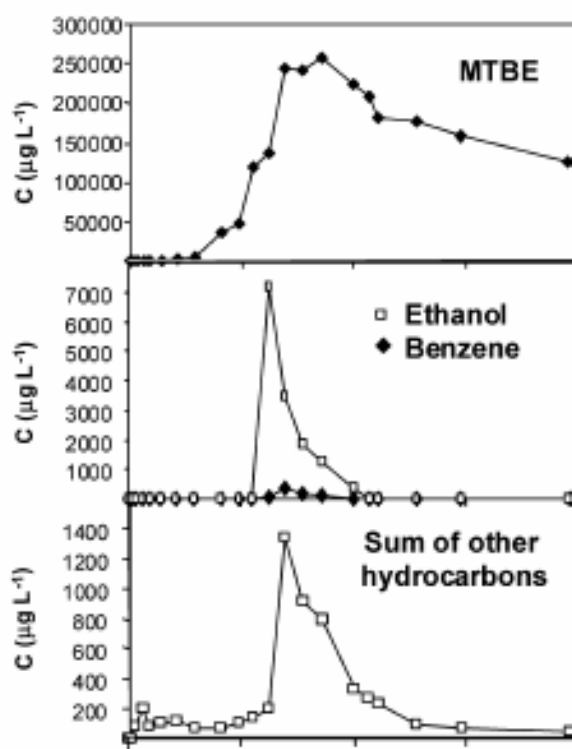
Derimod har adskillige undersøgelser vist, at tilstedeværelsen af ethanol i benzin (op til 10% w/w) forsinker nedbrydningen af BTEX samtidig med, at tilbageholdelse af BTEX ved sorption formindskes pga. reduktion i polaritet af den vandige fase. Dette kan betyde, at tilstedeværelsen af ethanol forøger BTEX-fanens udbredelse i grundvandszonen (Powers et al. 2001b, Ruiz-Aguilar et al., 2003, Molson et al., 2002).

I et feltstudie sammenlignede Ruiz-Aguilar et al. (2003) længden af benzen- og toluen-fanen for 217 forureninger med benzin uden ethanol i staten Iowa med fanelængden for 29 forureninger med ethanol-holdig benzin i staten Kansas. Undersøgelsen konkluderede, at tilstedeværelsen af ethanol var statistisk signifikant i forhold til forøgelsen af benzen-fanens længde. I gennemsnit blev benzen-fanen forøget med 36 %. For toluen var forøgelsen ikke statistisk signifikant. Det blev fundet, at toluen-fanens længde i gennemsnit blev forøget med 17%. Molson et al. (2002) har gennemført modelberegninger for at illustrere effekten af udslip af ethanol-holdigt benzin i forhold til ikke-ethanol-holdig benzin på benzen fanens udbredelse. Det blev konkluderet, at effekten af ethanol på udbredelsen af benzen-fanen i høj grad afhang af overlappet mellem benzen og ethanol-fanerne. Dette skyldes, at præferencen for nedbrydning af ethanol primært er årsagen til, at benzen-nedbrydningen forsinkes, hvorfor udbredelsen af benzen øges.

I de fleste scenarieberegninger sker der en hurtig opløsning af ethanol og en langsommere opløsning af benzen, hvilket begrænser de 2 faners overlap. Derved er der tid til, at ilt kan diffundere ind i akviferen igen bagved ethanol-fanen og derved blive tilgængelig for nedbrydning af de øvrige benzinkomponenter som BTEX. I akviferer med lav sorptionskapacitet og lavt iltindhold vil der derfor være den største effekt af ethanol på udbredelsen af en BTEX-fane (Molson et al., 2002).

Udslip af små mængder ethanol-holdigt benzin: Små udslip kan enten forekomme som dampudslip eller som små mængder flydende benzin der bliver spildt. Effekten af sådanne små udslip på grundvandskvaliteten er undersøgt af f.eks. Dakhel et al. (2003) og Lahvis (2003). Dakhel et al. (2003) gennemførte feltundersøgelser, der simulerede et mindre udslip af ethanol-holdig benzin, som viste, at ethanol i modsætningen til MTBE ikke via gasfasen diffunderede ned til grundvandet, når der ikke forekom nedbør.

Efter den initiale periode uden nedbør blev forsøgsopstillingen påført 5 mm regn pr. dag. Ethanol blev målt i koncentrationer op til ca. 7 g/l men koncentrationen faldt i løbet af 50 dage til et niveau under detektionsgrænsen. Samme undersøgelse viste, at benzen på samme måde som ethanol ikke diffunderede via gasfasen til grundvandet, og efter tilførsel af regn var koncentrationen af benzen i grundvandet lav. Benzen forekom kun i kort tid, før det blev nedbrudt. (se figur 4.3, Dakhel et al. 2003).



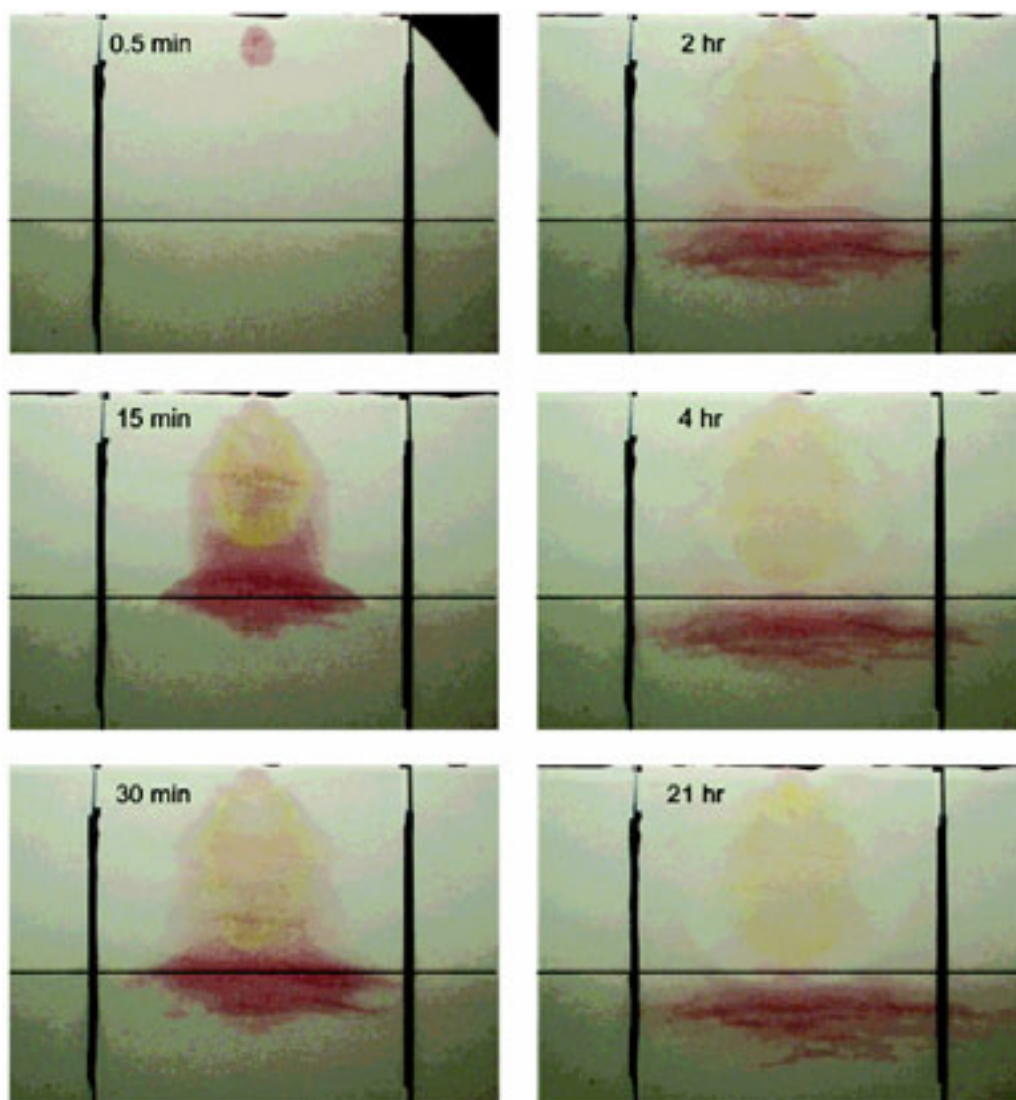
Figur 4.3 Koncentrationer af MTBE, ethanol, benzen samt sum af andre kulbrinter målt i grundvand ved feltforsøg til simulering af benzinformuring med additiver, Dakhel et al (2003).

Lahvis (2003) tog udgangspunkt i et lille udslip af ethanol-holdigt benzin (< 0,4 gallon/dag omregnet til flydende benzin), som svarede til de små udslip, der blev

fundet fra 61% af de 181 undersøgte opgraderede UST- systemer (Young 2002). Et udslip af denne størrelse vil ikke kunne detekteres af alarmsystemerne.

Modelberegninger indikerede, at ethanol og benzen ikke påvirkede grundvandet signifikant ved små udslip af ethanol-holdigt benzin i den umættede zone, såfremt udslippet sker mere end 1 m over grundvandsspejlet, og at bionedbrydeligheden ikke er begrænset.

En nyere undersøgelse udført af McDowell and Powers (2003) har i højere grad forsøgt at belyse de mekanismer som er styrende for transporten af ethanol-blandet benzin gennem en umættet zone til grundvandet. Der er gennemført nogle forsøg med spild af ethanol-holdigt benzin (10% w/w) i en modelopstilling. Figur 4.4 viser billeder af et ethanol-benzin spild. Spildets størrelse kunne antages at repræsentere mindre udslip, men også forsøg for større udslip er gennemført.



Figur 4.4. Fordeling af benzinkomponenter (rød farve) og ethanol (gul farve) i den umættede zone efter et spild af ethanol-holdigt benzin. Den vandrette sorte linie repræsenterer begyndelsen af den kapillære zone. Vandspejlet forekommer ca. i bunden af billederne.

Billederne på figur 4.4 viser, at ethanol (gul farve) infiltrerede gennem den umættede zone på en anderledes måde end de resterende benzinkomponenter (rød farve).

Undersøgelserne viste endvidere, at tilstedeværelsen af ethanol i den umættede zone forårsagede en dårligere tilbageholdelse af de øvrige benzinkomponenter, som hurtigere bevægede sig gennem den umættede zone til kapilar-zonen hvor der blev opbygget en pool som spredtes lateralt. Ethanol forblev derimod i den umættede zone.

Størrelsen og formen af benzinpoolen var upåvirket af tilstedeværelsen af ethanol i den injicerede benzinblanding. Ved større spild, hvor den umættede zone ikke er istand til at tilbageholde ethanol vil ethanol-holdigt vand efterhånden begynde at dryppe ned i den kapillære zone og virke som ved spild af denatureret ethanol. Tilbageholdelsen af ethanol i den umættede zone vil overordnet set have en positiv effekt på både nedbrydningen af benzinkomponenter i den kapillære zone og på længden af BTEX fanen. Dette skyldes, at ethanol vil nedbrydes i den umættede zone og ved små spild ikke nå ned til grundvandszonen.

ETBE, TAME og DIPE

ETBE, TAME og DIPE anvendes allerede i vid udstrækning som additiv i benzin i både USA og Europa (Schmidt et al., 2002, NEIWPCC, 2003, <http://eia.doe.gov/emeu/steo/pub/special/mtbe.html>, McGarry and Dee, 2002), men viden omkring disse additivs miljømæssige egenskaber er desværre meget sparsom, fordi kun få data er blevet opsamlet og analyseret systematisk (Shih et al., 2004). Disse forbindelser er langt fra altid inkluderet i et grundvandsmoniteringsprogram, og dette skyldes ifølge Shih et al. (2004) blandt andet, at det ikke er lovpligtigt at analysere for disse stoffer i grundvandsprøver i forbindelse med benzinudslip.

Hyppigheden og omfanget af grundvandsforurening med oxygenater som ETBE, TAME og DIPE er i USA i dag stadigvæk ukendt men det kan forventes, at disse oxygenater vil udgøre en trussel svarende til MTBE, hvis de blev brugt i samme omfang (Franklin et al., 2000).

Shih et al. (2004) har analyseret hyppigheden af forekomsten af oxygenater i over 7200 grundvandsmoniteringsboringer ved 868 LUFT-sites (leaking underground fuel tank). Tabel 4.16 angiver en oversigt over resultaterne af undersøgelsen.

Tabel 4.16. Hyppighed af forekomst af oxygenater ved LUFT-sites i Californien samt koncentrationsniveauer (efter Shih et al., 2004).

	Min koncentration (µg/l)	Max koncentration (µg/l)	Gennem-snitlig konc (µg/l)	Antal sites med detekterbar konc	Hyppighed af sites med detekterbart stof (%)
MTBE	0,46	1,6 E07	44840	718	82,7
ETBE	0,35	7500	260	77	8,9
TAME	0,38	12000	240	159	18,3
DIPE	0,36	4700	290	206	23,7
TBA	6	4,4 E06	30120	530	61,1

Det fremgår af tabellen, at efter MTBE er TBA den hyppigste forekommende oxygenat. Dernæst er DIPE og TAME fundet ved hhv. 23,7 % og 18,3 % af de undersøgte sites. ETBE forekommer kun ved ca. 9% af de undersøgte sites. ETBE, TAME og DIPE blev fundet i koncentrationer, der lå flere størrelsesordner under de koncentrationer der blev fundet for MTBE og TBA. Det blev

ligeledes fundet, at udbredelsen af forureningsfanen for DIPE, ETBE og TAME i 90% af tilfældene var under 100 m fra kilden.

Det understreges dog, at denne undersøgelse ikke belyser konsekvenserne af at opskalere brugen af disse alternative æter-forbindelser. Derimod pointeres det, at de fysiske og kemiske egenskaber tyder på, at de alternative æter-forbindelser vil udgøre en trussel for grundvand svarende til MTBE, hvis brugen af stofferne udvides væsentligt.

TBA

TBA er det mest dominerende nedbrydningsprodukt fra MTBE uanset nedbrydningsvejen, men stoffet i sig selv bliver også anvendt som additiv til benzin (Ellis, 2001, Linder, 2000). TBA er en alkohol, der som ethanol er blandbar med vand, og meget flygtig fra fri fase (højt damptryk), men i modsætningen til ethanol er TBA relativt svært nedbrydelig. TBA kan overføres til porevand eller grundvand enten ved direkte opløsning eller ved opløsning via gasfasen.

Når TBA er i vandfasen er det meget lidt flygtigt (lav Henrys konstant). Da log Koc for TBA er lav vil det kun i ringe grad sorbere til jordens organiske kulstof.

Ellis (2000) har påvist TBA i høje koncentrationer i grundvand nedstrøms et udslip fra et UST-system, formentlig som følger af anaerob nedbrydning af MTBE (se tabel 4.17)

Tabel 4.17. Data fra monitorering af grundvand på et LUST-site i Delaware (fra Ellis 2001)

	Under tanken (µg/l)	30 fod nedstrøms (µg/l)	100 fod nedstrøms (µg/l)
Benzen	330	1150	<5
Toluen	472	6070	<5
Ethylbenzen	1870	1950	<5
Xylen	2720	14600	11
MTBE	46100	3120	650
TAME	10900	51500	31
TBA	29500	782	2420

Ligeledes fandt Shih et al. (2004), at grundvandskoncentrationer af TBA samt TBA-fanens længde indikerede, at forureningsniveauet for TBA ved de 768 undersøgte sites svarede til forureningsniveauet for MTBE.

Alkylat:

Ved et udslip af alkylat fra f.eks. et UST system vil alkylatforbindelserne fordele sig mellem gasfase, jord og vand. Opløseligheden af alkylat i vand er relativ lille og ved udslip til grundvandet vil en uopløselig fraktion af disse forbindelser flyde øverst i grundvandszonen pga. deres lave densitet.

Fordampning fra den organiske fase vil være stor på grund af et højt damptryk, ligesom alkylat let vil kunne fordampe fra den vandige fase (høj Henrys konstant). Alkylat tilbageholdes kraftigt i jorden ved sorption til organisk kulstof. Marchetti et al. (1999) gennemførte nogle modelberegninger på fordelingen af iso-oktan mellem jord, vand og luft og sammenholdt disse resultater med beregninger for andre additiver.

Det blev fundet, at iso-oktan i høj grad bindes til jorden (60 – 90 % afhængig af jordtypen) eller forekommer i luften (10-40 %). Den lave opløselighed af iso-oktan sammen med den høje tilbageholdelse i jord indikerer, at mobiliteten af alkylater er meget begrænset især i forhold til ethanol og MTBE.

Nedbrydeligheden af alkylat foregår langsomt (Marchetti et al. 1999). Dakhel et al., (2003) fandt da også ved feltforsøg, der simulerede et spild af benzin i den umættede zone, at iso-oktan kunne detekteres i grundvand som den eneste af de undersøgte benzinkomponenter. Iso-oktan blev i undersøgelsen ikke i samme grad nedbrudt som andre kulbrinter.

4.4.3 Oprensning

Ud fra kendskabet til stoffernes fysiske og kemiske egenskaber er der i tabel 4.18 opstillet gode og dårlige stofegenskaber i forhold til oprensning af en jord/grundvandsforurening.

Tabel 4.18 Stofegenskaber for oxygenater og alkylat i forbindelse med oprensning af en jord og grundvandsforurening.

Egenskaber	MTBE (og andre ether forbindelser)	Ethanol	TBA	Alkylat
Dårlige	Høj opløselighed Adsorberes kun i ringe grad til organisk stof i jord ensbetydende med dårlige egenskaber for sorption til aktiv kul Relativt langsom nedbrydelig Kendskab til nedbrydnings- produkter ringe Relativt højt damptryk Lav Henrys konstant (indikere dårlig effekt af air stripning) 3 dimensional udbredelse af forureningsfane	Høj opløselighed Adsorberes kun i ringe grad til organisk stof i jord ensbetydende med dårlige egenskaber for sorption til aktiv kul Højt blandingsdamp- tryk Potentiale for "co- solvency" af BTEX Lav Henrys konstant (indikerer dårlig effekt af air stripning)	Høj opløselighed Adsorberes kun i ringe grad til organisk stof i jord ensbetydende med dårlige egenskaber for sorption til aktiv kul Meget svært nedbrydeligt Lav Henrys konstant (indikerer dårlig effekt af air stripning)	Moderat bionedbrydelig
Gode	Relativt let at pumpe op Spredes med vandet	Meget let nedbrydelig	?	Relativt lav opløselighed Egenskaber, der minder om andre kulbrinter i benzin Adsorberes til organisk stof i jord Relativt lavt damptryk

Der er udført en lang række undersøgelser af mulighederne for at oprense en forurening med MTBE. Mange af disse undersøgelser er udført i laboratorieskala og en del af metoderne er også afprøvet på en egentlig MTBE forureningsfane.

Metoder, der anses for potentielt at kunne anvendes som afværgeteknikker i forbindelse med en MTBE forurening er opsummeret i tabel 4.19 (Deeb et al., 2002)

Tabel 4.19 Potentielle metoder til oprensning af MTBE forurening. En nærmere beskrivelse af de enkelte metoder findes i Deeb et al. (2002)

	Fase-overførsel	Omsætning / destruktion
Ex situ	Air Stripning Aktivt kul Resin-teknik Membraner Væske ekstraktion	Avanceret oxidation Biologisk filtrering Termisk/katalytisk oxidation
In situ	Vakuüm ventilering (SVE) Air Sparging Grundvandsoppumpning (pump and treat) Multifase ekstraktion Damp-stripning Phytooprensning	Kemisk oxidation - hydrogen peroxid - ozon - UV Bioremediation - Aerob og anaerob - Co-metabolitisk Termisk desorption Reaktiv barriere Phyto-oprensning

I Miljøstyrelsen (2002) er beskrevet udvalgte metoder til oprensning af MTBE forurening, som skønnes egnet under danske forhold. Det blev fundet at bedømmelsen af metodernes egnethed i en given situation er uløseligt forbundet med de krav, der lokalt stilles til oprensningens effektivitet, tidshorisont og økonomi samt de lokale geologiske forhold.

Undersøgelsen konkludere følgende:

- **Stripningsmetoder** som air sparging er velegnede til oprensning af benzinforurenet grundvand med MTBE. På grund af MTBEs relativt lave flygtighed fra vand i forhold til kulbrinterne (BTEX) er oprensningen af MTBE fra grundvandet mindre effektiv end for BTEX. Endvidere er fjernelsen af MTBE fra luften mindre effektiv ved brug af aktiv kulrensning end for BTEX. Ud fra en samlet betragtning skønnes det ikke, at økonomien forøges væsentligt ved også at skulle fjerne MTBE sammen med kulbrinterne. Dette skyldes, at kapitaludgifterne og en væsentlig del af driftsudgifterne ved oprensningen er de samme, hvad enten der er MTBE tilstede eller ej.
- Såfremt MTBE-forureningen er forholdsvis ny, således at der findes væsentlige mængder af MTBE i den umættede zone, kan man opnå en hurtig og effektiv fjernelse af MTBE ved **vakuümventilation** pga. MTBEs store flygtighed fra benzin.
- Oprensning af MTBE-forurenet grundvand ved **stimuleret nedbrydning** gennem tilsætning af iltningssmidler (iltafgivende stoffer, ozon, m.v.) via borer i forureningsfanen er også mulig men før metoderne tages i brug i større omfang, bør der fremskaffes nærmere dokumentation om de teknisk-økonomiske forhold, herunder metodernes egnethed i grundvandsmagasiner med reducerende forhold.

- Fjernelse af MTBE i grundvandsmagasiner kan ske ved **naturlig nedbrydning**, da MTBE nedbrydes under aerobe forhold. Man kunne forestille sig at kombinere dette med en strippingsteknik, hvorved der ville kunne opnås en stor massefjernelse over nogle uger eller måneder, resulterende i et moderat koncentrationsniveau for MTBE i grundvandsmagasinet, efterfulgt af naturlig nedbrydning til et meget lavt slutniveau over en årrække.

Litteraturen viser, at erfaringerne med brugen af forskellige oprensningsmetoder er stærkt varierende.

Der er i 2003 gennemført en undersøgelse, hvor staterne i USA blev bedt om at give oprensningsteknologier karakter baseret på deres erfaringer med oprensninger af LUST sites (NEIWPC, 2003). 14 stater kunne ikke besvare spørgsmålene. Resultaterne er gengivet i tabel 4.20 og 4.21 efter NEIWPC. Som det fremgår af tabel 4.20 og 4.21 er der mange erfaringer med oprensning af MTBE og kun få eller ingen med TAME, TBA, ETBE og DIPE. Det er interessant at se, at erfaringerne med næsten samtlige oprensningsteknologier for MTBE er meget varierende og svinger mellem dårlig og meget god. Dette skyldes formentlig, at effekten af den anvendte teknik i høj grad vil afhænge af stedsspecifikke faktorer.

Tabel 4.20 Vurdering af behandlingsmetoder til oxygenater i jord. Tallet i parentes angiver hvor mange stater der har givet bedømmelsen (efter NEIWPC, 2003)

	MTBE	TAME	TBA	ETBE og DIPE
Vakuumpentilering	Rimelig god (10) God (3) Meget god (12)	Rimelig god (1)	Dårlig (1) Meget god (1)	-
Termisk desorption	God (1) Meget god (3)	Meget god (1)	Meget god (1)	-
Stimuleret nedbrydning	Dårlig (12) Rimelig god (6) God (3)	-	-	-

Ifølge NEIWPC (2003) er tilstedeværelsen af MTBE i grundvand ikke den drivende parameter for oprensning. Dog er fundet af MTBE i grundvandet i 5 stater den parameter, som er bestemmende for omfanget af oprensningen i 60 til 80 % af tilfældene.

Det væsentligste nedbrydningsprodukt fra nedbrydning af MTBE er som tidligere beskrevet TBA. TBA er langt fra i alle tilfælde en parameter som er inkluderet i måleprogrammet for en monitoring. I følge Linder (2000) kan tilstedeværelsen af TBA i værste fald betyde, at oprensningsstrategien burde planlægges på baggrund af TBA, og det vil formentlig fordyre oprensningen væsentlig.

Tabel 4.21 Vurdering af behandlingsmetoder til oxygenater i grundvand (efter NEIWPCC, 2003)

	MTBE	TAME	TBA	ETBE og DIPE
Behandling før brug ex. Stripning og aktivt kul	Rimelig god (4) God (9) Meget god (9)	Rimelig god (1)	Dårlig (1) meget god (1)	-
Pump and treat	Dårlig (9) Rimelig god (7) God (8) Meget god (2)	Rimelig god (1)	Meget god (1)	-
Air sparging	Dårlig (1) Rimelig god (12) God (6) Meget god (7)	Rimelig god (1)	Meget god (1)	-
Bio sparging	Dårlig (4) Rimelig god (3) God (5) Meget god (3)	-	Meget god (1)	-
Bioreaktor	Dårlig (2) Rimelig god (2) God (1)	-	-	-
Naturlig nedbrydning	Dårlig (8) Rimelig god (13) God (1) Meget god (4)	-	Meget god (1)	-
Fase ekstraktion	Rimelig god (7) God (12) Meget god (6)	God (2)	Rimelig god (1) Meget god (1)	-
"Soil extraction"	Dårlig (1) Rimelig god (3) God (9) Meget god (1)	Rimelig god (1) God (1)	Rimelig god (1) Meget god (1)	-
Kemisk oxidation	Dårlig (5) Rimelig god (2) God (6) Meget god (1)	Rimelig god (1)	-	-
Stimuleret nedbrydning	Dårlig (5) Rimelig god (2) God (6) Meget god (4)	Rimelig god (1)	God (1) Meget god (1)	-

Ethanol

I forbindelse med oprensning af forureninger af ethanol-holdig benzin eller diesel vil hovedproblemstillingen være fokuseret på udbredelsen af BTEX fanen og oprensning af denne frem for en målrettet indsats mod fjernelse af ethanol. Tabel 4.22 og 4.23 indeholder en vurdering af oprensningsteknikker, der anvendes i forbindelse med oprensning af benzinforurening

Tabel 4.22 Vurdering af anvendeligheden af in-situ oprensningsteknikker (efter Davidson, 2001)

	BTEX	Ethanol	Alkylat
Naturlig nedbrydning	Rigtig god	Rigtig god	God – rigtig god
Opsamling af fri fase	God	Ok – god	God
Pump and Treat	God	God	God
Air Sparging	God	God	God – rigtig god
Vacuum ventilation (SVE)	Rigtig god	God	God – rigtig god
Stimuleret nedbrydning	God	Rigtig god, men stimulering er nok unødvendig	God – rigtig god

Tabel 4.23 Behandlingsmetoder til vand

	BTEX	Ethanol	Alkylat
Air Stripning	Rigtig god	Dårlig	God
Aktivt kul	Rigtig god	Dårlig	God – Rigtig god
Biologisk nedbrydning	God	Rigtig god	God – Rigtig god
Avanceret oxidation	God	God	God

Ruiz-Aguilar et al. (2003) fandt, at forøgelse af en benzen-fanes længde, som følge af tilstedeværelsen af ethanol, var indenfor det område, der var forventet med hensyn til omfanget af en stabil benzen-fane.

Alkylat

Da alkylat har været anvendt i benzin gennem mange år, har der været gennemført mange oprensninger af alkylat, hvor standard benzin-oprensningsteknikker hidtil har fungeret for alkylat. Der er dog ikke mange undersøgelser, der specifikt er rettet mod at belyse oprensning af alkylat (Davidson, 2001). Tabel 4.22 og 4.23 indeholder en vurdering af mulige oprensningsteknikkers effekt overfor alkylat.

Udgifter til oprensning

US-EPA har sponsoreret en undersøgelse, hvor 37 stater har påpeget, at fundet af benzin og komponenter som BTEX i jord og grundvand ved en benzinstation var den drivende kraft i oprydningsskiltet, ikke tilstedeværelsen af MTBE (Stephenson 2001). Når det var sagt, så kunne tilstedeværelsen af MTBE både forlænge og fordyre oprensningsskiltet. I EPAs undersøgelse svarede 16 stater, at udgifterne p.g.a. supplerende MTBE oprydning var steget, heraf de fleste med mindre end 20%. 5 stater rapporterede, at deres omkostninger var fordoblet. 19 stater rapporterede, at det kostede mere også at teste for MTBE, fordi der skulle laves ekstra prøvetagninger for at sikre, at MTBE ikke havde bevæget sig længere frem end de øvrige forureningskomponenter. Dertil kommer en ekstraudgift til analyse for MTBE.

Samlet set er udgifterne til oprensning i forbindelse med tilstedeværelsen af MTBE forøget primært på grund af længere forureningsfane og forlængelse af oprensningstiden. (Stephenson, 2001)

Ifølge NEIWPC (2003) mente 23 stater, at MTBE har haft en betydelig indflydelse på økonomien ved oprensning. 19 stater sagde, at MTBE ikke har haft betydning for økonomien. Tabel 4.24 giver en oversigt over de overordnede resultater af undersøgelsen.

Som årsag til de forøgede omkostninger blev nævnt:

- Længere forureningsfane
- Besværligheder med stripning
- Ineffektiv aktiv kulfiltrering
- Mere mobil og mindre nedbrydelig end BTEX
- Behov for flere borer og flere undersøgelser
- Behov for 3-D karakterisering
- Større installationsudgifter og drift omkostninger
- Udelukkende MTBE problem

Tabel 4.24 Fordyrelse af oprensningen af en benzin/diesel forurening p.g.a. tilstedeværelsen af MTBE (NEIWPCC, 2003)

Effekt af MTBE på oprensningsomkostninger	Gennemsnitlig estimerede procent af sites som falder i følgende grupper af meromkostning ved oprensning *
Ingen forøget omkostning	53 %
Lille forøgelse af omkostning (< 20 % mere)	38 %
Signifikant forøgelse af omkostningerne (20 – 50 % mere)	28 %
Væsentlig forøgelse af omkostningerne (50 – 100 % mere)	10 %
Udgifter til oprensning er mere en fordoblet	20 % (inkl. Californien) 8,5 % (ekskl. Californien)

* Procentsatsen er beregnet som en gennemsnitlig værdi for de procentsatser, som hver stat har angivet for en kategori. For hver stat er summen af procentdelen for de enkelte kategorier 100 %.

Forsøg med UV-oxidation viste, at for en MTBE koncentration på 1000 ppb og en TBA-koncentration på 400 ppb krævedes 40 % mere energi for også at fjerne TBA.

University of California har i 1998 for delstatsregeringen foretaget en vurdering af omkostningerne ved at oprydde grundvandsforureninger forårsaget af MTBE. Den samlede pris blev skønnet til \$ 340 til 1.500 millioner (Schremp, 2003). NESCAUM (1999) har lavet en tilsvarende vurdering for de nordøstlige stater. her skønnes omkostningerne til oprensning af MTBE-relateret grundvandsforurening til \$ 4.5 millioner per år med et forbrug af MTBE-holdig RFG-benzin (11 % MTBE) på 33 millioner gallon per dag og ca. 9 millioner gallon traditionel benzin med et begrænset indhold af MTBE.

5 Forsyningssikkerhed og økonomi

5.1 Benzinkomponenter og additiver, produktion og behov

I 2002 blev der i alt solgt 2.593.552 m³ benzin på det danske marked. I nedenstående tabel er salget fordelt på de 3 produkter der på det tidspunkt blev markedsført i Danmark

Tabel 5.1. Benzinsalg i Danmark i 2002

Benzintype	m ³	% af total
92 oktan	491.643	19,0
95 oktan	2.062.121	79,5
98 oktan	39.788	1,5
I alt	2.593.552	100

Omkring 70 % af benzinen solgt på det danske marked leveres fra de to danske raffinaderier. Den resterende del importeres fra vores nabolande, primært Sverige. Forsyningen med forskellige typer af olieprodukter i de nordiske lande fremgår af tabel 5.2

Tabel 5.2 Det nordiske marked. Forbrug i 2003 af motorbrændstoffer i 1000 m³ (ekskl. udenrigssøfart) samt forandring i forhold til 2002

	Danmark		Sverige		Finland		Norge	
		%		%		%		%
Motorbenzin	2.593	0,0	5.547	0,4	2.469	0,6	2.229	- 1,1
Diesel	3.253	6,5	3.854	3,7	2.273	3,0	3.534	2,7

Det gennemsnitlige forbrug af forskellige benzintyper og MTBE i 1996/1997 i Danmark, de øvrige nordiske lande og i EU fremgår af tabel 5.3.

Tabel 5.3. Forbrug af benzin og MTBE (skønnet ud fra MTBE-indholdet) i EU-lande i 1996/1997 (efter Schmidt, et al, 2002)

Land	oktan (RON)	mio. tons/år	MTBE, % v/v	1000 tons/år
Danmark	92	0,228	0	0,0
	92	0,794	0,4	3,2
	98	0,888	6,3	55,9
	i alt	1,910		59,1
Sverige	95	3,147	0,3	9,4
	98	1,116	6	67,0
	i alt	4,263		76,4
Norge	95	1,135	3,8	43,1
	98	0,226	5,1	11,5
	SL = Super Leaded (oktan ikke specificeret)	0,362	-	-
	i alt	1,723		>54,6
Finland	95	1,291	8	103,3
	98	0,27	12,4	33,5
	99	0,27	-	-
	i alt	1,831		> 136,8
Norden i alt		9,7		> 326,9
EU, sum		115,5		2007

Det ses af tabellerne, at det danske benzinforbrug udgør godt 20 % af det nordiske forbrug og godt 1,5 % af EUs. I 1996/1997 udgjorde det danske forbrug af MTBE knap 3 % af EUs. Denne andel er formentlig faldet med den faldende andel af salget af 98-oktan benzin.

Produktionen på de nordiske raffinaderier fremgår af tabel 5.4.

Tabel 5.4 Den nordiske raffinaderi-industri, kapacitet i millioner årston

Land By	Ejer	Primær- destillation	Vis- breaking	Katalytisk krakning	Reformering
Sverige:					
Lysekil	Preem/Hydro	10,0	2,3	1,7	1,5
Gøteborg	Preem	6,0			1,0
Gøteborg	Shell	4,0	1,3		0,8
Gøteborg	Nynäs	0,5			
Nynäshamn	Nynäs	1,5			
I alt		22,0	3,6	1,7	3,3
Danmark:					
Fredericia	Shell	3,5	1,3		0,6
Kalundborg	Statoil	5,5	2,0		1,1
Aabenraa	Haahr	0,4			
I alt		9,4	3,3	0	1,7
Finland:					
Borgå	Fortum	9,9	1,3	3,2	2,1
Nådendal	Fortum	2,4	0,3	0,7	0,3
I alt		12,3	1,6	3,9	2,4
Norge:					
Slagen	Esso	5,5	1,6		0,5
Mongstad	Statoil	7,9		3,0	1,1
I alt		13,4	1,6	3,0	1,6

Som det fremgår af ovenstående tabel, havde Danmark i 2003 ingen eksisterende kapacitet til katalytisk krakning, hvilket er en forudsætning for produktion af alkylat. Visbreaking kaldes også termisk krakning. I forbindelse med implementeringen af et brændstofdirektiv oplyste den danske oliebranche, at produktion af MTBE-fri benzin ville være mulig fra det ene danske raffinaderi fra primo 2003, og fra det andet raffinaderi fra 2. halvår 2002, hvis der kunne skaffes tilstrækkeligt med højoktan alkylat, ellers fra 2004 såfremt det ville være nødvendigt at investere i produktionsomlægning. Hvilke produktionsændringer, der er tale er ikke oplyst, og det vides ikke, om sådanne er gennemført eller ej.

I Europa som helhed er den samlede kapacitet for katalytisk krakning på 2,2 mio. tønder per dag (primo 2002). Dette svarer til ca. 138 mio. årston. Hovedparten af kapaciteten ligger i Frankrig, Tyskland, Italien og Storbritannien (tilsammen 65 % af totalen).

Ud fra oplysninger fra EIA ses det, at Danmarks samlede forbrug af olieprodukter har holdt sig på et stort set uændret niveau siden midten af 80'erne. Motorbenzin udgør godt 20 % af det samlede forbrug. Danmark er en netto-eksportør af råolie, og er også eksportør af motorbenzin (eksporten svarer til 70 % af forbruget).

Verdens råolieproduktion og -eksport fremgår af tabel 5.5

Tabel 5.5 Råolieproduktion og -eksport 2002.
Rangordning af eksportlandene er givet i ()

Region	Produktion, mio. ton	02/01 ændring, %	Andel, %	Eksport, mio. ton	Andel, %
Nordamerika	664,4	1,7	18,7	165,8	9,9
Syd- og Centralamerika	335,7	- 2,1	9,4	103,4	6,2
Europa og Eurasien	784,2	5,0	22,0	255,8	15,3
Mellemøsten	1.014,6	- 6,5	28,5	787,3	47,2
Afrika	376,4	0,8	10,6	253,0	15,2
Asien (Stillehavet)	381,4	0,7	10,7	72,0	4,3
Ikke identificeret				29,4	1,8
I alt	3.556,8	- 0,7	100,0	1.666,7	100,0
De største eksportlande					
(1) Saudi-Arabien	418,1	- 3,7	11,8	354,7	21,3
(2) Rusland	379,6	9,1	10,7	154,7	9,3
(-) USA	350,4	0,3	9,9	-	-
(6) Mexico	178,4	1,0	5,0	97,5	5,8
(-) Kina	168,9	2,5	4,8	-	-
(5) Iran	166,8	- 8,6	4,7	113,6	6,8
(3) Norge	157,4	- 3,0	4,4	148,0	8,9
(4) Venezuela	151,4	- 8,3	4,3	128,5	7,7
(-) Canada	135,6	6,4	3,8	-	-
(-) Storbritannien	115,9	- 0,6	3,3	-	-
(7) De for. arab. emirater	-			93,2	5,6
Kuwait	-			81,1	4,9
I alt	2.222,5	- 4,9	62,5	1.171,3	70,3

MTBE i Europa produceres hovedsageligt i Italien og Tyskland. En mindre andel fremkommer ved produktion af opløsningsmidler (6000 t/år fra to anlæg) og ved produktion af iso-butylethylen (29.000 t/år fra ét anlæg) (Sur, Brackermann & Pahlke, 2003). Produktionen af MTBE afhænger generelt af tilgængeligheden af C4 olefinen iso-butan.

Verdensproduktionen af MTBE var i år 2000 på 21 millioner ton/år med en planlagt kapacitetsforøgelse til i alt 7 millioner ton/år (hvoraf noget var under udførelse). Heraf ligger næsten 50 % af den årlige produktion af MTBE i USA. Her var produktionen i 2003 på 61.000 tønder (barrels), EIA (2004). Mange af de store producenter uden for USA har USA som hovedaftager. MTBE anvendes udelukkende som benzinadditiv, d.v.s. en reduktion af anvendelsen vil kræve en væsentlig omstilling af i hvert fald den europæiske produktion (Environment Australia, 2000).

Ud fra C5 olefiner (pentener) kan alternativt produceres TAME, Tert-amyl methyl ether. Verdensproduktionen af TAME ligger på ca. 2 millioner ton /år, hvoraf halvdelen ligger i USA. Der er planlagt produktionsudvidelser på 0,7 millioner ton/år.

Verdensproduktionen af ETBE er på 3,7 millioner ton/år med en planlagt kapacitetsudvidelse på 0,8 millioner ton/år. Hovedparten af kapaciteten er beliggende i USA, hvor produktionen er indrettet til fleksibelt at kunne skifte mellem produktion af MTBE og ETBE (Environment Australia, 2000). En del af produktionen af ethanol-produktionen i Spanien anvendes til produktion af ETBE.

I forbindelse med EUs program for fremme af anvendelsen af fornyelige brændstoffer til transport er der for nyligt igangsat et projekt i Spanien med det

formål at producere 176.000 ton/år bio-ethanol med henblik på produktion af bio-ETBE (Renewable Energy for Europe, 2002).

DIPE fremstilles ud fra propylen og vand. Isopropanol er et biprodukt ved fremstillingen. Hvis et raffinaderi har et overskud af propylen kan alternativt produceres DIPE, Di-Iso-Propyl Ether. Verdenskapaciteten er ukendt med formentlig begrænset (Environment Australia, 2000).

TBA (tert-butyl alkohol) produceres i olieindustrien som et mellemprodukt eller til specielt brug. Produktionen foregår primært i det sydlige USA og i Europa. Den årlige samlede produktion ligger på 2,6 millioner ton. TBA kan produceres i den samme produktion som MTBE og kan være en "forurening" i MTBE, som dog ingen effekt har på MTBEs virkning som oktan-fremmer (Environment Australia, 2000).

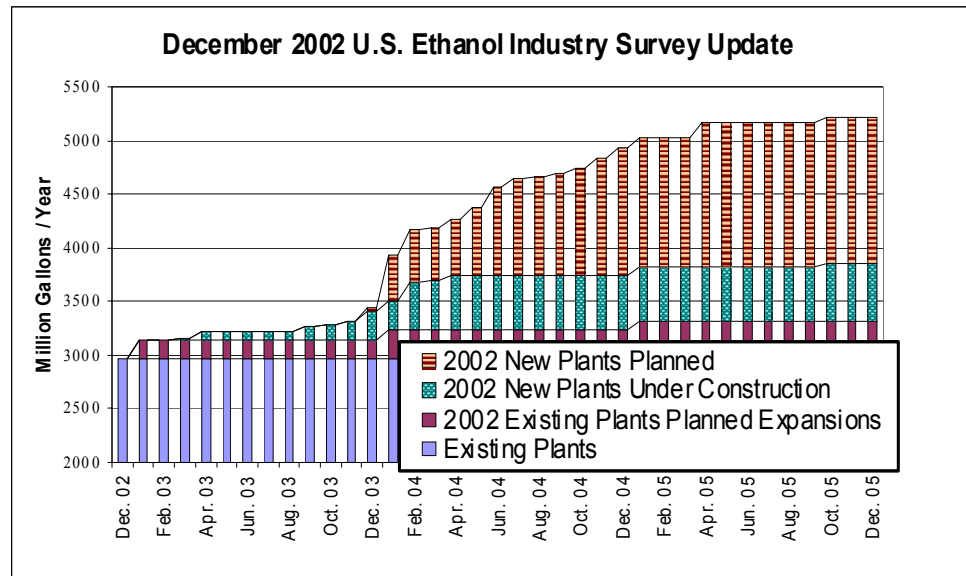
Der produceres årligt mere end 2 millioner tons isopropanol, primært i USA, Europa og Japan. Det anvendes i dag som opløsningsmiddel og som grundlag for produktion af andre kemikalier. På raffinaderierne kan isopropanol produceres ud fra propylen, hvilket kan være attraktivt, hvis der ikke er anden anvendelse for propylen.

Verdens samlede produktionskapacitet for ethanol er 24.000 ton/år, hvoraf Brasilien producerer 45 % og USA 20 %. Af den samlede ethanolproduktion anvendes ca. 66 % til brændstof. Verdens største forbrug af ethanol som brændsel findes p.t. i Brasilien, hvor oliekrisens prisstigninger i 1970'erne førte til ønsket om en egenproduktion af brændstof (Environment Australia, 2000). Brasilien, hvor ethanolen produceres ud fra sukkerrør, er også verdens førende producent med en årlig produktion på 11,9 milliarder liter (i 2001), Berg (2001). Dette kan dog ændre sig, hvis der sker en generel overgang fra MTBE til ethanol i USA. Den største fortalende for anvendelsen af ethanol i USA er majsdyrkernes interesseorganisation i Midtvesten i USA (primært i Nebraska). De har bl.a. fået indført skattelettelser på brug af ethanol i benzin i USA.

Pr. januar 2004 produceres der i USA 3,1 milliarder gallons ethanol per år, og der er planlagt kapacitetsudvidelse på 0,56 milliarder gallons. Langt hovedparten er baseret på majs, og 1/3 af produktionen samt 3/4 af den planlagte udvidelse er ejet af landmandssammenslutninger.

Den amerikanske regering har opstillet et mål om at anvendelsen af biobrændsler i USA skal 3-dobles inden år 2010. Der er derfor afsat midler til fremme af anvendelsen heraf samt forskning og udvikling på området, herunder midler til et føderalt tilskud til anvendelsen af biobrændsler (US EPA, 2000).

Udviklingen i ethanol produktionen i USA fremgår af nedenstående figur 5.1. Det fremgår, at man planlægger at mere end fordoble produktionen i perioden fra 2001 til og med 2005 (oversigten er baseret på 2002 data).



Figur 5.1 Udviklingen i ethanolproduktionen i USA (efter Schremp, 2003)

I Thailand forventes en kraftig forøgelse af ethanol produktionen, hvor der er taget en regeringsbeslutning om at producere op til 650 millioner liter ethanol inden 2003 (Berg, 2001). Ligeledes forventes ethanol produktionen i Kina at stige til 1,6 millioner ton (ca. lig 2 millioner liter) per år. Kina og Indien har i alt en ethanolproduktion på ca. 90.000 tønder/dag.

I Europa er der ikke fastsat specifikke produktionsmål, men direktivet om bio-brændsler må forventes at medføre en øget produktion. I 2001 producerede Europa 13,2 % af verdensproduktionen af ethanol (heraf EU 7 %), mens Nord- og Sydamerika stod for 65,5 % af produktionen. Spanien er EUs største producent af ethanol til brændstof med en forventet samlet produktion i 2004 på ca. 430 millioner liter om året, bl.a. er der i 2003 i Galicien opstartet en ny fabrik til produktion af 126 millioner liter bio-ethanol fra korn. I Portugal og Italien planlægges lignende produktioner. Frankrig er Europas største ethanolproducent, men langt hovedparten anvendes til fremstilling af spiritus. Brændstofproduktionen af ethanol i Frankrig (på ca. 124 mio. liter om året) primært til fremstilling af ETBE. I Sverige er der p.t. en produktion af ethanol ud fra primært vinterhvede på i alt 50 millioner liter per år, og der er planlagt yderligere 2 anlæg.

I Danmark er der igangsat et projekt med støtte fra EU med henblik på produktion af i alt 150 millioner liter per år baseret på hvede, halm og gylle. Eksisterende og planlagt brændstofproduktion af ethanol i Europa fremgår af fig. 5.2.



Fig. 5.2 Eksisterende og planlagt produktion af ethanol til brændstofferformål i Europa (efter Sønderjysk Landboforening, 2003).

5.1.1 Specifikke vurderinger af mulighederne for at erstatte MTBE med ethanol eller oxygenattfri benzin i forskellige stater i USA

Totalt har følgende stater gennemført eller planlægger at gennemføre udfasning af MTBE: Iowa, Minnesota, Nebraska, South Dakota, Californien, Arizona, Colorado, Connecticut, Michigan, New York, Maine (Hoffman, 2001).

Generelt faldt forbruget af MTBE i USA med 3,5 % fra 12,6 mio. tons i 1999 til 12,16 mio tons i 2000 (Hoffman, 2001).

Hovedparten af benzinbehovet i Californien dækkes af raffinaderier placeret i staten (Schremp, 2003). Importen af benzin og additiver stiger dog hvert år, mens stigningen i raffinaderikapaciteten kun stiger med 0,5 % om året. Californien repræsenterer ca. 12 % af USA's benzinbehov og er det største enkeltmarked for benzin i verden. Den samlede produktionskapacitet på de californiske raffinaderier var i 1997 på knap 2 millioner tønder om dagen (US Refinery Directory, 2004)

Opfyldelsen af Californiens ønske om helt at udfase MTBE ved i stedet at anvende ethanol vil kræve 50 % af USA's ethanol produktion (Bauman, 2000). Californien vil behøve 560 til 580 millioner gallons ethanol i 2003 stigende til 760 til 990 millioner gallons i 2004. Den nuværende produktion af ethanol i USA ligger på 3.000 millioner gallons (ifølge EIA var den i 2003 på 67.000 barrels, EIA, 2004). Californiens Energy Commission har vurderet, at den amerikanske ethanol industri vil være i stand til at opfylde Californiens øgede behov for ethanol. Conoco Phillips var det første olieselskab som anvendte ethanol i California Reformulated Gasoline (Schremp, 2003).

US Department of Energy har i 2003 udført en vurdering af forsynings- og prisproblemstillinger knyttet til staterne New York og Connecticut's ønske om at erstatte MTBE med ethanol i deres "Reformulated gasoline" fra 2004. Det er undersøgelsens hovedkonklusion, at problemet vil være størst m.h.t. forsyning med "sommerbenzin" med lavt RVP. Det skønnes, at de amerikanske producenter vil være villige til at foretage de nødvendige omstillinger for at sikre produktion af "Reformulated gasoline blendstock for oxygen blending, RBOB", altså benzinblandinger med et tilstrækkeligt lavt RVP til at iblandingen af ethanol ikke giver problemer samtidigt med, at de andre specifikationer kan overholdes. Det vurderes samtidigt, at de udenlandske raffinaderier, som står for 20 til 30 % af leverancen, ikke nødvendigvis vil være indstillet på at foretage denne omstilling, før de er helt sikre på, at der bliver et stabilt marked for produktet. Når markedet har stabiliseret sig på sigt, skønnes det, at prisen for benzin med ethanol i stedet for MTBE vil koste ca. 5 cent mere per gallon. Infrastrukturen, der skal stå for levering og iblanding af ethanol skønnes at ville være på plads. Det at hele det nordøstlige USA ikke ændrer krav til benzinen på én gang giver en vis fleksibilitet, bl.a. med hensyn til salg af de benzinfraktioner, som ikke kan anvendes i den nye RFG. Omvendt kan det også bevirke at visse leverandører er mere tøvende m.h.t. at starte produktionen. Alt i alt vurderes det, at en samlet konvertering vil have afstedkommet flere problemer (US DOE, 2003).

Som et led i ovennævnte undersøgelse er der set på mængden af RFG eller blandingskomponenter til RFG, der importeres til New York og New Jersey fra bl.a. Europa. Den samlede importerede mængde af fraktioner til blanding af højoktan benzin udgjorde i 2002 55 % af det samlede behov, og heraf kom halvdelen fra Vesteuropa (især Holland og England) og yderligere 10 % fra Østeuropa og Hviderusland (US DOE, 2003). Eksporten af RFG fra Europa til Connecticut og New York udgjorde i 2001 tilsammen 3,6 mio. tønder per dag. Det vil sige, at hvis disse raffinaderier har mulighed for at omstille sig – og ønsker at gøre det – til stadigt at levere RFG komponenter til det nordøstlige USA, vil der her fremover være en produktionskapacitet, som også vil kunne levere til f.eks. det danske marked.

Som ovenfor nævnt har importørerne fra de pågældende leverandører i forbindelse med undersøgelsen givet udtryk for, at de ønskede at se tiden an. Raffinaderier i Canada, Venezuela og Virgin Islands leverer i dag en stor del af deres produktion til det nordøstlige USA og er indstillet på at ændre den i takt med ændringen af kravene til sammensætning. På disse raffinaderier er der således allerede nu en produktion af komponenter, der er egnede som udgangspunkt for at fremstille ethanol-holdig benzin. Om der her vil være tilstrækkelig kapacitet til at dække et evt. dansk behov vil afhænge af konkurrencesituationen, men evt. nødvendige produktionsomstillinger er i hvert fald allerede foretaget på nogle ikke-amerikanske raffinaderier.

I staten Maine har man haft den erfaring, at ophæves iltkravet til benzinen samtidigt med at damptrykskravet fastholdes til 7,9 psi (= ca. 55 kPa) (om sommeren er damptrykskravet på 7,2 psi) vil mængden af MTBE i benzinen falde (fra ca. 2 til ca. 0,1 %), mens aromatinholdet steg fra ca. 26 til 33 %, og de øvrige egenskaber var stort set uændrede (benzen < 1%, olefiner < 8 %) (NESCAUM, 1999).

Det er således muligt at producere en benzin med et lavt MTBE indhold og et lavt damptryk, der overholder EUs specifikationer. New Hampshire har igangsat et tilsvarende program. Begge stater har givet udtryk for, at man gerne igen anvender RFG-benzin, hvis der føderalt kommer løsninger uden brug af MTBE.

Raffinaderier i Midtvesten (og senere i Californien) har i flere år haft omstillet deres produktion til at kunne levere basisbenzin til iblanding af ethanol (RBOB, Reformulated Blendstock for Oxygenate Blending). Som tidligere nævnt skal denne basisbenzin have et lavere damptryk for at iblandingen af ethanol ikke skal hæve damptrykket over den fastsatte grænseværdi. I Los Angeles f.eks. leverer raffinaderierne en basisbenzin med et damptryk på 5,8 psi for at ethanol-blandingen kan overholde damptrykskravet på 7 psi (svarende til 48 kPa). For at gøre dette kan lade sig gøre skal de lavtkogende komponenter, som f.eks. pentaner og butaner, fjernes. Dette betyder til gengæld, at de tungere dele af reformatet eller den krakkede fraktion også skal fjernes for at de generelle emissionsgrænser ved brug af benzinen kan overholdes. Dette medfører et tab af muligt produceret volumen. Størrelsen heraf afhænger af mængden af iblandet ethanol og fleksibiliteten m.h.t. en forøgelse af alkylatproduktionen. Med en iblanding på 5,8 % ethanol og køb af alkylat på det åbne marked vil det svare til et produktionstab på ca. 7,5 vol. %.

I Californien regner man med, at andelen af alkylat i benzinen vil stige fra 15 til 25 % (Schremp, 2001). Man har endnu ikke fundet andre benzinkomponenter med lignende egenskaber som alkylat, og det udgør således en kritisk komponent, ikke mindst i sommersæsonen, hvor RVP- kravet er ekstra lavt (6,4 psi). Såfremt MTBE udfases er det vurderet, at en del af – i hvert fald den amerikanske – MTBE-produktion kan omstilles til produktion af alkylat. En analyse af prisudviklingen på alkylat som følge af den stigende efterspørgsel viste, at prisen i starten af 2001 steg med ca. 20 cent per gallon i løbet af et ½ år.

Et antal raffinaderier (BP, Chevron Texaco, Exxon Mobil og Shell) annoncerer i 2002, at de vil foretage en fremskyndet udfasning af MTBE i Californien til starten af 2003. Sammen med Conoco Phillips vil de betyde, at 60 til 70 % af Californiens benzin vil indeholde ethanol fra 2003 (Schremp, 2003).

Status for de Californiske raffinaderier i 2003 fremgår af tabel 5.6. På status-tidspunktet svarede det til at hovedparten af benzinen produceret på de syd-californiske raffinaderier ikke indeholdt MTBE, mens det gjaldt for mindre end 50 % af benzinen produceret i Nord Californien.

Det anføres, at følgende kriterier skal være opfyldt for at der kan foretages en succesfuld udfasning af MTBE:

- Der skal være en tilstrækkelig tilførsel af ethanol
- Der skal være et distributionssystem for ethanol
- De nødvendige modifikationer skal være foretaget på raffinaderierne
- Der skal være den nødvendige forsyning med de relevante benzinfraktioner

- Der skal være tilstrækkeligt af de nødvendige ”ingredienser” på tilgængeligt på markedet
- Med en succesfuld udfasning menes, at der ikke skal ske væsentlige forringelser i forsyningen og at forbrugerne og økonomien oplever den mindst mulige påvirkning.

Tabel 5.6 MTBE eller ethanol på de californiske raffinaderier i 2003

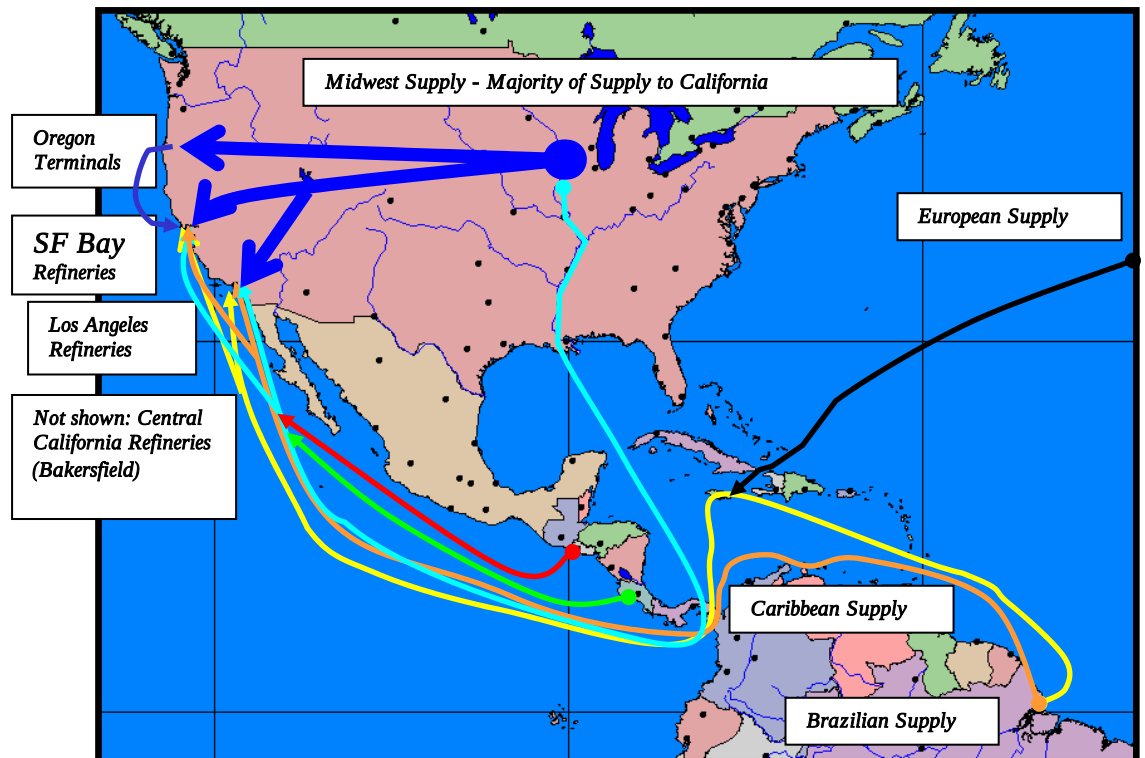
Nord Californien	
Chevron Texaco	Udfasning i 2003
Conoco Phillips	Har anvendt ethanol i mere end et år
Kern Oil	Iblander ethanol
Shell	Iblander ethanol
Shell	Iblander ethanol
Tesoro	Bruger begrænsede mængder af ethanol, komplet udfasning i løbet af året
Valero	Udfasning i 2003
Syd Californien	
BP	Iblander ethanol
Chevron Texaco	Iblander ethanol
Conoco Phillips	Har anvendt ethanol i mere end et år
Exxon Mobil	Iblander ethanol
Shell	Iblander ethanol
Valero	Bruger begrænsede mængder af ethanol, komplet udfasning i løbet af året

Ved udskiftning af MTBE med ethanol vil det for at opfylde de amerikanske RFG krav være nødvendigt at tilsætte mindre ethanol end MTBE (ca. 6 % mod ca. 11 %). Samtidigt vil ca. 5 % af de mest flygtige komponenter i basisbenzinen skulle fjernes for at RVP-kravet kan overholdes.

Det betyder, at den producerede mængde i alt reduceres med 10 %. I dag er det i USA p.g.a. af afgiftsnedsættelsen på benzin ved iblanding af ethanol økonomisk gunstigt at tilsætte yderligere ethanol (op til 10 %). Det siges, at damptryksforøgelsen ved denne supplerende tilsætning ikke vil blive større end ved tilsætning af 5,7 % ethanol, d.v.s. at der ikke behøver at blive fjernet yderligere mængder af lette komponenter fra benzinen, inden iblandingen af ethanol. Tilsætningen vil i øvrigt yderligere reducere den gennemsnitlige emission af toksiske komponenter i forhold til benzin med 5,7 % ethanol.

Der er lavet en vurdering af, om den nødvendige infrastruktur m.h.t. ethanol-forsyning af Californien er på plads. En oversigt over denne fremgår af figur 5.3.

Det fremgår af figuren, at en del af forsyningen forventes at komme fra Europa.



Figur. 5.3 Tilførsel af ethanol til det californiske marked, Schremp (2003).

Af andre relevante konsekvenser af en udfasning nævnes:

- Raffinaderierne bliver nødt til at fjerne 5 % af de flygtigste benzin-komponenter før iblanding af ethanol for at kunne overholde kravet til damptryk ($< 7 \text{ psi} = 48 \text{ kPa}$).
- Der skal iblandes næsten 6 % ethanol
- Uden andre justeringer vil benzinproduktionen falde med ca. 10 %, men nogle raffinaderier har øget alkylatproduktionen eller importeret flere blandingskomponenter.

Det nævnes endvidere, at et antal udenlandske (land ikke nærmere specificeret) ikke løbende producere den nødvendige blandingsbenzin til iblanding af ethanol, og at ikke-amerikanske raffinaderier generelt har større vanskeligheder ved at producere denne type benzin (årsag ikke specificeret). Generelt vil et mere internationalt behov for renere benzin give forsyningsproblemer med mindre raffinaderierne sikrer den nødvendige omstilling.

I forbindelse med vurderingerne af mulighederne for at erstatte MTBE med ethanol i benzin i USA er der foretaget en del beregninger af om der kan fremstilles benzin uden MTBE og med ethanol, som i øvrigt overholder kravene til benzinens egenskaber, således som de er opstillet føderalt og i Californien. Der er i den sammenhæng set på, om dette kunne ske både med og uden fastholdelse af kravet til iltindhold. Der har endvidere været set på, om det kunne fremstilles benzin helt uden oxygenater, som også kunne overholde de øvrige krav til benzin og til de emissioner, anvendelsen af den afstedkom. Der er endvidere set på forskellige mulige produktionsvarianter samt omkostningerne herved.

Som grundlag for disse beregninger er der indsamlet oplysninger om sammensætningen af forskellige benzintyper svarende til de danske 98, 95 og 92 oktan (i visse tilfælde kun 98 og 92 oktan). Disse oplysninger fremgår af tabel 5.7 og 5.8.

Tabel 5.7 Sammensætning af benzin produceret i Californien i 1997 (CEC, 1998)

Type		Californian RFG				Arizona RFG			Konventionel			Total
		Premium	Mid-Grade	Regular	Pool	Premium	Regular	Pool	Premium	Regular	Pool	Pool
Mængde	(1000 bbl/dag)	188	80	631	899	14	42	56	26	106	132	1086
Oktan	MON (M)	87.6	85.3	83.4	84.4	87.2	83.0	84.0	87.3	82.3	83.2	84.3
	RON (R)	96.7	93.8	91.2	92.6	96.7	92.1	93.2	97.2	92.9	93.7	92.8
	CON (R+M)/2	92.2	89.5	87.3	88.5	92.0	87.5	88.6	92.2	87.6	88.5	88.5
Egenskaber	RVP (psi)	6.8	6.8	6.8	6.8	6.7	6.7	6.7	7.9	7.7	7.7	6.9
	Ilt (vægt%)	2.1	1.7	2.1	2.1	1.9	1.9	1.9	0.6	0.2	0.3	1.8
	Aromater (vol%)	22.2	24.5	23.1	23.0	29.8	27.9	28.4	37.2	33.7	34.4	24.7
	Benzen (vol%)	0.43	0.46	0.62	0.57	0.64	0.64	0.64	0.67	0.74	0.73	0.59
	Olefiner (vol%)	4.2	2.1	4.3	4.1	2.7	6.6	5.6	6.5	13.8	12.4	5.2
	Svovl (ppm)	18	16	19	19	18	45	38	105	165	153	36
	E200 (%)*	47.7	50.7	51.3	50.5	39.6	43.6	42.6	32.2	40.5	38.9	48.7
	E300 (%)*	89.8	88.7	87.9	88.4	82.4	83.8	83.5	76.7	76.4	76.4	86.7
	Butan (vol%)	0.9	1.1	0.4	0.5	1.3	0.4	0.6	4.6	1.8	2.3	0.8
	Pentan (vol%)	9.2	13.4	11.5	11.2	7.2	4.4	5.1	5.2	6.5	6.3	10.3

E200 og E300 svarer næsten til % fordampet ved henholdsvis 100 og 150 °C.

Bemærk at RON svarer til det, der i Europa kaldes oktantallet, mens oktantallet i USA svarer til CON. De røde tal er beregnede tal, f.eks. gennemsnit for en gruppe. Der er tale om benzin med ca. 11 % MTBE samt et begrænset indhold af TAME (under 5 % af den samlede oxygenat mængde).

Tabel 5.8 Sammensætning af benzin produceret i Californien i 1996 (API, 1996, i: CEC, 1998)

Type		Californian RFG				Konventionel			Total
		Premium	Mid-Grade	Regular	Pool	Premium	Regular	Pool	Pool
Volume	K (bbl/dag)	139	55	544	736	28	124	152	888
Oktan	CON (R+M)/2	92.2	89.5	87.8	88.8	92.2	87.8	88.6	88.7
Egenskaber	RVP (psi)	6.8	6.8	6.8	6.8	7.1	7.6	7.5	6.9
	Ilt (vægt%)	2.2	2.1	2.0	2.1	0.7	0.1	0.2	1.8
	Aromater (vol%)	22.8	23.5	23.0	23.0	36.2	32.9	33.5	24.8
	Benzen (vol%)	0.38	0.49	0.60	0.60	0.68	0.75	0.70	0.60
	Olefiner (vol%)	3.6	3.5	4.0	3.9	5.3	13.4	11.9	5.3
	Svovl (ppm)	18	20	20	19.6	57	132	118	36.5
	E200 (%)	48.4	52.6	51.9	51.3	32.4	39.5	38.2	49.0
	E300 (%)	88.8	90.1	88.6	88.8	78.2	75.4	75.9	86.6

Det ses af tabellerne, at der er en mindre variation i egenskaberne for den enkelte type, men at denne er meget mindre end variationen mellem californisk RFG, føderal RFG (repræsenteret ved benzin anvendt i Arizona) og konventionel amerikansk benzin.. Det ses også at både californisk og føderal RFG overholder de nye europæiske krav til sammensætning. Det ses også, at der i USA anvendes en væsentligt større andel af, hvad der svarer til 98 oktan benzin i forhold til Danmark (og EU generelt).

I de videre vurderinger ses der ikke på de enkelte benzintyper, men på den samlede benzin-”pool”, når der ses på effekten af erstatning af MTBE med ethanol. Betydningen for den enkelte benzintype er derfor ikke direkte beregnet. Der nævnes dog på intet tidspunkt problemer i forhold til egenskaberne af de enkelte benzintyper, og som man vil se kan der opnås oktantal (målt som $(RON + MON)/2 = CON$) på 90 samtidigt med at et damptrykskrav på 6,6 psi overholdes.

CEC har beregnet sammensætningen af en benzin, der skal bruges til iblanding af forskelligt ethanol indhold (varierende mellem 6 og 10 %), såfremt det resulterende damptryk ikke må overstige 6,8 psi og sammensætningen i øvrigt skal svare til en benzin, der lever op til californisk RFG (svarende til en benzin med ca. 11,6 % benzin). Resultatet af disse beregninger fremgår af tabel 5.9. Til sammen ligning er også beregnet egenskaberne for en basisbenzin til iblanding af 11,6 % MTBE. Som ovenfor nævnt er disse beregninger foretaget for en resulterende benzin med en sammensætning ca. svarende til hvad der er gennemsnitligt for en blanding af de 3 benzintyper.

Tabel 5.9 Sammensætning af en benzin til blanding med ethanol (CARBOB) ved forskelligt ethanol indhold og fastholdt kvalitet af den resulterende benzin (CEC, 1998)

	Med 6 % ethanol	Med 7,7 % ethanol	Med 10 % ethanol	Med 11,6 % MTBE	Resulterende kvalitet
RVP, psi	5,5	5,5	5,5	6,6	6,8
Ilt, vægt %	0,0	0,0	0,0	0,0	2,1 – 3,5
Aromater, vol. %	24,4	24,8	25,4	25,9	22,9
Benzen, vol. %	0,59	0,60	0,61	0,62	0,55
Olefiner, vol. %	4,6	4,7	4,8	4,8	4,3
Svovl, ppm	20,0	20,4	20,9	20,0	18,8
% fordampet ved 100 °C	ca. 53	ca. 52	ca. 50	ca. 48	ca. 56
% fordampet ved 150 °C	ca. 88	ca. 88	ca. 87	ca. 86	ca. 89
Oktan, $(R+M)/2$	87,1	86,6	85,8	86,0	88,8
ca. svarende til RON	91	91	90	90	93

Det ses af beregningerne ovenfor, at basisbenzinen til iblanding af ethanol skal have et lavere damptryk end ved iblanding af MTBE, den skal have en lidt højere procent, der afdamper ved 100 °C og 150 °C, altså være lettere, og samtidigt have et lidt lavere indhold af aromater og olefiner for at nå det samme slutresultat. Det skal dog bemærkes, at de her krævede indhold af aromater og olefiner er væsentligt lavere end de nye EU krav til benzin. EUs krav til maksimalt iltindhold vil kunne overholdes med op til 7,7 % ethanol, men ethanolkravet (på 5 %) vil selvfølgelig være overskredet i alle 3 tilfælde. Udfra tabellen skønnes det, at skal der tilsættes 5 % ethanol til benzinen vil aromat- og olefin indholdet skulle reduceres yderligere en smule resulterende i et lidt højere gennemsnitligt oktantal.

USA's Energy Information Administration, EIA har foretaget et tilsvarende regnestykke vedrørende mulighederne for at producere føderal RFG-benzin uden MTBE på et raffinaderi, der i forvejen producerer denne type benzin. Man har set på, hvilke benzinfraktioner/raffinaderistømme der skulle produceres samt evt. købes for at kunne levere en benzin med samme kvaliteter som en føderal RFG-benzin samt på produktets resulterende kvaliteter. Det skal bemærkes, at der ikke er særlige krav til føderal RFG for svovl og destillationsprocenter ved bestemte grader (svarende de krav der er til E200 og E300 i californisk benzin og fordampning ved henholdsvis 100 og 150 °C for europæisk benzin). Tabel 5.10 viser en oversigt over de scenarier, som har et svovlindhold, der opfylder EUs krav. Der er tale om 2 scenarier med 10 % ethanol samt et scenarie uden

oxygenat. Endvidere vises et scenarie med 5,8 % ethanol, men hvor svovlindholdet er for højt. Bemærk, at der i dette scenarie ikke er korrigeret for reduktionen i volumen p.g.a. det lavere indhold af ethanol.

Det ses af tabellen, at med denne sammensætning (bl.a. højere indhold af aromater og olefiner) vil kravet til minimumsfordampning ved 100 °C (ca. svarende til E200) ikke kunne overholdes.

Tabel 5.10 Sammensætning og egenskaber for føderal RFG produceret uden MTBE, (EIA, 2002)

	Scenarie 6	Scenarie 7	Scenarie 8	Scenarie 4
	10 % ethanol	= 6 + køb af alkylat til fuldt volumen	Fuldt volumen uden ethanol	5,8 % ethanol
Komponenter	%	%	%	%
Light Straight Run	0,0	0,9	6,5	7,4
Isomerat	6,9	6,6	6,6	0,0
Reformat	35,0	33,9	33,2	31,8
FCC	29,9	28,8	28,8	30,3
Alkylat	18,1	19,8	24,8	24,5
n-butan	0,1	0,1	0,1	0,1
Ethanol	10,0	10,0	0,0	5,8
Egenskaber				
Oktan, (R+M)/2	90,0	90,0	86,9	87,4
RVP, psi	6,5	6,6	6,4	6,5
Benzen, vol. %	0,29	0,28	0,28	0,60
Aromater, vol. %	26,2	25,3	24,9	24,9
Olefiner, vol. %	8,2	7,9	7,9	9,3
Svovl, ppm	11,9	11,5	11,4	124
E200, vol. %	42,0	42,3	39,3	40,5
E300, vol. %	78,1	78,6	78,8	80,3

Cunningham (1999) har bl.a. regnet på, hvilken betydning erstatning af MTBE med ethanol vil have på destillationsindexet. Afhængigt af om der tages udgangspunkt i californisk eller føderal RFG-benzin vil en erstatning af ca. 11,6 % MTBE med 6 % ethanol hæve destillationsindexet med 5 til 9 %. I sidste tilfælde vil indekset komme lidt over den af bilindustrien ønskede grænse på 1200. Konventionel benzin har allerede et index, der overstiger 1200. Cunningham regner i øvrigt også på de økonomiske konsekvenser og ender med at mene, At CECs prisstigningsestimater er for små (bør være 3 gange højere).

Det er i Californien skønnet, at en omstilling af raffinaderier og forsyningsstruktur vil kræve en samlet tidsperiode på 33 til 39 måneder. Som tidligere nævnt gik en række af de californiske raffinaderier allerede i 2002 i gang med at skifte til ethanol og per 1. januar 2004, hvor MTBE-forbudet for benzin solgt i Californien trådte i kraft, havde alle raffinaderier omstillet sig til at levere MTBE-fri benzin.

5.2 Økonomi

Prisudviklingen for råolie 1999-2003 fremgår af fig. 5.4.

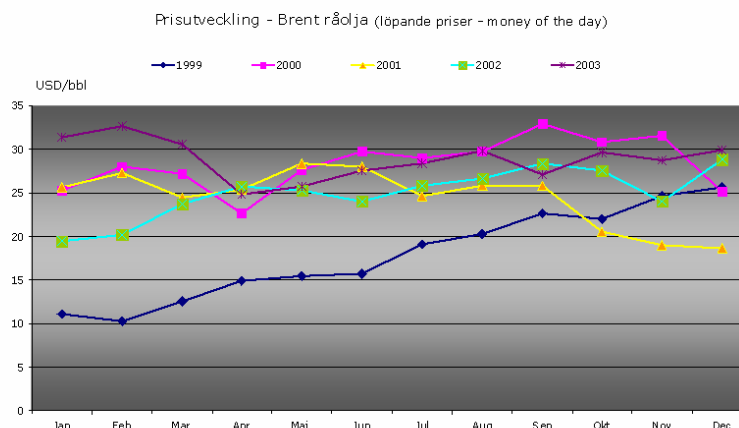


Fig. 5.4 Prisudviklingen for råolie 1999 – 2003, USD per tønde

SEMA oplyser på deres hjemmeside om Cleaner Burning Gasoline, at i gennemsnit vil anvendelsen af "cleaner burning gasoline" kunne medføre en reduktion i brændstoføkonomien svarende til mindre end $\frac{1}{2}$ mile mindre kørt per gallon end ved anvendelse af "almindelig" benzin (SEMA, 1995/2004). "Cleaner burning gasoline" er i denne sammenhæng den type benzin, der har været på markedet i Californien siden marts 1996, CaRFG2, og som satte begrænsninger på svovl, benzen, aromater, olefiner og RVP samt krav til iltindhold og T50 og T90.

USA's kongres har godkendt et føderalt skattefradrag til benzin med ethanol på mellem 3,0 og 5,2 cent per gallon (US DOE, 2003) i forhold til den føderale afgift på benzin på 18,4 cent per gallon. I 1999 var fradraget på 5,4 cent per gallon (Rice & Cannon, 1999), og i 2003 på 5,2 cent per gallon. Derudover er der i nogle stater en yderligere afgiftslettelse, f.eks. 10 cent per gallon i Connecticut. Et studie af den amerikanske additiv industri udført af Freedonia i 2002 nævner, at regeringens afgiftsreduktion vil blive forlænget til og med 2007 (Freedonia, 2002).

Prisen på benzin er ved en vurdering foretaget af California Energy Commission i 1998 blevet skønnet til kun at stige med 2 – 3 cents per gallon ved en erstatning af MTBE med ethanol (Schremp, 2003). I 2003 er denne vurdering revideret til, at prisstigningen vil ligge mellem 3,4 og 6,4 cent per gallon. Der kom samtidigt en rapport (The Stillwater Report), som peger på potentielle problemer med tilførsel og infrastruktur. Bl.a. skønnes det, at der kan komme en 5 til 10 % reduktion i benzintilførselen, og der vil være øget risiko for store prisfluktuationer.

Prisen på ethanol som brændstof additiv lå i 2001 på 1,53 US\$/gallon, hvor produktionsprisen samtidigt blev skønnet til at ligge på ca. 0,80 US\$/gallon (Hoffman, 2001).

Energibalancen ved produktion af ethanol er blevet undersøgt af Thomas & Kwong (2001), som har påvist, at energiudbyttet ligger på 1,2 til 1,4 gange inputtet af fossil energi til produktionen. Endvidere stammer kun 7 % af energi-inputtet i ethanol (fremstillet ud fra majs) fra olie, mens 93 % stammer fra naturgas og kul.

De beregnede også den resulterende tillægspris (i cent per gallon) ud fra en amerikansk raffinaderimodel og med indkøbt MTBE og ethanol (produceret ud fra amerikanske forudsætninger). De resulterende tillægspriser blev på henholdsvis 2,11 og 3,07 cent per gallon.

Det har været beregnet, at netop kulstofemissionen reduceres omend begrænset ved at anvende ethanol i transportsektoren. Det skønnes, at denne reduktion kan øges betragteligt, hvis man i stedet overgår til at producere ethanol fra cellulose i stedet for korn.

Californiens Energikommission udførte i 1999 et studie, som bl.a. vurderede tillægspriserne på benzin på kort og langt sigt ved overgang til anvendelse af andre oxygenater end MTBE (CEC, 1999). Resultatet er gengivet i tabel 5.11.

Tabel 5.11. Tillægspriser på kort og langt sigt ved anvendelse af andre oxygenater end MTBE (CEC, 1999), cent per gallon

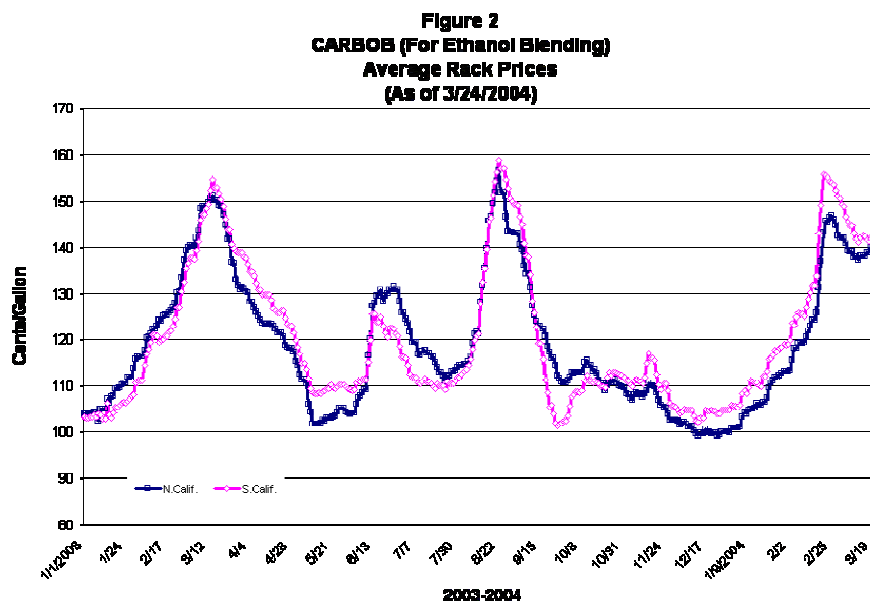
	Kort sigt (3 år)	Langt sigt
Ethanol	6,1 – 6,7	1,9 – 2,5
ETBE	2,4 – 2,5	0
TBA	0,5 – 1,4	0,3 – 2,5

Schremp (1999) angiver tilsvarende, at en overgang fra MTBE til ethanol vil medføre en stigning i benzinprisen på 2 – 3 cent per gallon. Overgang til oxygenatfri benzin skønnes at medføre en stigning på 1 – 4 cent per gallon. DOE har vurderet, at en ophævelse af iltkravet kombineret med et krav om fjernelse af MTBE vil medføre en prisstigning på 2,4 cent per gallon.

Til sammenligning kan nævnes, at benzinprisen (for Premium/98 oktan) i Europa per 1. januar 2002 varierede mellem 2,57 US\$/gallon (Spanien) og 4,16 US\$/gallon (Storbritannien), hvor priserne i Nordamerika samtidigt lå på mellem 1,29 US\$/gallon (USA) og 2,63 US\$/gallon (Mexico).

I USA skønner API, at reduktionen af svovlindholdet til max. 30 ppm vil koste ca. 4,5 cent per gallon på forbrugerprisen (API, 2001). Samtidigt vurderer de, at investeringen på de amerikanske raffinaderier for at kunne tilgodese udfasningen af MTBE, dog under forudsætningen af at iltkravet fjernes, vil koste i alt 1,4 milliarder US\$.

Et fuldstændigt ophør af brug af MTBE i USA må forventes at give et kraftigt pres på produktionen af alkylat og dermed en kraftig forøgelse af prisen på kort sigt indtil raffinaderierne har omstillet sig teknisk. Udviklingen i priserne på CARBOB (den basisbenzin hvori ethanolen blandes) fremgår af fig. 5.5.



Figur 5.5. Variationen i prisen på CARBOB (basisbenzin til iblanding af ethanol) fra primo 2003 og til nu (efter CEC, 2004).

Environment Australia (2000) har udført en vurdering af tillægsprisen per oktanenhed og vurderer, at den mellem 92 og 95 oktan ligger på 0,16 US\$/tønde og mellem 95 og 97 på ca. 0,5 US\$/tønde. De kigger også på transport af oxygenater og benzinkomponenter og vurderer, at omkostningen for at transportere henholdsvis oxygenat og benzinkomponenter til Australien fra de relevante markeder (i Mellemøsten og Europa) ligger på 30 US\$/ton for oxygenaterne og 15 US\$/t for benzin (p.g.a. større transportvolumen). Ud fra denne betragtning ville det alt andet lige bedre kunne betale sig at transportere færdigblandet benzin, hvilket af andre årsager ikke nødvendigvis er en mulighed.

Etablering af supplerende alkyleringskapacitet er dyr: et produktionsanlæg til produktion af 10.000 tønder pr. dag er skønnet at koste mellem 30 og 80 mio. dollars (Gabroski, 2003). Samtidigt skal den nødvendige FCC-kapacitet være tilstede.

Inden for det europæiske Auto-Oil II program er der regnet på en række scenarier med ændrede benzinsammensætninger med henblik på en nedbringning af VOC emissionen. 1 – 3 % reduktion af VOC-emissionen blev opnået med de forskellige scenarier, hvoraf det også fremgik, at tilsætning af oxygenater kunne blive nødvendigt. Omkostningerne for raffinaderierne som følge af scenarierne blev skønnet til 300 – 700 mio. Euro om året. Virkningerne af disse omkostninger blev kun skønnet at have begrænsede virkninger på benzinprisen (EU-kommissionen, 2000).

I forbindelse med det i kapitel 5.1. nævnte danske bioethanolprojekt er det beregnet, at iblanding af 2 % bio-ethanol i dansk benzin vil give en prisstigning på 92 og 95 oktan benzin på 2 øre pr. liter.

5.3 Tekniske krav til distributionssystemer ved ændret benzinsammensætning

I de fleste vurderinger, der f.eks. er foretaget med henblik på erstatning af MTBE ned ethanol i Californien, er det ret hurtigt blevet udelukket at se på blanding af

basisbenzin med ethanol i tankanlæg på raffinaderierne p.g.a. risikoen for, at ethanol separerer fra vandfasen, hvis der er vand tilstede i tanksystemet.

Det nævnes dog (Downstream Alternatives, 1999), at enkelte anlæg i Midtvesten, især dem med muligheden for recirkulation i systemet, anvender tankopblanding.

En anden metode er at blande ethanol og benzin direkte i tankbilerne, der skal forsyne benzinstationerne, hvilket også er blevet anvendt en del i Midtvesten. Som den bedste metode omtales, den hvor ethanol og basisbenzin blandes direkte i tilførselsledningen på terminalerne ved injektion. Dette giver den mest kontrollerbare blanding, men kræver et forholdsvis udbygget system og er ikke altid mest hensigtsmæssigt i en overgangsperiode. Andre modifikationer til tank og distributionssystemet kan være nødvendige, men er ”hyldevarer”, som ikke kræver særlig konstruktion (Berg, 2001).

På grund af risikoen for iblanding af vand transporteres ethanol ikke i rørledninger, men i tankvogn eller med jernbane. Rent økonomisk kræver transport i rørledning også meget voldsomme transportmængder, som sjældent vil være relevant for ethanol. Der findes ikke i dag i USA et ethanol produktionssted, som har den tilstrækkelige kapacitet til økonomisk at retfærdiggøre transport i rørledning (Berg, 2001).

I Sverige planlægger som tidligere nævnt alle de større benzinselskaber at sælge benzin både med 85 % og 10 % ethanol, og der fandtes i 1999 allerede 40 offentlige tankstationer med et sådant salg (samt et antal tankstationer til forsyning af busser m.m.). Der kørte i Sverige i 1999 ca. 1000 personbiler på benzin med 10 % ethanol. Dette tal må forventes at være steget siden. På denne baggrund må det antages, at problemer relateret til distribution af benzin med ethanol er løst.

Ifølge Graboski (2003) vil den udjævnede merpris til håndtering af ethanol på benzinterminalerne ligge på 0,1 cent per gallon.

Isopropanol vil separere fra benzinen i mindre grad end ethanol ved tilstedeværelsen af vand, og separationen af butanol er så begrænset, at det vil kunne håndteres på lige fod med æterne (Environment Australia, 2000).

Et af hovedargumenterne for produktion af ETBE ud fra ethanol er, at håndtering og iblanding af ETBE er væsentligt simplere end af ethanol.

6 Opsamling og vurdering

I det følgende er de indsamlede informationer om de forskellige additiver og relaterede benzinkomponenter søgt sammenfattet. Først ses på deres toksiske egenskaber og deres potentielle påvirkning af luft og primært grundvand. Dernæst summeres de enkelte landes erfaringer/holdninger til additiverne, og endeligt ses der på de tekniske, forsyningsmæssige og økonomiske aspekter.

Uanset valg af additiv (eller af intet additiv) vil de nye krav til benzin (f.eks. lavere damptryk, lavt svovl- og aromatindhold) betyde et øget behov for benzinkomponenter med egenskaber, som svarer til alkylat. Vurderingen af alkylat behandles derfor primært som et teknisk og resourcemæssigt spørgsmål. Alkylat (f.eks. eksemplificeret ved iso-oktan) har ingen særlige miljø- og sundhedsmæssige egenskaber, som adskiller sig fra benzin som helhed. Generelt kan man sige, at en erstatning af aromater med alkylat som oktan-fremmende komponent vil være positivt.

Der er foretaget omfattende vurderinger af de sundheds- og miljømæssige effekter af MTBE og til dels ethanol, mens videnen om de øvrige additiver er sparsom. Det er den gennemgående holdning, at en anvendelse af MTBE som benzinadditiv næppe udgør en stor sundhedsmæssig risiko, selvom MTBE er mistænkt for at kunne forårsage kræft ved større doser. Der er dog udtrykt bekymring for den stigende påvirkning af det generelle miljø med lave doser af MTBE og konsekvenserne heraf. MTBE opfattes primært som et organoleptisk problem.

Ethanol er ikke toksisk (med mindre der er tale om store doser) og er letnedbrydeligt, hvorfor det ikke som benzinadditiv opfattes som hverken et sundhedsmæssigt eller et miljømæssigt problem. Der foreligger som nævnt ikke megen viden om effekterne af de øvrige oxygenater.

Med nye eller opgraderede tanksystemer må det forventes, at hyppigheden og omfanget af benzinudslip til det omkringliggende miljø vil blive væsentligt nedsat. Erfaringer fra USA viser imidlertid, at selv med de nye eller opgraderede systemer kan der forekomme udslip af benzin, som kan føre til væsentlige grundvandsforureninger med MTBE og lignende additiver. Selv automatiske alarmsystemer er ikke en garanti for at et udslip opdages i tide eller opdages i det hele taget. Man kan således også i fremtiden forvente at finde MTBE eller alternative additiver i grundvandet, såfremt disse stoffer anvendes i benzin. Det skal bemærkes, at opgraderingen af tanksystemerne i Danmark kun omfatter tanke med større benzinsalg, hvorfor et stort antal tanke ikke er omfattet af BEK nr. 555 af 9. juni 2001 og dermed ikke vil skulle opgraderes.

Ser man på, om der er forskel på at anvende MTBE eller andre additiver, vil MTBE og andre ætere (samt alkylat) i modsætningen til alkoholerne kunne spredes til det omkringliggende miljø via udslip af dampe og således afstedkomme et generelt indhold af disse stoffer i miljøet på lavt niveau.

Hovedkonklusionerne omkring de forskellige additivs effekt på grundvandskvaliteten er sammenfattet i Tabel 6.1. Alkylat er medtaget for fuldstændighedens skyld.

Tabel 6.1. *Hovedkonklusioner i forhold til de enkelte additivs effekt på grundvandskvaliteten.*

MTBE	MTBEs påvirkning af grundvandskvaliteten er dokumenteret i vid udstrækning. MTBEs fysiske og kemiske egenskaber gør, at stoffet er meget mobilt i jord og grundvand. MTBE er endvidere modstandsdygtigt overfor nedbrydning og fordampning fra den vandige fase er minimal. Små spild, som ikke registreres af opgraderede underjordiske tanksystemer vil kunne påvirke grundvandskvaliteten.
ETBE, TAME, DIPE	Disse æter-forbindelsers påvirkning er kun i ringe omfang undersøgt systematisk, og de miljømæssige konsekvenser af en opskalering af brugen af disse stoffer er ukendt. Det er sandsynligt, at stofferne på grund af deres fysiske og kemiske egenskaber vil udgøre samme trussel over for det omkringliggende miljø som MTBE.
Ethanol	Ved rene ethanol spild kan opløseligheden af BTEX forøges væsentligt, samtidigt med at tilbageholdelsen ved sorption forringes. Dette bevirker, at BTEX-fanens længde forøges væsentligt. Ved spild af ethanol-holdig benzin er nettoeffekten af ethanol på udbredelsen af BTEX afhængig af de specifikke betingelser i akviferen. Effekten af tilstedeværelsen af ethanol er størst i en akvifer med ringe sorptionsegenskaber og ringe iltindhold. Små spild forventes ikke at kunne påvirke grundvandet i nogen særlig grad.
TBA	TBA er det væsentligste nedbrydningsprodukt af MTBE. Udbredelsen af TBA i grundvandszonen er i flere undersøgelser vist at være på niveau med MTBE. Stoffet er svært nedbrydeligt og mere persistent end MTBE.
Alkylat	Alkylat har lav opløselighed og tilbageholdes kraftigt ved sorption til jordens organiske kulstof. Mobiliteten af alkylat er ringe. Flygtigheden af alkylat er høj både fra en organisk fase og fra en vandig fase. Som et eksempel på en væsentlig alkylat-komponent kan det nævnes, at iso-oktan er langsomt nedbrydeligt.

Tilstedeværelsen af oxygenater synes, at kunne medføre en øget faneudbredelse enten af additivet selv (MTBE) eller af BTEX-fanen (for ethanol).

Sammenfattende synes den øgede faneudbredelse at være størst for MTBE. For MTBE vil selvstændige faner af additivet kunne forekomme, mens dette ikke er tilfældet for ethanol.

Der er tilsyneladende meget varierende erfaringer med anvendelse af forskellige teknikker til oprensning af MTBE og ethanol. Ligesom der er meget delte meninger om, hvorvidt tilstedeværelsen af additiverne fordyrer oprensningen eller ej. Da tilstedeværelsen af ethanol primært forårsager større/senere faner af BTEX, og da oprensningen af disse generelt er mindre omkostningskrævende end af faner indeholdende MTBE, må oprensningen af faner med ethanol generelt have lavere enhedspriser. Overordnet tyder alt dog på, at de totale oprensningsomkostninger primært afhænger af de konkrete forhold i hvert enkelt tilfælde.

Med hensyn til luftforurening er der lavet en række undersøgelser af ændringerne i udstødningsemissionen som følge af tilsætning af oxygenater, primært MTBE og ethanol. Overordnet synes ændringerne i emissionen af CO, kulbrinter og NO_x mere at afhænge af luft/brændstofforholdet end af tilsætningen af oxygenat. Der er dog målt særskilt emission af MTBE fra udstødningen, men dette var ved høje tilsætninger af MTBE. Det er uklart, om der foreligger tilsvarende målinger for ethanol. Undersøgelser foretaget af California Air Resources Board i 90'erne tyder på, at elektronisk styring af disse forhold samt katalysatorerne har større betydning for udstødningsemissionen end tilsætningen af oxygenat.

Modelberegninger af luftemissionen fra en nyere bilpark viser, at fordampnings-emissionen udgør størstedelen af den samlede emission. Generelt medfører tilsætning af MTBE eller ethanol en reduktion i den samlede emission af benzen og 1,3 – butadien, men en stigning i emissionen af henholdsvis formaldehyd eller acetaldehyd. Det er vurderet, at tilsætning af MTBE eller ethanol vil forøge den direkte emission af aldehyder til atmosfæren, idet dog hovedparten af de transportrelaterede aldehyder dannes i atmosfæren ud fra alle typer brændstof-komponenter. Californiens EPA har ved hjælp af deres bilemissionsmodel beregnet, at en udskiftning af MTBE med ethanol (samme iltprocent) vil reducere CO- og formaldehyd-emissionen med 3 – 6 % og øge acetaldehyd emissionen med 4 %, mens de øvrige emissioner forbliver stort set uændrede.

Det vides, at fordampningsemissionen stiger med tilsætning af ethanol (fordi blandingsdamptrykket stiger) og falder med tilsætning af MTBE. På baggrund af modelberegninger af den resulterende luftforurening som følge af emissionerne er det dog konkluderet, at selvom VOC-emissionen stiger med tilsætning af ethanol, stiger ozondannelsen ikke p.g.a. det større iltindhold og den større reaktivitet.

Graboski (2003) sammenfatter miljømæssige fordele og ulemper ved øget anvendelse af forskellige benzinfraktioner og additiver som følger:

Tabel 6.2. Miljømæssige fordele (negative tal) og ulemper (positive tal) ved en forøget anvendelse af forskellige benzinfraktioner og additiver, Graboski (2003)

	Luftforurening							Vand- forure- ning	Human- og økotox	I alt
	CO	Ozon	PM*	NO _x	Ben- zen	PAH	Alde- hyder			
Iso- merat	-1	-1	0	0	-1	-1	0	0	0	-4
Alkylat	0	0	0	0	-1	-1	0	0	0	-2
Refor- mat	+1	+1	+1	-1	+2	+2	0	+1	0	7
Etha- nol	-2	-2	-2	+1	-1	-2	+1	0	0	-7
MTBE	-2	-2	-2	0	-1	-2	+1	+2	0	-6

* PM = partikler (Particulate Matter)

I det følgende er de enkelte landes vurderinger søgt sammenfattet.

I USA ser man en stigende overgang fra MTBE til ethanol, især i områder med anvendelse af ”reformulated gasoline”, RFG, d.v.s. benzin med tilsat oxygenat jvf. amerikansk luftforureningslovgivning. Dette sker på trods af, at det amerikanske krav til damptryk for RFG, både føderalt og i Californien er væsentligt lavere end det europæiske damptryksskrav (44 til 48 kPa afhængigt af årstiden mod 60 kPa i Europa). RFG udgjorde i 1998 ca. 41 % af den samlede benzinproduktion i USA som helhed og ca. 88 % af benzinproduktionen på de californiske raffinaderier; andelen må forventes at være steget siden. Heraf udgjorde produktionen af ”premium grade” (svarende til 98 oktan) ca. 21 %. Denne omstilling er mulig, fordi man over tid har gjort de nødvendige ændringer i produktionen på raffinaderierne, således at man kan fremstille en basisbenzin med et tilstrækkeligt lavt damptryk, til at tilsætningen af ethanol kan foretages, uden at damptryksskravet overskrides.

Som baggrund for det er der både fra staternes og den føderale regerings energi-kontorers side tidligt i forløbet foretaget omfattende analyser af de nødvendige omlægninger af produktion, distribution og import. Alle disse analyser peger på, at omlægning er mulig, men at forsyningsproblemer (og deraf følgende prisstigninger) kan forekomme, indtil olie- og additiv-industrien har omstillet sig.

P.g.a. af det californiske markeds størrelse sammenholdt med deres behov for også at importere basisbenzin eller blandingskomponenterne dertil er også raffinaderiindustrien i Canada og Sydamerika under omstilling, idet de er storleverandører til dette marked.

Samtidigt vokser den nationale produktion af ethanol i USA, baseret primært på majs, meget stærkt med henblik på at tilfredsstille den nationale efterspørgsel. I USA synes overgangen fra MTBE til ethanol både at være drevet af miljøhensyn og ønsket om selvforsyning.

I Sverige har man traditionelt kun anvendt MTBE i mindre omfang. Der er en stigende interesse for ethanol, primært ud fra dets egenskab som fornyelig brændsel. Ethanol-benzin med et indhold af 85 % ethanol samt benzin med 5 % ethanol er til salg i stigende omfang i Sverige, og alle de store benzinselskaber markedsfører det. Ethanolproduktion ud fra især vinterhvede er i stigning i Sverige.

I Tyskland har Umweltbundesamt i 2003 vurderet MTBE som værende det bedste additiv, idet man dog understreger, at det må være en midlertidig løsning, og at andre muligheder bør findes. Ethanolproduktionen i Tyskland er stigende med flere anlæg under etablering.

I Sydeuropa anvendes primært ETBE baseret på ethanol. Der foreligger ikke i den engelsksprogede litteratur særligt mange oplysninger fra disse lande om undersøgelser af luftemission eller grundvandsforurening med relation til ETBE.

I Danmark har Miljøstyrelsen i en vurdering fra 2001 om renere biler bl.a. angivet, at en tilsætning af 5 % bio-ethanol til benzin, vil reducere det samlede udslip af CO₂ med en halv til en hel procent.

Bilindustrien (i form af Alliance of Automobile Manufacturers) udtrykker sig ikke om MTBE, men nævner, at ethanol ikke giver problemer (det angives, at ethanol øger forbrændingseffektiviteten). På grund af behovet for at øge antallet af kørte kilometer per liter (reduktion af CO₂) har bilindustrien bl.a. udtrykt ønske om, at destillationsindexet sænkes til 1200. Dette har fået amerikanske myndigheder til at udtrykke bekymring for muligheden for at fremstille benzin til iblanding af ethanol, som kan overholde denne specifikation.

Til slut vil de tekniske, forsyningsmæssige og økonomiske forhold blive søgt sammenfattet.

Der er forskellige tekniske problemer knyttet til opbevaring og distribution af ethanol. Ud fra den kendsgerning, at ethanol allerede anvendes til iblanding i benzin i store dele af verden, vurderes dette at være et begrænset problem, som alene kan have en mindre økonomisk konsekvens i en omstillingsperiode.

Den europæiske grænseværdi for det maksimale indhold af ethanol i benzin er blandt andet fastsat af hensyn til den potentielle påvirkning af plastmaterialer i

bilernes brændstofsyste­mer. Der produceres i dag biler med henblik på kørsel med næsten ren ethanol, på blandinger med ethanol og med mulighed for skift mellem benzin med og uden ethanol, hvorfor det skønnes, at sådanne problemer må være løst af bilindustrien.

Der er ingen produktion af MTBE i Danmark. Med den stigende overgang fra MTBE til ethanol i USA, må det forventes, at der er en rigelig (og derfor formentlig billig) tilgang til MTBE på markedet. Den del af MTBE-produktionen, der er baseret på iso-butylen, er dog af den amerikanske føderale energi-administration vurderet til at kunne omlægge produktionen til alkylat eller iso-oktan, hvorfor det må forventes at ske med tiden i takt med den stigende efterspørgsel efter alkylat.

Produktionen af ethanol er begrænset i Danmark. Der er dog blandt andet igangsat et større EU-støttet projekt, hvor der laves forsøg med produktion af ethanol baseret på blandt andet halm og gylle. Den europæiske ethanolproduktion anvendes traditionelt hovedsageligt i spiritusfremstillingen, men en stigning i produktionen med henblik på brændstofproduktion er på vej, bl.a. fremmet af EUs direktiv om øget anvendelse af biobrændsler. På kort sigt vil ethanol til tilsætning i benzin således (ligesom MTBE) skulle importeres, og en europæisk eksportør vil måske være vanskelig at finde. EU-kommissionen har i et såkaldt "White Paper" og en "Campaign for take off" udformet mål og aktivitetsplaner for en 20-dobling af de flydende biobrændstoffer i år 2010. Målet er 18 millioner ton olie-ækvivalenter. Udover ethanol omfatter planen en mindre del vegetabiliske estere som f.eks. rapsmetylester, RME, som kan bruges som bio-diesel.

Hovedproblemstillingen synes (udover tilgængeligheden af ethanol) her at være, at der ikke sker en produktion af alkylat i Danmark, idet der ikke her i landet er anlæg til katalytisk krakning (i modsætning til de øvrige nordiske og europæiske lande), hvorfor alkylat således også skal importeres, såfremt der ikke foretages investering i den nødvendige produktionskapacitet. Det er ikke umiddelbart muligt at vurdere tidsrammer og omkostninger for de europæiske raffinaderier (herunder de danske) med hensyn til en tilsvarende omstilling, som de amerikanske raffinaderier har gennemgået med henblik på at fremstille basisbenzin med et endog meget lavt damptryk (p.g.a. de amerikanske krav til et resulterende damptryk, som er lavere end det europæiske, se tidligere). Det skønnes dog, at en ændring eller øget import af alkylat under alle omstændigheder vil være resultatet af de krav, der er implementeret pr. 1. januar 2005.

Alle studier af omkostningerne ved en erstatning af MTBE med ethanol peger på, at dette vil medføre en merpris på benzinen. Denne merpris vurderes alle steder til at være størst i starten, men vil på længere sigt (efter 3 år) være faldet betragteligt. Udfra de foreliggende oplysninger i 2004 vurderes den procentuelle forøgelse af prisen på dansk benzin ved en evt. omlægning at være ca. 1,5 % i starten faldende til under ½ % på længere sigt.

Fernandez & Keller (2000) har udført en cost-benefit analyse mellem anvendelse af 3 alternative brændstoftyper i Californien: en CaRFG2 med MTBE, en CaRFG2 med ethanol og CaRFG2 uden oxygenater. I analysen indgik udover omkostninger til produktionen og import af benzinkomponenterne (inkl. raffinaderi-investeringer), omkostninger til rensning af forurenet grundvand samt omkostninger relateret til helbredsskader p.g.a. luftforurening samt skader på økosystemer.

Konklusionen var, at den oxygenatfri benzin ville give en netto fordel på 0 til 1,2 milliarder US\$, mens ethanol-benzinen ville give en netto omkostning på 0,5 til 1,8 milliarder US\$ og MTBE alternativet en netto omkostning på 0,9 til 2,7 milliarder US\$.

Udover det ovenfor anførte henvises der til diverse informationer i kapitel 5 angående pris på etablering af alkyleringskapacitet, pris på blandingsbenzin til ethanol i Californien samt generel pris på oktanøgning.

Med udgangspunkt i de beregninger, der er foretaget i flere sammenhænge i USA vedrørende mulighederne for at producere en benzin uden MTBE, der opfylder kravene til henholdsvis californisk og føderal RFG-benzin, synes det klart, at 92- og 95-oktan benzin kan produceres, således at de opfylder de nye EU-krav, enten uden oxygenat eller ved tilsætning af 5 % ethanol, såfremt man har adgang til enten produktion eller køb af alkylat. Det er straks mindre klart, om 98-oktan benzin kan produceres uden MTBE, idet alle publicerede regnestykker vedrørende substitution af MTBE med ethanol eller oxygenatfri benzin er foretaget på en blanding af de 3 benzintyper. En af de årsager, der herhjemme nævnes, til at ethanol ikke kan erstatte MTBE i 98-oktan benzin, er det resulterende høje damptryk.

Dette synes ikke at være et problem i USA, idet de amerikanske RFG-benziner i forvejen har væsentligt lavere damptryk end de europæiske nye krav. Dette er formentlig muliggjort p.g.a. den allerede høje andel af alkylat i disse benzintyper. Der er ingen steder i den amerikanske litteratur nævnt, at en fjernelse af MTBE ville føre til, at "premium grade" benzin ikke længere kunne fremstilles ("premium grade" er den amerikanske benzintype med højest oktantal svarende til dansk 98-oktan, idet oktantallet ligger omkring 97 både i RFG og konventionel benzin). Det synes således at være muligt at producere også 98-oktan benzin uden MTBE, såfremt basisbenzinen har et højt alkylatindhold. En mere præcis vurdering heraf vil kræve f.eks. en beregning ved hjælp af den californiske raffinaderi model ARMS, hvilket ikke har været muligt inden for dette studie.

Sammenfattende vil en anvendelse af MTBE som benzinadditiv medføre en øget diffus belastning af grund- og overfladevandsressourcer, en øgning af punktkildebelastningen med MTBE og dermed af oprensningsomkostningerne (opgraderingen af større tankanlæg vil reducere den samlede punktkildebelastning, men ikke fjerne den helt), samt en mindre øgning af luftforureningen med formaldehyd. En anvendelse af ethanol som additiv vil medføre en mindre øgning af punktkildebelastningen af grundvandet med benzin (p.g.a. øgningen af faneomfanget i nogle tilfælde) og en mindre øgning af luftforureningen med acetaldehyd. Endvidere vil anvendelsen af ethanol give en mindre reduktion af anvendelsen af ikke-fornyelige ressourcer og give en begrænset reduktion af den samlede CO₂-emission. Miljø-økonomiske vurderinger tyder på, at den samlede samfundsøkonomiske omkostning er større ved anvendelse af MTBE end ved anvendelse af ethanol. For de øvrige additiver foreligger der ikke tilstrækkelig information til at tilsvarende vurderinger kan foretages.

Produktion af benzin med højt oktantal uden MTBE og med tilsætning af ethanol vil i Danmark kræve, at der enten investeres i anlæg til katalytisk krakning m.m., eller at de nødvendige blandingskomponenter importeres. Det må forventes, at en sådan omlægning vil øge benzinpriserne med ½ til 1½ %, hvor prisstigningen vil være størst i omlægningsfasen. Det er ikke på det foreliggende

grundlag muligt at udtale sig om længden af den nødvendige omstillingsperiode hertil.

7 Referencer

- Ahmed, F.E. (2001): Toxicology and human health effects following exposure to oxygenated or reformulated gasoline. Review. Toxicology Letters, Vol.123, pp. 89-113.
- Air Resources Board, ARB (1995): Emissions from Vehicles Using Low-Oxygenate Gasoline Blends, Research Notes, No. 95-28, California Environmental Protection Agency.
- Alliance of Automobile Manufacturers (2004): Cleaner fuels make cleaner cars, <http://www.autoalliance.org>
- Alliance of Automobile Manufacturers (2004): What really affects fuel economy? The Facts on Consumers and Fuel Economy.
- American Petroleum Institute (2001): U.S. Refining Industry: A System stretched to the Limit, <http://api-ep.api.org>
- Barker, J. (1995): MTBE: A Gasoline Additive Caught in an Environmental Debate.
- Baumann, B. (1999): With the Possible Phase Out of MTBE, What Do We Know About Ethanol? LUSTLine Bulletin 32.
- Berg, C. (2001): World Ethanol Production 2001. Review from World Ethanol markets, Analysis and Outlook
- Berndt, A. & Mundell, J.A. (2001): Investigation and Remediation of a Three –Dimensional MTBE Plume in Groundwater. Presentation from the Annual International Conference on Soil, Sediments and Water 2001, University of Massachusetts.
- Björsell, M. (2004): Naturvårdsverket, Sverige. Personlig kommunikation.
- Browaeys, J. (2004): Personlig kommunikation.
- Buscheck, T.E., O'Reilly, K.T., Koschal, G. & O'Regan, G. (2001): Ethanol in Groundwater at a Pacific Northwest Terminal. In Proceedings of the Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water Conference. National Ground Water Association / API. Houston, T.X.– November 14 –16, pp. 55-66.
- California Energy Commission (2004): Quarterly Report Concerning MTBE Use in California Gasoline, October 1 through December 31 2003. P300-03-00144. February 2004.
- California EPA (1999): Air Quality Impacts of the Use of Ethanol in California Reformulated Gasoline. Final Report to the California Environmental Policy Council. Health and Environmental Assessment of the Use of Ethanol as a Fuel Oxygenate. Volume 3. UCRL-AR-135949.
- Caprino, L. & Togna, G.I. (1997): Potential health Effects of Gasoline and Its Constituents: A Review of Current Literature (1990 – 1997) on Toxicological Data. Environmental Health perspectives, Vol. 106, pp. 115-125.

- Clark, J.J.J. (2003): Tert-Butyl Alcohol: Chemical Properties, Production and Use, Fate and Transport, Toxicology, and Detection in Groundwater and Regulatory Standards. In Oxygenates in Gasoline Environmental Aspects. Edited by Diaz A.F and Drogos D.L. ACS Symposium Series 799. American Chemical Society, Washington DC.

- Crowley J.P.E. & Tulloch C. (2000). Evaluation of MTBE occurrence at fuel leak sites with operating USTs. Presentation at Groundwater Resources Association 12 – 13 July 2000. Santa Clara Valley water district.
- Dakhel, N., Pasteris, G., Werner, D. & Höhener, P. (2003): Small-Volume Releases of Gasoline in the Vadose Zone: Impact of the Additives MTBE and Ethanol on Groundwater Quality. *Environmental Science & Technology*, vol. 37, pp. 2127 – 2133.
- Davidson & Creek, 1999 Survey of current UST management and operation practices. The California MTBE Research Partnership Report NWRI-99-04.
- Davidson, J.M. (2001): Key Environmental Cleanup Considerations for ethanol and Alkylates. Presentation. Alpine Environmental , Inc. Fort Collins, Co.
- Davidson, J.M. (2001): Key Environmental Considerations for Ethanol and Alkylates, Workshop on Ethanol & Alkylates in Fuels, April 10, 2001.
- Dee, R.A., Stocking, A., Flores, A. & Kavanaugh, M. C. (2002): Overview of Methyl tert-Butyl Ether Remediation and Treatment Strategies. In *Oxygenates in Gasoline Environmental Aspects*. Edited by Diaz A.F and Drogos D.L. ACS Symposium Series 799. American Chemical Society, Washington DC.
- DOE (2004): International Energy Data, <http://www.eia.doe.gov>
- Downstream Alternatives, Inc. (1999): The Use of Ethanol in California Clean Burning Gasoline. Ethanol Supply/Demand and Logistics. Report for The Renewable Fuels Association.
- Drogos, D.L. & Diaz, A.F. (2002): Physical Properties of Fuel Oxygenates and Additives. Appendix A. in *Oxygenates in Gasoline Environmental Aspects*. ACS Symposium Series 799. American Chemical Society, Washington DC.
- Duncan Seddone & Associates PTY Ltd. (2000): Octane Enhancing Petrol Additives/Products. Literature review and analysis. Report for Environment Australia. Victoria, Australia.
- Ellis, P. (2000): A Circle Vicious. What Do We Know About the Other Oxygenates? LUSTLine Bulletin 37.
- Energy Information Administration (2002): Impact of Renewable Fuels Standard/MTBE provisions of S. 1766, Department of Energy, EIA, SR/OIAF/2002-06.
- Energy Security Analysis (2003): Implications of a Connecticut and New York MTBE Ban. Prepared for The National Taxpayers Union Foundation.
- Environment Australia (2000): Octane Enhancing Petrol Additive Products. Literature Review and Analysis, Duncan Seddon & Associates PTY LTD, Victoria.
- Environment Canada (2004): Clean Air and Vehicles, Engines and Fuels.
- Environment Canada (2004): Taking Action on Vehicles, Engines and Fuels to Clean the Air and Protect Human Health.
- Environment Canada (2004): Transportation
- Environment Canada (2004): Vehicles and Fuels
- Environmental Literacy Council (2004): MTBE, <http://www.enviroliteracy.org>
- EU (1998): Information om Europa-Parlamentets og Rådets direktiv 98/70/EF af 13. oktober 1998 om kvaliteten af benzin og dieselolie og som ændret ved Rådets direktiv 93/12/EØF (De Europæiske Fællesskabers Tidende L350 af 28.12.1998). Vigtige juridiske meddelelser. <http://europa.eu.int/scadplus/da.htm>
- EU kommissionen (2000): Gennemgang af Auto-Oil II-programmet. meddelelse fra Kommissionen. KOM(2000) 626.

- EU kommissionen (2001): Anbefaling fra den Europæiske Kommission af 07.11.2001 vedr. risikovurdering og risikobegrænsningsstrategier for stofferne: acrylaldehyd, dimehtylsulfat, nonylphenol, og tert-butylmethylether.
- EU kommissionen (2003a): Direktiv om fremme af anvendelsen af biobrændstoffer og andre fornyelige brændstoffer til transport. Europa-parlamentets og Rådets direktiv af 8. maj 2003.
- EU kommissionen (2003b): Quality of petrol and diesel fuels, SCADPlus, <http://www.europa.eu.int/scadplus/leg/en/evb/128077.htm>
- EU kommissionen (2004): Transport and CO₂, SCADPlus, <http://www.europa.eu.int/scadplus/leg/en/evb/128049.htm>
- European Chemicals Bureau (2002): Risk Assessment Report; tert-butyl methyl ether, 3rd Priority List, Volume 19, 2002.
- European Fuel Oxygenate Association (2002): MTBE Resource Guide. Revised version no.2, October 2002.
- Fernandez, L. & Keller, A.A. (2000): Cost-benefit analysis of methyl tert-butyl ether and alternative gasoline formulations, Environmental Science & Policy, vol. 3, pp. 173-188.
- Franklin, P.M., Koshland, C.P., Lucas, D. & Sawyer, R.F. (2000): Clearing the Air: Using Scientific Information to Regulate Reformulated Fuels. Environmental Science & Technology, vol. 34, no. 18, pp. 3857-3863.
- Freedonia (2002): Gasoline & Other Fuel Additives, Study # 1538.
- Gebhardt, K.H. (2002): Neues aus der Tankstellensanierung, MTBE Problematik und Lösungssätze. Vortrag auf dem Symposium Boden und Altlasten, März 2002. Deutsche Shell AG Düsseldorf.
- Graboski, M.S. (2003): An Analysis of Alternatives for Unleaded Petrol Additives for South Africa.
- Happel, A.M.; Beckenbach, E.H. & Halden, R.U. (1998): An Evaluation of MTBE Impacts to California Groundwater Resources, Lawrence Livermore National Laboratory of California State Water Resources Control Board. UCRL-AR-130897.
- Health Effects Institute (1996): The Potential Health effects of Oxygenates Added to Gasoline. A Review of the Current Literature. <http://www.healtheffects.org/Pubs/oxysum.htm>
- Hoffman, J. (2001): Ethanol and MTBE Continue to Battle, Chemical Market Reporter, March 26, 2001, [http:// www.findarticles.com](http://www.findarticles.com)
- Homepage of Energy Information Administration: MTBE, Oxygenates, and Motor Gasoline. <http://eia.doe.gov/emeu/steo/pub/special/mtbe.html>
- Hubbard, C.E., Barker, J.F., O'Hannesin, S.F., Vandegriendt, M. & Gellham R.W. (1994): Transport and fate of dissolved methanol, methyl-tertiary butyl ether, and mono-aromatic hydrocarbons in a shallow sand aquifer. American Petroleum Institute, Washington, DC.
- Infopower (2003): Bioetanol Galicia Plant. Infopower no. 51, <http://www.infopower.es>
- Johnson, R.; Pankow, J.; Bender, D.; Price, C. & Zogorski, J. (2000): MTBE – To What Extent Will Past Releases Contaminate Community Water Supply Wells? Environmental, Science & Technology, May 1, 2000.
- KOMEX (2002): MTBE Contamination: How Much Will it Cost to Cleanup?
- Lahvis, M. A. & Rehmann L.C. (2000): Simulation of Transport of Methyl Tert-Butyl Ether (MTBE) to Groundwater from Small-Volume Releases of Gasoline in the Vadose Zone. American Petroleum Institute API Soil & Groundwater Research Bulletin No. 10

- Lahvis, M. A. (2003): Evaluation of Small-Volume Releases of Ethanol Blended Gasoline at UST Sites. American Petroleum Institute Soil and Groundwater Research Bulletin, No. 10 American Petroleum Institute, Washington D.C. 8 p.
- Lahvis, M.A.(2003): Evaluation of Small-Manufacturers of Emission Controls Association (2003): Motor Vehicle Emission Control: Past, Present, and Future. MECA Clean Air Facts.
- Linder, S.C. (2000): Tertiary Butyl Alcohol (TBA). MTBE may not be the only gasoline oxygenate you should be worrying about. LUSTLine Bulletin, No. 34. American Petroleum Institute, Washington D.C. 3 p.
- Lindstedt, J. (1999): Utveckling av drivmeddelsalkoholer, Kretslopp/Bioenergi, no. 5.
- Manufacturers of Emission Controls Association (2003): Motor Vehicle Emissions and Air Quality in the US. MECA Clean Air Facts.
- Manufacturers of Emission Controls Association (2003): The Catalytic Converter: technology for Clean Air. MECA Clean Air Facts.
- Manufacturers of Emission Controls Association (2003): Tier 2/LEV II Emission Control Technologies for Light-Duty Gasoline Vehicles.
- Marchetti, A. A., Daniels, J.I. & Layton D.W. (1999): Environmental Transport and Fate of Fuel Hydrocarbon Alkylates. In Volume 4: Potential Ground and Surface Water Impact. UCRL-AR 135949 Vol. 4 Ch. 6. University of California, Livermore, CA 94550.
- McDowell C.J.and Powers S.E (2003). Mechanisms Affecting the Infiltration and Distribution of Ethanol-Blended Gasoline in the Vadose Zone. Environmental Science and Technology, 37, 1803 – 1810.
- McGarry, F.J. & Dee, P.E. (2002): Prevalence of Oxygenates in Fuel and at LUST Sites, State by State. Presentation at ASTSWMO 2002 State Symposium on Fuel Oxygenates.
- Miljø- og Energiministeriet (2003): Bekendtgørelse nr. 884 af 03/11/2003 om kvaliteten af benzin, dieselolie og gasolie til brug i motorkøretøjer m.v.
- Miljø- og Energiministeriet (2001): Bekendtgørelse nr. 555 af 9. juni 2001 om forebyggelse af jord- og grundvandsforurening fra benzin- og dieselsalgsanlæg
- Miljø- og Energiministeriet (2000): Miljø- og energiministerens besvarelse af spørgsmål nr. 700 – 709 (alm. del – bilag 1582) stillet af Folketingets Miljø- og Planlægningsudvalg, den 25. august 2000. J.nr. M. 2034 – 0239.
- Miljø- og Energiministeriet (1998): Miljø- og energiministerens besvarelse af spørgsmål nr. 1 (alm. del – bilag 29) stillet af Folketingets Miljø- og Planlægningsudvalg, den 15. juni 1998. J.nr. M 4034 – 0146.
- Miljøstyrelsen (2004): Undersøgelsesprogram for grundvandsforurening ved benzinstationer, under færdiggørelse.
- Miljøstyrelsen (2001): Opdatering af rapporten ”Afværgeteknikker for MTBE forurennet grundvand” Miljøprojekt nr. 614, Teknologiudviklingsprojekt for jord- og grundvandsforurening, Miljøstyrelsen , Miljø- og Energiministeriet.
- Miljøstyrelsen (1999): Afværgeteknikker for MTBE forurennet grundvand Miljøprojekt nr. 483, Teknologiudviklingsprojekt for jord- og grundvandsforurening, Miljøstyrelsen , Miljø- og Energiministeriet.
- Miljøstyrelsen (1998): Handlingsplan for MTBE.
- Ministry of the Environment Finland, MEF (2001a): Risk Assessment of Tert-butyl methyl ether, EINECS-No.: 216-653-1, carried out in accordance with Council Regulation (EEC) 793/93 on the evaluation and control of the risk of existing substances.

- Molson, J.W., Barker, J.F. & Frind, E.O. (2002): modeling the impact of ethanol on the persistence of benzene in gasoline-contaminated groundwater. *Water Resources Research*, vol. 38 no. 1 1003.
- National Corn Growers Association, NCGA (2003): Ethanol, America's Clean Renewable Fuel, <http://www.ncga.com>
- NESCAUM (1999a): Air Quality, Fuel Supply and Cost Impacts of MTBE and its Alternatives. Northeast States for Coordinated Air Use Management.
- NESCAUM (1999b): An Assessment of Options for Reducing MTBE in Reformulated Gasoline. Northeast States for Coordinated Air Use Management.
- New England Interstate Water Pollution Control Commission (2003): Summary Report on a Survey of State Experiences with MTBE and other oxygenate Contamination at LUST Sites. (NEIWPC). Massachusetts.
- Oliebranchens Fællesrepræsentation (2003): Redegørelse til Miljøstyrelsen for muligheder for at producere benzin fra 2005 med og uden MTBE.
- Oxy-Fuel News (2003): Fuel Ethanol Terminal Market Price, www.worldfuels.com.
- Piel, W.J. (2000): Environmental Impacts for RFG without MTBE or Oxygenates, TEIR Associates, Inc.
- Potter, F.L. & Argyropoulos, P.N. (2001): ETBE and Ethanol as Fuel Quality Tools, presented at Hart World Fuel Conference, Rio de Janeiro, Brazil, August 21, 2001.
- Powers, S. & Rice, D. (2000): The Subsurface Fate of Ethanol. A Look at the Emerging Oxygenate Alternative to MTBE. LUSTLine Bulletin 36.
- Powers, S.E., Hunt, C.S., Heermann, S.E., Corseuil, H.X., Rice, D. & Alvarez, P.J.J. (2001b): The Transport and Fate of Ethanol and BTEX in Groundwater Contaminated by Gasohol. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 31(1): 79-123.
- Powers, S.E., Rice, D., Dooher, B. & Alvarez, P.J.J. (2001a): Will Ethanol-Blended Gasoline Affect Groundwater Quality? *Environmental Science & Technology*, vol. 24 – 30.
- Renewable Energy for Europe (2001): 176,000 t/y of bio-ethanol production for ETBE in Spain, <http://europa.eu.int/comm/energy/en/renewable>
- Rice, D. & Cannon, G., eds. (1999): Health and Environmental Assessment of the Use of Ethanol as a Fuel Oxygenate. Report to the California Environmental Policy Council in Response to executive Order D-5-99, Volume 1, Executive Summary, Lawrence Livermore National Laboratory, University of California, UCRL-AR-135949, Vol.1.
- Riuz-Aguilar, G.M.L., O'Reilly, K.T. & Alvarez, P.J.J. (2003): A comparison of benzene and toluene plume lengths for sites contaminated with regular vs. ethanol-amended gasoline. *Ground Water Monitoring & Remediation*, vol. 23, no. 1, pp. 48-53.
- Schmidt, T.C., Schirmer, M., Wiess, H. & Haderlein, S.B. (2004): Microbial degradation of methyl tert-butyl ether and tert-butyl alcohol in the subsurface. *Journal of Contaminant Hydrology*. In press.
- Schmidt, T.S., Morgenroth, E., Schirmer, M., Effenberger, M. & Haderlein, S.B. (2000): Use and Occurrence of Fuel Oxygenates in Europe.
- Schremp, G. (2003): California's Phaseout of MTBE – Background and Current Status. California Energy Commission, UC TSR & TP Advisory Committee Spring Meeting, March 2003.
- Schremp, G. (2001): California Issues – Expanded Use of Ethanol and Alkylates. LLNL Workshop, Oakland, California, April 10 – 11, 2001.
- Schremp, G. (1999): Staff Findings: Timetable for Phaseout of MTBE from California's Gasoline Supply, California Energy Commission, June 18, 1999.

- Shell Oil (2000): RU 2000 Regular Unleaded Gasoline Automotive, <http://hazard.com>
- Shih, T, Rong, Y., Harmon, T. & Suffet M. (2004): Evaluation of the Impact of Fuel Hydrocarbons and Oxygenates on Groundwater Resources. Environmental Science & Technology, vol. 38 pp. 42-48.
- Simeroth, D. (2001): Implementation of California Phase 3 Reformulated Gasoline. Workshop on Ethanol & Alkylates in Fuels, April 10, 2001.
- Smith et al. 2002
- Specialty Equipment Market Association, SEMA (1995/2004): Facts About Cleaner-burning Gasoline, <http://www.sema.org>
- State Water Resources Control Board, SWRCB (1999): Report of the State Water Resources Control Board's advisory panel on the leak History of new and upgraded UST systems.
http://www.swrcb.ca.gov/cwphome/ust/leak_prevention/advisory_panel/reports/advisory.pdf
- Statens Naturvårdsverk (2004): 95 oktanig bensin med tillsats av etanol.
- Stephenson J. (2001): Environmental protection. MTBE Contamination from underground Storage tanks. Testimony before the subcommittee on environment and hazardous materials, committee on energy and commerce, House of Representatives. GAO-02-753T.
- Stephenson, J. (2002): MTBE Contamination From Underground Storage Tanks, testimony before the Subcommittee on Environment and Hazardous Materials, Committee on Energy and Commerce, House of Representatives, United States General Accounting Office.
- Sur, Brackermann & Pahlke (2003): Umweltrelevanz des Stoffes Methyltertiärbutylether (MTBE) unter besonderer Berücksichtigung des Gewässerschutzes, Umweltbindesamt, Berlin.
- Svensk författningssamling (2001): Lag om motorfordons avgasrening och motorbränslen; utfärdad den 6. december 2001. SFS 2001:1080.
- Swedish Petroleum Institute (2004): Världens råoljereserver, <http://www.spi.org>
- Swedish Petroleum Institute (2004): 95 oktanig bensin med tillsats av etanol, <http://www.spi.org>
- Swedish Petroleum Institute (2004): Alkylatbensin, <http://www.spi.org>
- Swedish Petroleum Institute (2004): Bensin, <http://www.spi.org>
- Swedish Petroleum Institute (2004): Egenskapskrav för miljöklassad bensin, <http://www.spi.org>
- Swedish Petroleum Institute (2004): Energiinnehåll, densitet och koldioxidemission, <http://www.spi.org>
- Swedish Petroleum Institute (2004): Leveransvolym, <http://www.spi.org>
- Swedish Petroleum Institute (2004): Nordiska raffinaderiindustrin, <http://www.spi.org>
- Swedish Petroleum Institute (2004): Råoljeexport, <http://www.spi.org>
- Swedish Petroleum Institute (2004): Råoljeprisutveckling, <http://www.spi.org>
- Swedish Petroleum Institute (2004): Råoljeproduktion, <http://www.spi.org>
- Sønderjysk Landboforening (2003): Gylle & Halm som erhvervsudviklingsprodukt.
- Tamm, E. (2004): Personlig kommunikation, Swedish Petroleum Institute.
- T.W. Brown Oil Co., Inc. (2004): Material Safety Data Sheet for Gasoline, <http://www.brownoil.com/msdsgasoline.htm>
- The Blue Ribbon Panel on Oxygenates in Gasoline

- Tulloch C.A., Crowley J.P.E., Hemmeter T. (2000) An evaluation of MTBE occurrence at fuel leak sites with operation gasoline USTS. Report. Santa Clara Valley Water District.
- Ulrich G. (1999). Fate and transport of Ethanol-blended Gasoline in the Environment. A literature review and transport modeling. Submitted by Governors' Ethanol Coalition, P.O. Box 95085 Lincoln, Nebraska 68509.
- US DOE, Energy Information Administration (2002): Impact of Renewable Fuels Standard/MTBE Provisions of S. 1766, SR/OIAF/2002-06.
- US DOE, Energy Information Administration (2003): Environmental Issues and World Energy Use, International Energy Outlook.
- US DOE, Energy Information Administration (2004): Explanatory Notes, Appendix B, Petroleum Supply Monthly.
- US DOE, Energy Information Administration (2004): Monthly Oxygenate Telephone Report, EIA-819M, Petroleum Supply Monthly.
- US DOE, Energy Information Administration (2004): Types of Gasoline Available in the United States.
- US DOE, Energy Information Administration (2004): World Survey of Recent Selected petroleum Product Prices (Including Taxes)
- US DOE, Energy Information Administration, Office of Oil and Gas (2003): Preparations for Meeting New York and Connecticut MTBE Bans.
- US EPA (2000): Summary of Workshop on Biodegradation of MTBE Workshop Sponsored by the U.S. Environmental Protection Agency and American Petroleum Institute. EPA/625/R-01/001A.
- US EPA, Air and Radiation, Office of Transport and Air Quality (2000): Control of MTBE in Gasoline.
- US General Accounting Office (2001): Environmental Protection. Improved inspections and enforcement would better ensure the safety of underground storage tanks. Unites States General Accounting Office (GAO-01-464) Report to Congressional Requesters.
- Vainiotalo, S.; Peltonen, Y.; Ruonakangas, A. & Pfäffli, P. (1999): Customer Exposure to MTBE, TAME, C₆ Alkyl Methyl Ethers, and Benzene during Gasoline Refueling, Environmental Health Perspectives, Vol. 107, no. 2, <http://ehp.niehs.nih.gov>
- White, H. (2002). The Eleven Myths about MTBE, Wander Lust, LUSTLine Bulletin 42, October 2002.
- Whitten, G. (1999?): Air Quality Impacts of Ethanol in California Gasoline, <http://ethanolrfa.org>
- WHO (1998): Environmental Health Criteria 206, Methyl Tertiary-Butyl Ether.
- Young, T.M. (2002) Underground Storage Tank System Field-Based Research Project Report. State Water Resources Control Board. www.swrcb.ca.gov/cwphome/ust/leak_prevention/fbr/docs/FBR_Final_Report.pdf
- Östermark, U. (1996): Alkylate Petrol, Environmental Aspects of Volatile Hydrocarbon Emissions, PhD dissertation from Chalmers University, School of Chemical Engineering
- Franklin, P.M., Koshland, C.P., Lucas, D. & Sawyer, R.F. (2000), Env. Science % Technology, Vol. 34, No. 18, pp. 3857 – 3863.
-

BILAG

Fysiske og kemiske data

Generelle data

	CAS no.	Formel	Strukturformel	Molvægt (g/mol)	Densitet (20 °C) (g/cm ³)	Typiske mængder i benzin (% w/w)	Research octane no. RON	Motor octane no. MON
MTBE	1634-04-4	C ₅ H ₁₂ O	CH ₃ OC(CH ₃) ₃	88,15	0,74 - 0,7578	2 - 15	117 - 119	101 - 103
ETBE	637-92-3	C ₆ H ₁₄ O	(CH ₃) ₃ COC ₂ H ₅	102,18	0,73 - 0,7404	2 - 17,4	118 - 119	101 - 103
TAME	994-05-8	C ₆ H ₁₄ O	C ₂ H ₅ C(CH ₃)OCH ₃	102,18	0,764 - 0,7703	2 - 17,25	109 - 112	95 - 99
DIPE	108-20-3	C ₆ H ₁₄ O	(CH ₃) ₂ CHOCH(CH ₃) ₂	102,18	0,71854 - 0,7491	-	110	-
Ethanol	64-17-5	C ₂ H ₆ O	CH ₃ CH ₂ OH	46,069	0,789 - 0,794	2 - 10	111-130	96 - 102
TBA	75-65-0	C ₄ H ₁₀ O	(CH ₃) ₃ COH	74,122	0,78 - 0,791	2,7 - 11,8	105 - 109	95 - 100
Iso-oktan	540-84-1	C ₈ H ₁₈	(CH ₃) ₃ CCH ₂ (CH ₃) ₂	114,23	0,692			

Mobilitet

	log K _{ow} (25 °C)	log K _{oc} (25 °C)	Opløselighed (mg/l)
MTBE	0,94-1,30	0,55 - 1,91	42.000-54.300
ETBE	1,74	0,75 - 2,2	7.650 - 26.000
TAME	1,55	1,27 - 2,2	11.500 - 20.000
DIPE	1,52 - 2,03	1,13 - 1,82	2.000 - 12.000
Ethanol	-0,32 - 0,16	-0,14 - 1,77	Blandbar
TBA	0,35	0,37 - 1,57	Blandbar
Iso-oktan	4,09	2,44	2,44 - 9,91

Afdampning og vurdering af nedbrydelighed

	<i>Damptryk (mm Hg) (25 °C)</i>	<i>Damptryk (kPa)</i>	<i>Henry's konstant (-)</i>	<i>Henry's konstant (25 °C) (atm m³/mol)</i>	<i>Nedbrydelighed</i>	<i>Blandings RVP (psi)</i>
MTBE	240 – 256	55	0,023 – 0,12	0,5 – 3*10 ⁻³	Svært nedbrydeligt – ikke nedbrydeligt	7,8 – 10
ETBE	130 - 152	28	0,11		Formentlig som MTBE	3 – 5
TAME	68,3 – 75	10	0,052		Formentlig som MTBE	2 – 5
DIPE	149,11 – 159		0,195 – 0,41		Formentlig som MTBE	0,7
Ethanol	44 – 56,5	124 *	0,00021- 0,00026	1*10 ⁻⁵	Meget let nedbrydeligt	14 – 22
TBA	40-42		0,00048 – 0,00059			9 – 15
Alkylat						
Iso-oktan	91,2	6,49		3,010	Relativt svært nedbrydeligt	

* blandings damptrykket

Kriterier

	Smags- grænse (µg/l)	Lugtgrænse i vand (µg/l)	Grundvandsk riterie (µg/l)	TOX (µg/l)	Lugtgrænse i luft (mg/m³)	Luftkriterie (mg/m³)	TOX (mg/m³)
MTBE	10-140	15,1 (20 – 40 ppb)	5	350	0,32 – 0,47 0,053 ppm ^a	0,03	0,26
ETBE	47 ^a	47 (50 ppb)			0,013 ppm ^a		
TAME	128 ^a	128 (200 ppb)			0,027 ppm ^a		
DIPE					0,1		
Ethanol	-		-	-	49 ppm ^a	-	-
TBA	-				21 ppm ^a		
Alkylat							
Iso-oktan			-			-	